

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité : **PHYSIQUE**

Par

Lény NZOGHE MENDOME

SURFACES NANOSTRUCTUREES DE NICKEL
ELECTRODEPOSE SUR DIVERS SUBSTRATS DE DEPOT :
ETUDE DE LA CROISSANCE D'INTERFACE ET DES
CARACTERISTIQUES MAGNETIQUES

Soutenu le 17/07/2007

Membres du jury

M. C. CHEVROT	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
M. J. EBOThÉ	Professeur, Université de Reims	Directeur de Thèse
M. A. FNIDIKI	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
Mme V. PIERRON-BOHNES	Directeur de Recherche CNRS IPCMS, Université Louis Pasteur de Strasbourg	Président
M. M. TROYON	Professeur, Université de Reims	Examineur



Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au Laboratoire de Microscopies et d'Etudes de Nanostructures (L.M.E.N) de l'université de Reims Champagne-Ardenne. A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ceux qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse **Jean Ebothé**. Il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. J'ai ainsi pu aborder des domaines scientifiques très variés, mais aussi rencontrer et discuter avec beaucoup de chercheurs. Sa disponibilité et son optimisme contagieux m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés. Je remercie également monsieur le professeur **Michel Troyon**, directeur du LMEN de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour tous les moyens mis à ma disposition pour mener à bien ce travail.

Le fait que Messieurs **Claude Chevrot**, **Abdeslem Fnidiki**, et madame Véronique **Pierron-bohnes** ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

Kacem Smaali, (mon frère caché) dès mon arrivée au laboratoire et jusqu'au moment de la soutenance il a été d'une très grande disponibilité et a su m'ouvrir les portes nécessaires à la bonne marche de mes travaux à travers des discussions fructueuses et enrichissantes. May god bless you !

La collaboration avec l'équipe du laboratoire de physique des matériaux de Nancy (**LPN**) et notamment avec (**Christine Bellouard**) m'a énormément apporté, tant sur le plan expérimental que théorique (pour les mesures magnétiques).

Alain Perchet qui a représenté une aide constante durant ces années de thèse. Merci encore une fois pour le nombre impressionnant d'échantillons de très bonne qualité, mais aussi pour ses gourmandises.

Michael Molinari, pour toutes les discussions fructueuses et enrichissantes, et pour la lecture attentive et critique de certaines parties du manuscrit. **Francis Deligny**, **Monique Michel** et **Laurence Wortham** pour leur gentillesse et disponibilité.

Enfin, je remercie tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au laboratoire. Par leur gentillesse, leur sympathie et leur bonne humeur ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible.

Enfin, j'ai une pensée affectueuse pour mes parents **Augustin** « monédan » mon père et **Madeleine** « ayiwa » ma mère, mes frères et soeurs, **Sosthène** (« sos the best », **Fabrice** (« bitch », **Cédric** (« hundred » champion du micro !!), **Grâce** et **Johanna** pour leur soutien constant et pour leurs efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Je souhaite dédier ce manuscrit à **Gaëlle**, ma compagne pour les journées merveilleuses passées ensemble et pour son soutien affectif indéfectible.

Sommaire

Introduction générale	1
<u>Chapitre I</u> : Généralités : croissance d'interface et magnétisme des couches minces	4
<u>Chapitre II</u> : Techniques expérimentales	34
<u>Chapitre III</u> : Transport surfacique et topographies des couches électrodéposées de nickel	59
<u>Chapitre IV</u> : Effet de la vitesse de balayage voltampérométrie cyclique sur la topographie et la morphologie des couches minces de nickel	89
<u>Chapitre V</u> : Caractérisations magnétiques des couches minces Nickel	111
Conclusion générale	148

Introduction générale

Les systèmes de faibles dimensions comme les nanostructures ou les couches minces nanostructurées présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leur taille réduite. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, comme le sont les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité.

Cependant, le rôle des imperfections de surface de matériaux sous forme de couches minces est accru à mesure que leur *épaisseur* décroît. En effet, plusieurs études montrent que les imperfections de surface affectent d'une certaine manière les propriétés magnétiques des métaux de transition. Ainsi, afin de réduire au maximum ces irrégularités de surface les couches minces nanostructurées sont élaborées principalement par des méthodes physiques telles que *l'épitanie par jet moléculaire*, *la pulvérisation cathodique* et *l'évaporation sous vide*. Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, qui demeurent toutefois souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces de nickel. En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en oeuvre, possibilité de géométries complexes pour les substrats, gamme de températures et de vitesses de synthèses souples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel. Les couches minces électrodéposées présentent des grains en surface de dimensions mésoscopiques. La caractérisation de la surface nécessite donc une méthode d'analyse très précise. De ce fait, la microscopie en champ proche s'avère être un outil intéressant à travers le microscope à effet tunnel (de son sigle anglais STM : Scanning Tunneling electron Microscopy) et le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy : AFM). Le microscope à effet tunnel est basé sur le passage d'un courant entre la pointe et l'échantillon, qui de ce fait doit être conducteur. Cet impératif d'ordre physique limite le champ de l'observation aux métaux et aux semi-conducteurs. Cette restriction est levée en microscopie de force, qui peut être pratiquée sur toutes sortes de matériaux, indépendamment de leurs propriétés électriques. De plus, la possibilité avec l'AFM d'opérer

en atmosphère contrôlée avec tout type d'échantillon a contribué au développement d'analyses des topographies de surface sur tous types de matériaux. En effet, les mesures de la rugosité sont les plus classiques bien que des applications à la métrologie des forces aient aussi été développées. Par exemple, l'étude locale des phénomènes de friction et d'adhérence à l'échelle du nanomètre a été réalisée dans des domaines non accessibles à la tribologie classique, de même que des mesures de forces d'adhésion entre récepteur et ligand ont pu être effectuées de façon précise. Grâce au microscope à force atomique, il est possible de visualiser la topographie de la surface avec une résolution qui atteint l'échelle du nanomètre (nm) et permet une analyse à la fois quantitative et qualitative des couches minces indépendamment de la nature des échantillons analysés

Ainsi, l'objectif premier de ce travail est de cerner le mode de croissance spécifique des couches minces nanostructurées de nickel élaborées par *chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique* sur les substrats d'or, de cuivre et d'ITO (oxyde d'indium étain) ainsi que le rôle de leurs corrugations de surface sur leurs propriétés magnétiques, en nous servant de l'approche de Family-Viscek. Nous nous intéresserons à l'évolution des paramètres magnétiques de base que sont le champ coercitif et l'aimantation rémanente. Un accent particulier sera porté sur l'analyse du phénomène de *renversement d'aimantation*. Notre travail a donc pour objectif d'étudier la morphologie et la topographie de surface des couches minces électrodéposées de nickel, ainsi que d'apporter des éclaircissements sur la corrélation topographie-ferromagnétisme de ces couches minces.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

○ Le **premier** établit les bases théoriques des processus électrochimiques impliqués dans l'élaboration et la croissance des couches minces de nickel. Il présente également le ferromagnétisme ainsi que quelques modèles micromagnétiques qui seront utilisés tout au long de ce travail.

○ Dans le *deuxième chapitre*, nous présenterons les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour l'élaboration des couches minces et leur caractérisation topographique, structurale et magnétique.

○ Le *troisième chapitre* fait état de l'impact de propriétés de transport sur la morphologie et la topographie de surface des couches électrodéposées par

chronoampérométrie. Dans une première partie, nous montrons que la topographie de surface dépend des conditions d'élaboration et du substrat. Puis, dans la seconde, nous utilisons l'approche de Family-Viscek pour établir le caractère fractal des couches de nickel et caractériser les modes de croissance impliqués dans leur formation.

○ Le *chapitre IV* insiste sur la particularité de la voltampérométrie cyclique. En effet, ce chapitre met en évidence l'effet de la vitesse de balayage en potentiel v , sur la topographie, la structure et la texture des couches minces de nickel.

○ Enfin, le *chapitre V* présente les propriétés magnétiques macroscopiques et locales des couches minces de nickel sur les différents substrats de dépôt ainsi que le processus de retournement de l'aimantation. Par ailleurs, l'évolution des paramètres ferromagnétiques que sont les champs coercitif et de saturation ainsi que la rémanence est analysée en fonction de l'épaisseur et de la topographie (rugosité RMS et diamètre de grains) de la couche. Le but est d'expliquer la corrélation entre la topographie de surface et les caractéristiques ferromagnétiques.

**Chapitre I: Généralités : croissance
d'interface et magnétisme des
couches minces**

I.1 Introduction	6
I.2 Morphologie et topographie de surface des couches minces	7
I.2.1. Approche quantitative de la topographie	8
A)- La rugosité.	8
B)- La longueur d'autocorrélation L_a	9
I.2.2. Croissance cristalline	11
A)- Approche expérimentale de la croissance dynamique de surface	11
A.1- La loi d'échelle de Family-Vicsek.	11
A.2- Le modèle de dépôt aléatoire.	13
A.3- Le modèle de dépôt aléatoire avec diffusion surfacique (DADS).	13
A.4- Le modèle de dépôt balistique (DB).	14
A.5- Le modèle d'Eden.	14
A.6- Le modèle RSOS (Restricted Solid On Solid)	14
B)- Approche analytique	15
B.1- Equation d'Edwards-Wilkinson (EW).	15
B.2- Equation de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ).	15
B.3- Equation du modèle de croissance anisotrope KPZ (AKPZ).	16
I.3. Surfaces fractales et surfaces nanostructurées	16
I.3.1 Définitions	16
I.3.2 Dimension fractale	16
I.3.3 Autosimilarité et Autoaffinité	18
I.4. Propriétés magnétiques	19
I.4.1 Le ferromagnétisme	19
A) Courbe d'hystérésis et grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique.	21
B) Renversement d'aimantation, domaines magnétiques	23
I.4.2 Energies magnétiques	24
A) L'énergie d'échange, E_{ech}	24
B) L'énergie d'anisotropie, E_a	25
C) L'énergie Zeeman, E_Z	26
D) L'énergie magnétostatique ou énergie dipolaire, E_d	26
E) Théorie micromagnétique	27
❖ Le modèle de KOOY et ENZ	28
I.5. Relation topographie-ferromagnétisme	28
I.5.1 Le modèle de Kittel	29
I.5.2 Le modèle de Néel	29
I.5.3 Le formalisme de A. Khapikov	29
I.6. Conclusion.	30
Références bibliographiques	32

I.1 Introduction

A l'exemple d'une côte rocheuse, la surface réelle d'une couche mince présente des corrugations quelle que soit l'échelle d'observation. Ces irrégularités qui définissent la topographie de surface jouent un rôle prépondérant dans l'usage de ces couches minces dans des domaines comme l'optique ou la tribologie (qui nécessitent pour certaines applications des surfaces de bonne qualité, c'est-à-dire plus ou moins rugueuses comme en tribologie où il est nécessaire d'avoir des surfaces très rugueuses pour des études d'adhésion) en ce sens qu'elles influent sur les propriétés de la surface de ces couches minces. Par ailleurs, elles constituent une perturbation pour les propriétés électromagnétiques à travers certaines valeurs caractéristiques du magnétisme (champ coercitif, aimantations à saturation et rémanente, champs d'anisotropie et de nucléation) des couches minces comme nous allons l'illustrer dans le cadre de ce travail. Ainsi, la topographie de surface vient s'ajouter à la microstructure (structure et croissance cristallographique) comme élément perturbateur du ferromagnétisme (point d'encrage de paroi, anisotropie de surface, pôles magnétiques...). En outre, la croissance est par définition un processus *hors équilibre*, néanmoins une description à l'équilibre donne sous certaines conditions un bon point de départ à la compréhension des phénomènes de croissance en régime cinétique (*hors équilibre*).

La croissance d'un métal sur un métal est généralement caractérisée par trois modes de croissance possibles à *l'équilibre thermodynamique*. Cet équilibre est atteint dans des conditions de croissance où le flux d'atomes déposés est très faible tandis que le substrat est maintenu à haute température [43]. Ainsi, les modes de croissance ont été historiquement divisés en trois catégories :

- Le mode de croissance *Volmer Weber (VW)* ou tridimensionnelle. Dans ce cas, l'adsorbat ne mouille pas le substrat et une croissance d'agrégats 3D a lieu. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures.
- Le mode de croissance *Frank-Van der Merwe (FVM)* ou couche par couche. Dans ce mode, l'adsorbat mouille le substrat. Chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante ne commence à se former. Cette croissance 2D se rencontre généralement dans le cas où l'adsorbat et le substrat sont de même nature chimique (c'est l'homo épitaxie)
- Le mode de croissance *Stranski-Krastanov (SK)*. Ce mode est un mode intermédiaire entre la croissance *FVM* et *VW*. L'adsorbat mouille le substrat au début de la croissance mais avec une énergie élastique augmentant avec l'épaisseur des couches. Une transition de la croissance couche par couche à la croissance d'îlots s'opère alors à une épaisseur critique e_c .

Dans un régime cinétique (processus hors équilibre sensible à la variation de la densité de courant, du pH, de la concentration des espèces actives, de la température...) comme c'est le cas pour l'électrodéposition, la formation d'une couche mince peut être vue comme une séquence de processus microscopiques (notamment la diffusion surfacique) qui vont dépendre du chemin qu'empruntent les atomes déposés sur le substrat. D'un point de vue fondamental, une prédiction de la croissance cristalline passe donc par une connaissance détaillée de ces processus. Les modèles de croissance fractale s'inscrivent dans cette optique comme nous le verrons dans la suite de ce travail. Dans la littérature, il existe très peu d'études portant sur l'électrodéposition du nickel pur, dans la mesure où comme de nombreux autres métaux, les applications du nickel à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliage avec d'autres composants (Fer, Co, Cu, Cr...). Toutefois, Saitou et al montrent que des couches de nickel électrodéposées par chronoampérométrie (en courant pulsé et courant continu) sur substrat d'ITO ont une croissance fractale [44, 45]. Par ailleurs, Gomez et al montrent que les modes de nucléation et croissance des dépôts de nickel dépendent des régimes surpotentiels appliqués à l'électrode, de la composition du bain d'électrodéposition (sulfate de nickel, chlorure de nickel) et du substrat. En effet, pour des régimes surpotentiels élevés, les cristaux de nickel croissent suivant un mécanisme *instantané*. En revanche, les régimes surpotentiels les plus faibles donnent des cristaux croissant *progressivement* à la surface du substrat [46].

Ainsi, l'organisation de ce chapitre est basée sur trois parties, dont la première traite de la morphologie et de la topographie de surface. Une approche fractale de la croissance et de la surface des couches électrodéposées de nickel sera effectuée. Nous associerons la rugosité RMS et la longueur d'autocorrection L_a à respectivement la dimension verticale et latérale. La seconde partie présente le ferromagnétisme des couches minces via l'étude du champ coercitif et des aimantations rémanente et à saturation ainsi que les processus d'aimantation. Enfin, dans la troisième partie, on établira la corrélation entre la topographie de surface et les caractéristiques ferromagnétiques.

I.2 Morphologie et topographie de surface des couches minces

Une surface est généralement décrite par sa morphologie et sa topographie. La morphologie est liée aux aspects qualitatifs de la surface (forme et répartition des grains) tandis que la topographie correspond à la quantification des aspects morphologiques (taille latérale, hauteur et densité de grains). Il est nécessaire d'avoir une information verticale, en

l'occurrence la hauteur des grains, ainsi qu'une donnée horizontale, le diamètre des grains, afin de définir une topographie de surface. Cependant, une surface réelle présente des irrégularités mesurables tant au niveau de la hauteur que latéralement. Dans la mesure où les surfaces de nos couches minces ne sont pas des surfaces modélisées, une approche statistique de la caractérisation de la topographie est nécessaire. Ainsi, la rugosité et la longueur d'autocorrélation sont les paramètres choisis pour décrire les dimensions verticale et horizontale de la topographie.

1.2.1. Approche quantitative de la topographie

A)- La rugosité.

Entre deux points d'une surface, seuls trois critères sont pris en compte dans la normalisation pour caractériser une rugosité.

- la rugosité moyenne R_a :

C'est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}| \quad (I-1)$$

Si le profil de surface présente de gros écarts par rapport à la hauteur moyenne, les mesures de la RMS et de R_a seront biaisées.

- la rugosité (pic-creux) R_t :

Dans ce cas, il est nécessaire de calculer la différence de hauteur moyenne « pics-creux » notée R_t comme suit :

$$R_t = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (z_{\max} - z_{\min})_k \quad (I-2)$$

où N représente le nombre de pics et de cavités en termes de pixels (globalement entre 10 et 20 [8]) nécessaires au calcul.

- La rugosité RMS « root-means-square »

La rugosité est le résultat de la modification microgéométrique d'une surface. Ce changement microgéométrique peut se caractériser par l'apparition d'aspérités sous forme de pics et de cavités (creux) de sorte que sur une coupe perpendiculaire à la surface traitée (profil), les pics et les creux se répartissent également de part et d'autre d'une "ligne centrale" (moyenne algébrique) appelée aussi "ligne moyenne" (*figure. 1.1*).

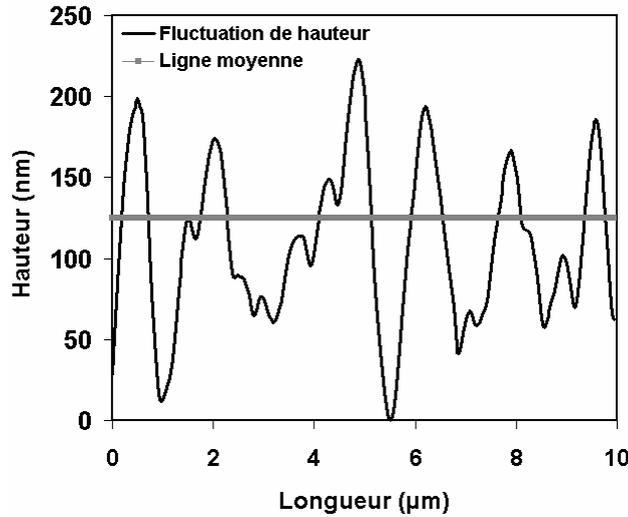


Figure I.1: Illustration de la répartition des pics et cavités de part et d'autre de la ligne moyenne.

Ainsi, la rugosité σ_{rms} est définie comme suit :

$$\sigma_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [h(x_i) - \bar{h}]^2} \quad (\text{I-3})$$

où N est le nombre total de pixels, $h(x_i)$ la hauteur au point x_i , et la hauteur moyenne du profil est

$$\bar{h} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h(x_i) \quad (\text{I-4})$$

La rugosité σ_{rms} décrit donc les fluctuations de hauteur de la surface autour d'une hauteur moyenne et représente la déviation standard, ou la racine carrée du moment d'ordre 2 (variance) en termes de statistique

Nous avons opté pour la rugosité RMS (« root-means-square » ou quadratique) car elle correspond à une description statistique de la dimension verticale de la surface (écart-type de la distribution des hauteurs) et sert de base pour les autres quantités (rugosités).

B)- La longueur d'autocorrélation L_a

La longueur d'autocorrélation qui correspond à la période (moyenne) des aspérités de la surface, et donc de la taille moyenne latérale de celles-ci, se définit à partir de la fonction

d'autocorrélation ACF (r) (« autocorrelation function »). Utilisée en imagerie, cette fonction a pour but d'établir une corrélation entre une image et sa copie exacte, séparées d'une distance r l'une par rapport à l'autre [1] ; c'est donc un cas particulier de la fonction de corrélation croisée CCF (r) (« cross-correlation function ») qui s'applique à deux images distinctes. La fonction de corrélation croisée que nous noterons $G(r_{pq})$ de deux surfaces rugueuses est définie par [2] :

$$G(|\mathbf{r}_{pq}|) = \frac{1}{N'} \sum_n \sum_m I(r_{nm} - r_{pq}) \times I'(r_{nm}) \quad (\text{I-5})$$

avec

$$\mathbf{r}_{pq} = |\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p| \quad (\text{I-5a})$$

$$I(\mathbf{r}_{nm}) = Z(x_n, y_m) - \bar{Z} \quad (\text{I-5b})$$

où
$$\bar{Z} = \frac{1}{N^2} \sum_{n,m}^N Z(x_n, y_m) \quad (\text{I-5c})$$

\mathbf{r}_{pq} représente la longueur de décalage entre l'image et sa copie exacte et N' , le nombre de pixels dans les zones communes aux deux images et N le nombre de pixels de l'image « source ». La fonction $G(|r|)$ tente d'établir une corrélation entre les aspérités de surface de chaque image en fonction de la distance r qui les sépare. Sur chacune des images, à chaque pixel de coordonnées (x_n, y_n) correspond une échelle verticale $z(x_n, y_n)$ (profondeur ou hauteur selon le niveau de gris de l'image). Ainsi, l'image et sa copie exacte sont représentées par une cartographie d'intensité de pixels (différents niveaux de gris) $\mathbf{I}(\mathbf{r}_{jk})$ et $\mathbf{I}'(\mathbf{r}_{jk})$. La fonction d'autocorrélation est donc la somme des produits des intensités des pixels de l'image et de sa copie exacte regroupées deux à deux et pour $\mathbf{I}(\mathbf{r}_{jk}) = \mathbf{I}'(\mathbf{r}_{jk})$. Elle permet une appréciation plus détaillée des fluctuations des dimensions latérales de la surface [1,2]. Il est intéressant de noter que lorsque le vecteur r est nul, la fonction d'autocorrélation est égale au carré de la rugosité σ_{rms} ($N' = N^2$ comme nous le verrons par la suite). Elle correspond, dans le cadre de notre étude à la largeur à mi-hauteur du pic central de la fonction d'autocorrélation ACF (r) [5] comme l'illustre la *figure I-2*. Elle donne la taille moyenne latérale des grains en surface [4] et apporte davantage d'informations sur les aspérités de surface que la rugosité σ_{rms} .

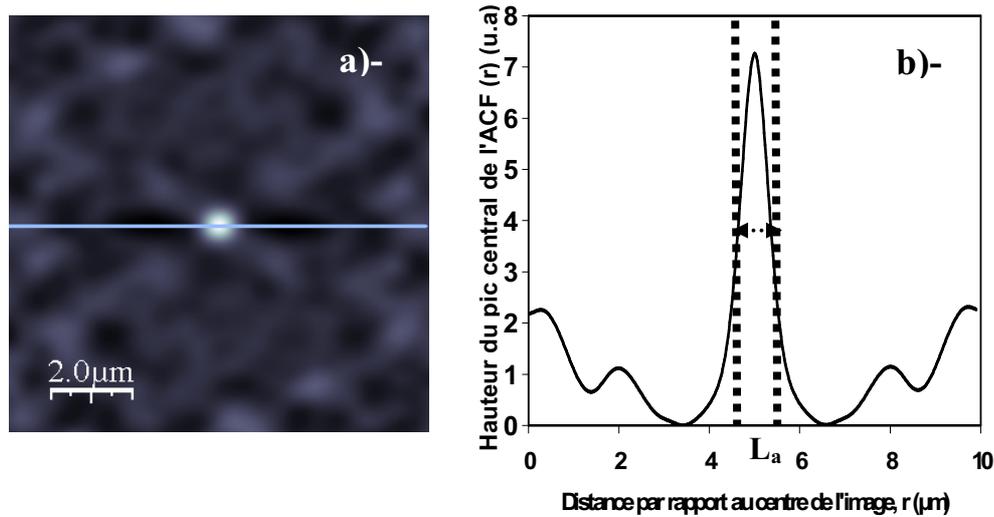


Figure I.2: Illustration de l'évaluation de la longueur d'autocorrélation à partir de l'IACF (r) (a), et du profil de son pic central (b).

I.2.2. Croissance cristalline

A)- Approche expérimentale de la croissance dynamique de surface

La croissance cristalline est un exemple de phénomène non linéaire avec un comportement dynamique. Afin de caractériser la croissance d'une surface rugueuse, il existe une classe universelle de modèles théoriques qui mesurent les différents exposants d'échelle [13]. Une façon possible d'évaluer ces exposants est d'utiliser la fonction de largeur globale $\sigma_{\text{rms}}(L, t)$ qui mesure les fluctuations de la rugosité σ_{rms} de l'interface. Nous n'exposerons ici que les modèles permettant d'expliquer les topographies obtenues expérimentalement dans la suite de ce travail.

A.1- La loi d'échelle de Family-Vicsek.

Elle décrit les fluctuations de hauteur d'une surface comme suit :

$$\sigma_{\text{rms}}(L, t) = L^\alpha f\left(\frac{t}{t_c}\right) = L^\alpha f(u) \quad (\text{I-6})$$

avec :

L, la largeur d'analyse

t, le temps de dépôt

t_c , le temps (critique ou de saturation) à partir duquel la rugosité est constante; α , l'exposant de rugosité

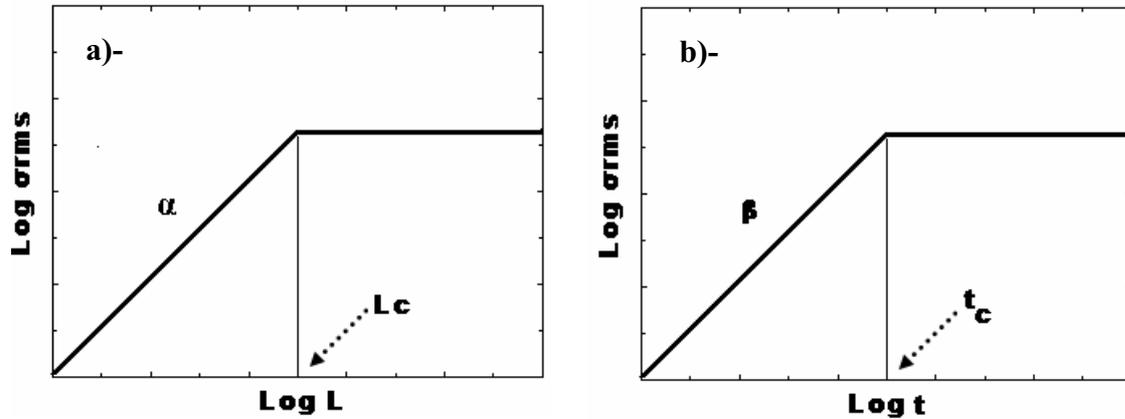


Figure I.3: Illustration de l'évolution en double échelle logarithmique de la rugosité de surface en fonction de la largeur d'analyse (à t constant), a)-, et du temps de dépôt (L constant) b)-

La dépendance en puissance de la largeur d'analyse L définit l'exposant de rugosité α , tel que $0 < \alpha < 1$ pour une largeur d'analyse inférieure à la largeur critique L_c . Après cette valeur critique, L_c , le logarithme de la rugosité σ_{rms} est constant et l'exposant de rugosité (pente de la courbe figure I-3 a) est nul.

La fonction de Family-Vicsek $f(u)$ se comporte différemment selon la valeur de u par rapport à l'unité. Ainsi, à partir de l'équation (I-6), il vient :

$$f(u) \approx u^\beta \text{ si } u \ll 1 \quad (\text{I-6a})$$

$$f(u) \approx \text{constante si } u \gg 1 \quad (\text{I-6b})$$

α et β sont liées par l'exposant dynamique ζ qui est égal à α/β . Le temps critique t_c est lié à la largeur d'analyse L par la relation :

$$t_c \approx L^\zeta \quad (\text{I-6c})$$

La relation de Family-Vicsek rend compte de la fractalité de la surface étudiée comme nous le verrons dans la section (I.3.3).

A.2- Le modèle de dépôt aléatoire.

C'est un modèle très simple qui stipule que les particules tombent verticalement et de façon aléatoire sur un substrat horizontal et s'empilent suivant chaque verticale. Les hauteurs $h(x, y)$ ne sont pas corrélées entre elles, leur distribution suit une loi de poisson ($\beta = 0.5$ quelle que soit la dimension euclidienne d). L'exposant de rugosité pour ce modèle de croissance n'est pas défini, car le processus de formation de la surface impliqué n'est pas sensible à la taille L de l'échantillon.

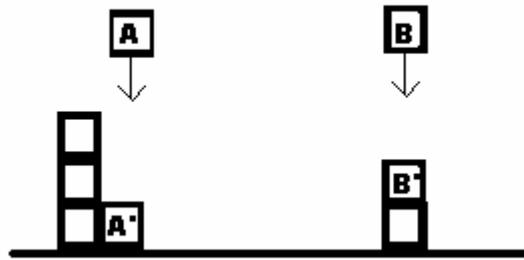


Figure I.4: Illustration du modèle de dépôt aléatoire (DA).

A.3- Le modèle de dépôt aléatoire avec diffusion surfacique (DADS).

Ce modèle considère que la particule après s'être déposée sur le substrat diffuse jusqu'à ce qu'elle trouve un site favorable à sa stabilisation, tandis que dans le modèle précédent elle se colle immédiatement aux autres particules, formant un amas. Dans ce modèle, la restructuration est dominante ($\beta = (2-d)/4$). Par ailleurs, la surface rugueuse engendrée est maintenant sensible à l'aire de la surface étudiée ($\alpha = (2-d)/2$) [14]

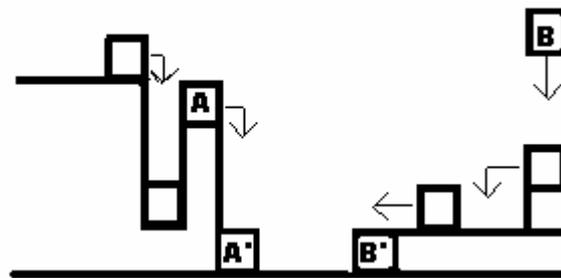


Figure I.5: Illustration du modèle de dépôt aléatoire avec diffusion surfacique (DADS).

A.4- Le modèle de dépôt balistique (DB).

Ce modèle suppose que la particule qui tombe se colle à sa plus proche voisine et conduit à des exposants de rugosité et de croissance verticale $\alpha = 0.3 - 0.35$ et $\beta = 0.21-0.24$ (pour une dimension euclidienne d égale à 2) [14].

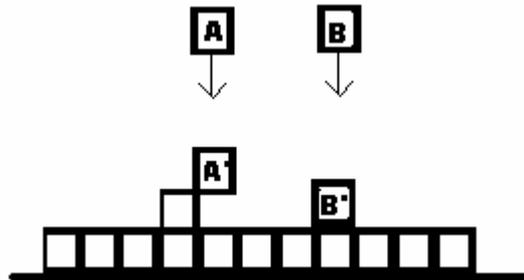


Figure I.6: Illustration du modèle de dépôt balistique (DB).

A.5- Le modèle d'Eden.

Le modèle d'Eden considère qu'une particule se place de manière équiprobable, sur un site inoccupé, adjacent à l'amas déjà existant (sites gris ; $\alpha = 1/ (d+1)$ et $\beta = 1/ (2d+1)$) [15].

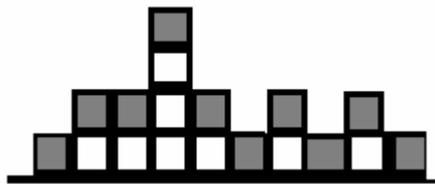


Figure I.7: Illustration du profil d'une surface régie par le modèle d'Eden.

A.6- Le modèle RSOS (Restricted Solid On Solid)

C'est un modèle qui stipule qu'une particule peut se déplacer d'un site donné à la condition sine qua non que la différence entre la hauteur h du site considéré et celle des sites adjacents ne dépasse pas une particule. Dans le cas contraire, la particule diffuse jusqu'à un site vérifiant cette condition. Les paramètres α et β pour ce modèle ont pour valeurs respectives $2/(d+3)$ et $1/(d+2)$ [16].

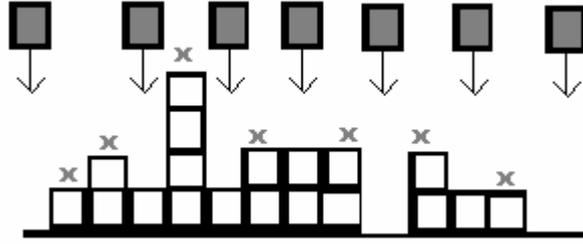


Figure I.8: Illustration du modèle RSOS. (x) : sites impossibles à occuper.

B)- Approche analytique

B.1- Equation d'Edwards-Wilkinson (EW).

Cette équation découle de celle de Langevin [13] et a été proposée par Edwards et Wilkinson afin de décrire la croissance d'une surface rugueuse.

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 (h) + \eta(x,t) \quad (\text{I-7})$$

Elle contient un terme de relaxation avec un coefficient ν associé à la tension superficielle et le terme de bruit (blanc gaussien) η . La résolution de l'équation EW se fait en considérant les transformations spatiales et temporelles suivantes :

$$x \rightarrow x' \equiv bx, \quad h \rightarrow h' \equiv b^\alpha z, \quad \text{et } t \rightarrow t' \equiv b^\zeta t$$

Elle est invariante par ces transformées dans la mesure où h obéit à la relation de Family-Vicsek. Ainsi, par substitution, il vient :

$$b^{\alpha-\zeta} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{-d/2-\zeta/2} \eta \Rightarrow \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\zeta-2} \nabla^2 z + b^{-d/2+\zeta/2-\alpha} \eta \quad (\text{I-8})$$

$$\text{d'où} \quad \zeta = 2 ; \alpha = (2-d)/2 \text{ et } \beta = (2-d)/4 \quad (\text{I-9})$$

B.2- Equation de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ).

L'équation KPZ généralise celle d'Edwards-Wilkinson en introduisant un terme non linéaire supplémentaire (le deuxième à droite de l'équation) pour caractériser la présence de la croissance latérale :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x,t) \quad (\text{I-10})$$

Par simulation, on obtient pour une dimension euclidienne $d = 2$, $\alpha = 0.38$ et $\beta = 0.24$ [14]. Ce modèle prend en compte la tension superficielle et la présence de croissance latérale [40].

B.3- Equation du modèle de croissance anisotropique KPZ (AKPZ).

Ce modèle suppose que la croissance latérale n'est pas la même suivant x et suivant y ; d'où l'équation suivante :

$$\frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} = v_x \nabla^2 h + v_y \nabla^2 h + \frac{\lambda_x}{2} (\nabla h)^2 + \frac{\lambda_y}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x, y, t) \quad (\text{I-11})$$

Les exposants α et β sont dépendants globalement des coefficients λ_x et λ_y respectivement suivant les directions x et y [14]. Dans la plupart des cas, ils sont supérieurs à ceux obtenus à partir du modèle KPZ.

I.3. Surfaces fractales et surfaces nanostructurées

I.3.1 Définitions

Le terme fractal (du latin *fractus* qui signifie irrégulier) s'applique de nos jours à différentes catégories d'objets aussi bien dans la nature (nuages, montagnes, plantes) qu'en mathématiques (courbe de Koch, triangle de Sierpinski Gasket, l'ensemble de Mandelbrot) et en physique (mouvements browniens, croissance cristalline). Ainsi, un moyen de définir la fractale est de dire que c'est un ensemble qui reste identique quelle que soit l'échelle d'observation [31]. Une nanostructure est un objet dont la dimension est inférieure au micron ($\approx 10^{-9}$ m).

Une surface nanostructurée est une surface qui comporte des aspérités de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cadre de notre travail, cette définition prend en compte la RMS et l'épaisseur de la couche mince. Ainsi, les fluctuations de hauteur des aspérités à la surface (RMS) ne doivent pas excéder 100 nm, de même que l'épaisseur doit être inférieure à 2 μm .

I.3.2 Dimension fractale

De manière générale, un objet fractal est un objet qui ne peut être complètement décrit par la géométrie euclidienne car il comporte une infinité de détails [18]. Par exemple, la ligne d'une côte maritime peut être considérée comme une structure fractale dans la mesure où, si l'on souhaite mesurer sa longueur, on s'apercevra que celle-ci augmente au fur et à mesure que l'on diminue l'échelle de mesure. En effet, pour un pas de mesure λ_1 on obtient une longueur $N_1 \cdot \lambda_1$, tandis qu'avec un pas de mesure λ_2 plus grand, on obtient une longueur $N_2 \cdot \lambda_2$ plus petite comme l'illustre la *figure I.9*.

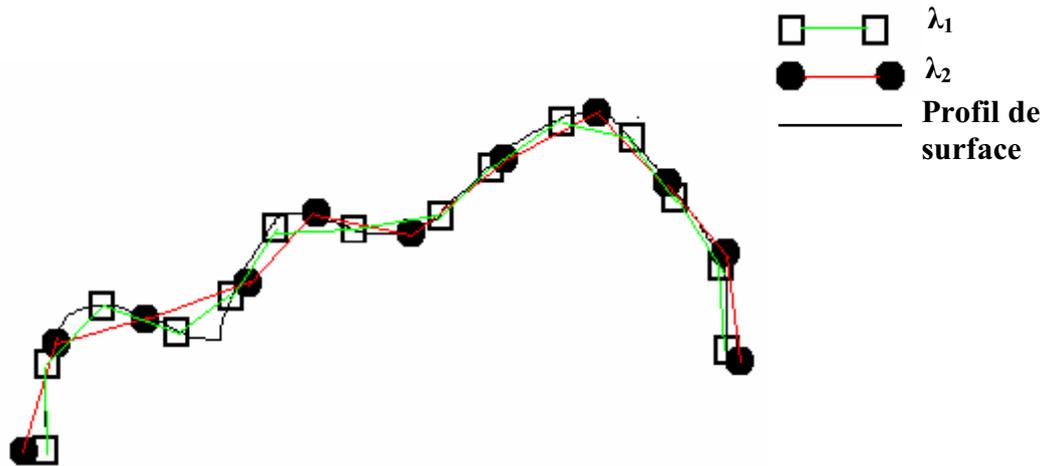


Figure I.9: Illustration de l'effet de l'échelle d'observation sur un profil de surface.
Avec $\lambda_2 > \lambda_1$ on obtient N_2 . $\lambda_2 = 10$ et N_1 . $\lambda_1 = 13$.

L.F. Richardson étudia les variations de longueur approchée $L(\lambda)$ de diverses cotes et remarqua de façon générale que dans un large domaine de valeurs de λ , la longueur variait selon une loi en puissance [19] :

$$L(\lambda) = N(\lambda) \cdot \lambda \sim \lambda^{\alpha-1} (\sim \text{symbole de proportionnalité}) \quad (\text{I-12})$$

A partir de l'exposant α ($0 < \alpha < 1$) on peut définir une dimension fractale D telle que :

$$D = d - (\alpha - 1) = (d + 1) - \alpha \quad (\text{I-12a})$$

avec d , la dimension euclidienne ; pour une surface ($d = 2$) on a :

$$D = (2 + 1) - \alpha = 3 - \alpha \quad (\text{I-12b})$$

La dimension fractale est une valeur non entière ($2 < D < 3$) contrairement aux dimensions euclidiennes (1, 2 et 3 qui désignent respectivement une ligne, un plan et un volume). Ainsi, un objet de dimension fractale $D = 2$ est parfaitement plan ; donc plus une surface est rugueuse et plus cette dimension D est grande ($D \rightarrow 3$).

La dimension fractale est donc un nombre réel positif caractérisant la manière dont la masse de l'objet est répartie dans l'espace. Ainsi, la *figure I.10* dresse une comparaison entre dimensions fractale et euclidienne.

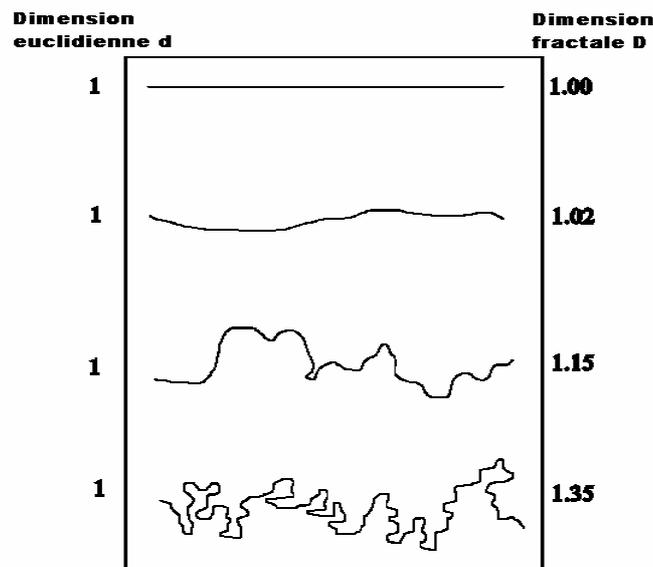


Figure I.10: Illustration du rapport entre dimensions fractale et euclidienne.

I.3.3 Autosimilarité et Autoaffinité

Les fractales peuvent être séparées en deux grandes catégories : les fractales autosimilaires et les fractales autoaffines.

Les fractales autosimilaires sont invariantes par changement d'échelle isotrope, tandis que les autoaffines le sont par changement d'échelle anisotrope. Ces fractales autoaffines se rencontrent principalement en physique dans la description de la rugosité des surfaces. En effet, les surfaces sont par définition des objets anisotropes, les propriétés dans la direction perpendiculaire à la surface (rugosité) étant fondamentalement différentes des comportements dans les directions latérales. L'autoaffinité s'écrit, dans ce cas, de manière plus pratique, comme la loi d'échelle de la largeur d'interface W [20]:

$$W = L^\alpha f\left(\frac{h}{L^{1/\zeta}}\right) \quad (\text{I-13})$$

où h est la hauteur moyenne de la surface et L son extension latérale.

Ainsi, la construction d'une surface fractale nécessite une forme géométrique de base ; le motif 1 (*figure. I.11a*). Après une itération, on obtient un autre motif 2 qui servira de base pour les autres itérations, (*figure. I.11b*). À mesure que la taille de la surface balayée augmente, le motif de la *figure. I.11c* se développe par itération sous l'action du motif 2.

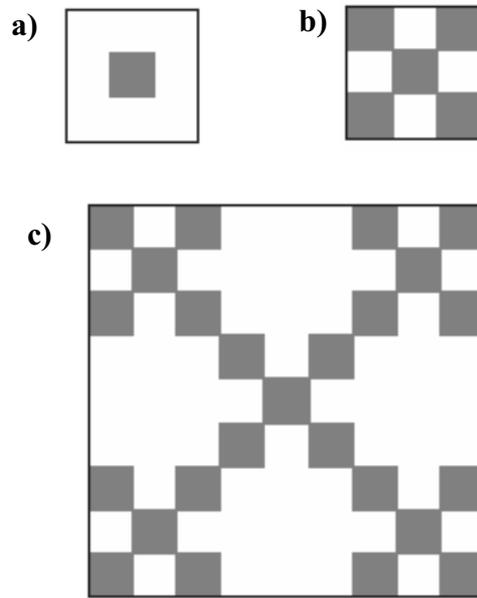


Figure I.11: Itération de base pour la fractale régulière de Vicsek de dimension fractale $\log(5)/\log(3)$: a) : motif 1, b) : motif 2, c) : Fractale régulière de Vicsek à l'itération n° 2

Le carré de la *figure I.11a*, de côté 1, (itération n° 0) est remplacé sur la *figure I. 11b* par 5 carrés, de côté 1 (itération n° 1). L'ensemble de ces 5 carrés est inscrit dans un carré de côté 3 qui servira de motif de base pour l'itération suivante. À l'itération n° 2, *figure I.11c*, la fractale de Vicsek régulière comporte 25 carrés de côté 1 et est inscriptible dans un carré de côté 9. La grandeur W (fluctuation des hauteurs locales) quantifie ici la rugosité de la surface. La fonction f dépend des détails de la croissance de la surface. L'autoaffinité est donc une manifestation de l'anisotropie spatiale d'une fractale.

I.4. Propriétés magnétiques

I.4.1 Le ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique est un matériau qui à l'échelle macroscopique acquiert une forte aimantation sous l'action d'un champ faible et qui possède à l'échelle mésoscopique (de l'ordre du μm) un moment magnétique spontané, et cela même en l'absence de champ magnétique appliqué. Cette organisation des moments magnétiques implique qu'il existe des interactions d'échange entre ces moments, capables de s'opposer au désordre que tend à produire l'agitation thermique. Expérimentalement, on montre qu'au-delà d'une certaine température appelée *température de Curie*, T_c , l'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement.

Au-dessus de cette température, l'agitation thermique l'emporte sur les interactions d'échange [21].

La première interprétation phénoménologique du ferromagnétisme des solides fut donnée par P. Weiss en 1907 [22]. Pour interpréter le ferromagnétisme, il postula l'existence dans la matière d'un champ *ad hoc*, nommé plus tard *champ moléculaire*, pour rendre compte de l'interaction responsable de l'alignement des moments magnétiques des atomes. La véritable origine de ce champ fictif a été donnée par W. Heisenberg en 1928 dans le cadre de la mécanique quantique [23]. Il montra que l'interaction responsable de l'ordre magnétique pouvait s'interpréter en terme de couplage entre les spins S_i et S_j de deux atomes voisins. L'Hamiltonien du système, appelé de son nom, est alors donné par :

$$H = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j \quad (\text{I-14})$$

où la sommation est effectuée sur les premiers voisins, $J_{i,j}$ est le terme de couplage entre deux spins voisins est appelé l'intégrale d'échange. L'Hamiltonien d'Heisenberg est bien adapté aux systèmes dans lesquels les interactions entre atomes ne sont pas assez fortes pour détruire le caractère atomique de la configuration électronique locale [24]

Dans les métaux de transition, et particulièrement dans le cas de ceux de la série $3d$, l'interaction d'échange est essentiellement due aux électrons de conduction $3d$ dont les orbitales se recouvrent entre sites voisins. En effet, la densité d'états des orbitales s étant très faible, leur contribution est négligeable dans l'interaction d'échange. Compte tenu du caractère délocalisé des électrons de conduction des métaux de transition, un modèle de magnétisme itinérant est nécessaire pour décrire le magnétisme [25]. Stoner, en 1938 [26], introduisit un modèle de gaz d'électrons soumis à un champ moléculaire et obéissant au principe de Pauli. Il montra que l'état ferromagnétique est stable tant que le critère suivant est satisfait :

$$I N(E_F) > 1 \quad (\text{I-15})$$

où I représente le terme de couplage d'échange répulsif entre électrons des bandes de spins opposés et $N(E_F)$, la densité d'état locale au niveau de Fermi. Ce critère du ferromagnétisme de Stoner traduit le résultat de la compétition entre:

- le gain d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons de la bande $3d^{\downarrow}$ à la bande $3d^{\uparrow}$.
- la perte d'énergie associée à la polarisation de la bande $3d$, c.-à-d. liée à la variation d'énergie d'interaction entre les électrons.

Le transfert d'électrons crée un déséquilibre entre les bandes (voir *figure I-12*) qui va induire un

moment magnétique.

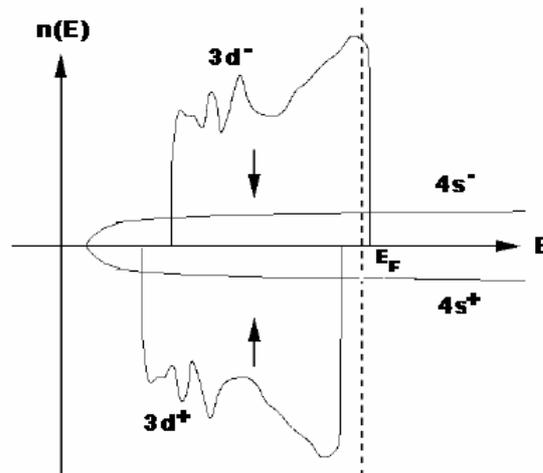


Figure I.12: Schéma des densités d'états pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow d'un métal de transition soumis à une induction magnétique (interne ou externe). Le niveau de Fermi (E_F) correspond à la droite en pointillé.

Dans les métaux de transition, la valeur de I décroît quand on passe de la série $3d$ à la série $5d$ (*i.e.* $I_{3d} > I_{4d} > I_{5d}$) [27] de même que la densité d'états locale au niveau de Fermi. Cela explique pourquoi seuls le Fer, le Nickel et le Cobalt sont ferromagnétiques. Le résultat important que donne ce critère est qu'un corps est ferromagnétique dès lors que le produit de la densité d'états locale au niveau de Fermi par l'intégrale d'échange est supérieur à un. Toutefois, il est à noter qu'à cause de son caractère de champ moyen, ce critère ne donne que des explications qualitatives des propriétés des métaux et alliages ferromagnétiques. Notons enfin que I est difficile à déterminer et s'obtient par ajustement dans les calculs.

A) Courbe d'hystérésis et grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique.

Lorsqu'un champ magnétique H_a est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles. Le matériau est dans le régime réversible de Rayleigh (*figure I-13*). Si le champ appliqué H_a dépasse une certaine valeur critique H_a critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles (*figure I-14*). Si le champ appliqué H_a est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation M_s . Tous les moments sont parallèles à H_a . Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ

H_a , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une *aimantation rémanente* M_R pour $H=0$. Cette aimantation rémanente M_R ne peut être réduite à une aimantation nulle qu'en appliquant un champ $-H_C$ opposé à l'aimantation. Le champ $-H_C$ nécessaire pour annuler l'aimantation est le *champ coercitif*. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine $(0,H)$; $(H,-H)$; $(-H,H)$ et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente M_R et le champ coercitif H_C et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_R / M_S . Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau. M_R et H_C sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques. Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente M_R et un fort champ coercitif H_C . Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif H_C faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs. Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif H_C ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [28].

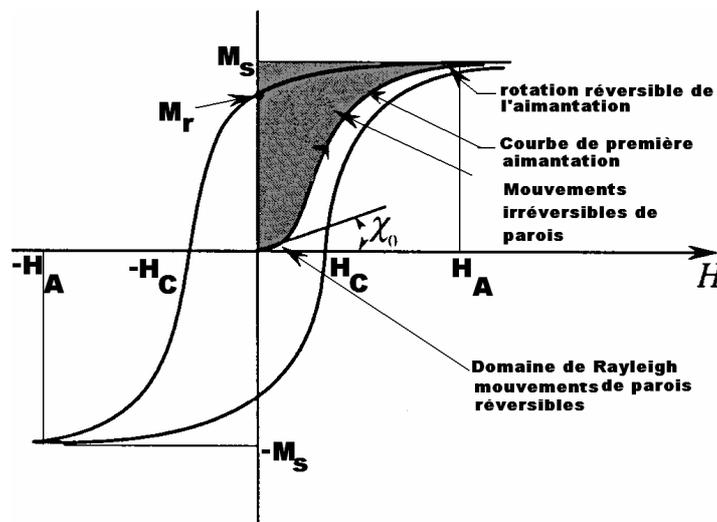


Figure I.13: Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. Le cycle est obtenu en appliquant un champ H_a élevé, c'est la courbe de première aimantation qui est réversible sur une petite partie de la courbe (domaine réversible de Rayleigh). L'aimantation atteint alors une aimantation à saturation M_S . Si le champ baisse, l'aimantation M passe par l'aimantation rémanente M_R à champ nul. L'aimantation devient nulle pour $H = H_C$ ou $H = -H_C$

B) Renversement d'aimantation, domaines magnétiques

Le processus de retournement d'aimantation est lié aux mouvements des parois du matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur croissant. Son principe est la base de l'hystérésis comme illustré précédemment. De ce fait, le champ coercitif ainsi que l'aimantation rémanente y sont étroitement liés. Loin de la saturation, c'est-à-dire lorsque le champ appliqué à l'échantillon est inférieur au champ de saturation ou d'anisotropie H_A , celui-ci comporte des domaines magnétiques dans lesquels les moments magnétiques sont alignés (*figure I-14.a et b*). Le coût en énergie des parois séparant les domaines magnétiques pour le système est faible devant celle qu'il acquerrait si tous ces spins se trouvaient alignés. Soumis à un champ extérieur de l'ordre du champ d'anisotropie, le matériau atteint son aimantation à saturation, et dans ce cas de figure il n'y a plus de parois et le matériau est monodomaine (*figure I-14.c*).

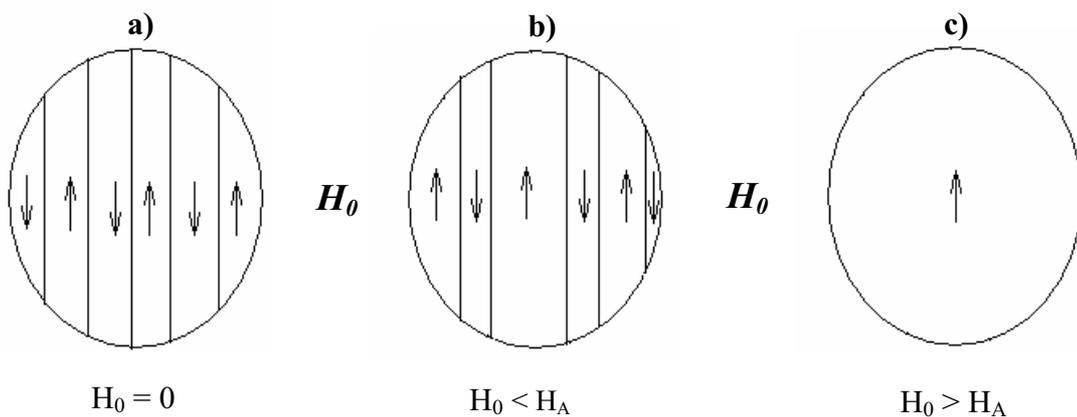


Figure I.14: Mouvement des parois d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur croissant.

Théoriquement, la formation d'un domaine magnétique d'aimantation opposée à celle de l'état saturé et des parois le délimitant coûte trop d'énergie au système. Le paradoxe de Brown montre qu'expérimentalement ce n'est pas le cas [29]. En effet, dans le cas où il existe une anisotropie magnétocristalline non négligeable dans le matériau magnétique, le processus de retournement d'aimantation passe souvent par la formation d'un domaine d'aimantation de sens opposé (*figure I-15*). La formation de domaines constitue ainsi un état minimum d'énergie en comparaison avec une rotation continue de l'aimantation dans les domaines.

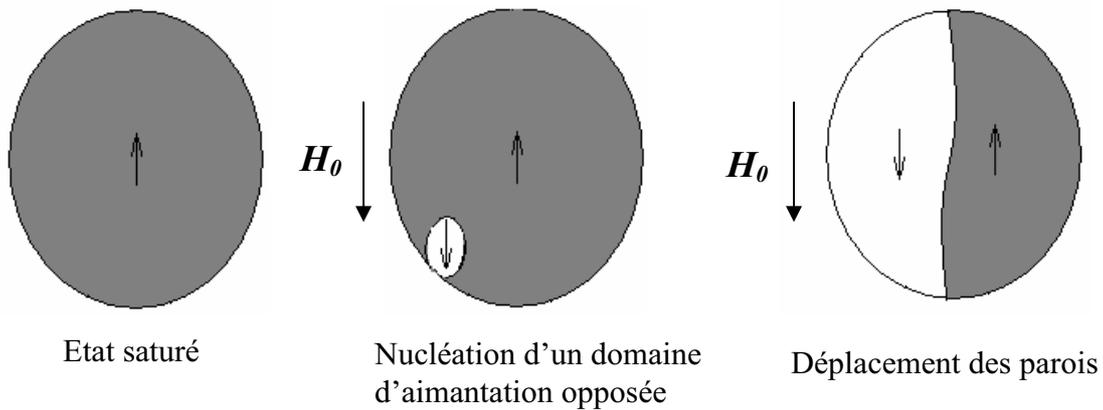


Figure I.15: Reversement de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique par nucléation d'un domaine opposé

1.4.2 Energies magnétiques

A l'échelle macroscopique, le magnétisme est dominé par les domaines et les parois de domaines. Le renversement de l'aimantation se réalise par des processus de nucléation, propagation et annihilation de parois. L'origine des domaines magnétiques repose sur la compétition entre les différents termes de l'énergie magnétique : l'énergie d'échange, l'énergie d'anisotropie (magnétocristalline, surface/interface,...), l'énergie Zeeman ou de champ appliqué, et l'énergie magnétostatique ou énergie dipolaire.

A) L'énergie d'échange, E_{ech}

D'origine quantique, l'énergie d'échange est de nature électrostatique. Elle est très intense mais n'agit qu'entre moments de proches voisins et s'atténue très vite avec la distance. Dans les systèmes ferromagnétiques, elle tend à aligner les moments parallèlement les uns aux autres et favorise donc une aimantation uniforme. La densité d'énergie d'échange E_{ech} peut s'écrire :

$$E_{ech} = A [(\nabla \alpha_x)^2 + (\nabla \alpha_y)^2 + (\nabla \alpha_z)^2] \quad (I-16)$$

où A est la constante d'échange du matériau considéré ($J.m^{-1}$ ou $erg.cm^{-1}$) et $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$, les cosinus directeurs des moment magnétiques voisins. Cette expression exprime la densité d'énergie que coûte au système une déviation de la distribution d'orientation des moments par rapport à une orientation uniforme.

B) L'énergie d'anisotropie, E_a

L'énergie d'un matériau ferromagnétique dépend aussi de la direction de l'aimantation M par rapport aux axes cristallographiques du matériau. Cette dépendance, qui résulte d'interactions spin-orbite, décrit une énergie d'anisotropie. Cette énergie peut prendre plusieurs formes :

- l'énergie d'anisotropie magnétocristalline
- l'énergie d'anisotropie magnétoélastique

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline correspond à celle du matériau massif (i.e. infini avec un paramètre de maille relaxé). Elle est reliée à la symétrie du système. Dans le cas d'un cristal cubique comme le nickel, la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline est exprimée (à l'ordre 2) par :

$$E_{mc} = K_1 a + K_2 b + K_3 a^2 \quad (\text{I-17})$$

avec
$$a = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \quad (\text{I-17a})$$

et
$$b = \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (\text{I-17b})$$

les α_i les cosinus directeurs de M suivant les axes du cube, et avec K_1 , K_2 et K_3 les coefficients d'anisotropie caractéristiques du matériau. De façon générale, K_2 et K_3 sont faibles par rapport à K_1 et peuvent par conséquent être négligés [30]. Toute déviation à cette situation idéale introduit des termes correctifs qui peuvent résulter de déformations élastiques du cristal : on considère alors l'anisotropie magnétoélastique. L'énergie d'anisotropie magnétoélastique n'est en fait rien d'autre que la différentielle de l'énergie magnétocristalline par rapport à la déformation. Une autre déviation à la situation idéale du matériau massif est la présence d'interfaces, qui correspond à une brisure de symétrie du fait de la taille finie. On est amené à introduire des termes d'énergie d'anisotropie de surface, de marches qui s'expriment en fonction de la symétrie du cristal et de l'interface. Dans la pratique, l'ensemble de ces contributions microscopiques peut être regroupé en seul terme d'anisotropie E_a , caractérisé par des coefficients d'anisotropie effectifs κ_1 , κ_2 , κ_3 , ... qui englobent l'ensemble des contributions à l'anisotropie du matériau : magnétocristalline, surface, marches...

	K_1 (erg/cm ³).10 ⁴	K_2 (erg/cm ³).10 ⁴	μ_B /atome	M_s (emu/cm ³)
Fe	48.1	0.12	2.218	1714
Ni	-5.48	-2.47	0.614	484
Co	412	143	1.715	1422

Tableau I.1 : valeurs de quelques grandeurs magnétiques pour le cobalt, le nickel et le fer : constantes d'anisotropie, moment magnétique en magnéton de Bohr par atome, aimantation à saturation.

C) L'énergie Zeeman, E_Z

Elle traduit l'interaction d'un champ magnétique extérieur avec la distribution d'aimantation du matériau. Elle s'exprime par :

$$E_Z = - H.M.\cos(\varphi) \quad (I-18)$$

avec φ l'angle entre le champ appliqué H et la direction de l'aimantation M .

D) L'énergie magnétostatique ou énergie dipolaire, E_d

Bien que l'interaction d'échange favorise un alignement des moments magnétiques parallèles entre eux, tous les spins d'un matériau ferromagnétique ne sont pas nécessairement alignés en absence de champ extérieur. De ce fait, un matériau ferromagnétique n'est pas obligatoirement dans une configuration magnétique monodomaine. En effet, les interactions dipolaires entre moments magnétiques induisent des forces magnétostatiques qui tendent à orienter les moments magnétiques dans des directions opposées, engendrant ainsi une configuration magnétique multidomaine qui correspond à un état de moindre énergie. Cependant, les parois de domaines, qui sont des zones de transition entre domaines d'aimantation opposée, coûtent de l'énergie d'échange. En outre, les interactions magnétostatiques étant fortement corrélées à la géométrie de l'échantillon, elles constituent la cause de l'anisotropie magnétique dite de forme. Le matériau ferromagnétique, par son aimantation, génère lui-même un champ magnétique : le champ démagnétisant $H_D = -N_i M$ qui empêche la formation de pôles magnétiques ; N_i désigne le facteur démagnétisant dans la direction i considérée ; il est relié à la forme exacte de l'échantillon. Par exemple, pour un ellipsoïde allongé, on a [30]:

$$E_d = 2\pi(N_x - N_z M_S^2 \sin^2 \theta') + 2\pi N_z M_S^2 \quad (\text{I-19})$$

avec θ' l'angle entre l'axe z de révolution et la direction d'aimantation.

E) Théorie micromagnétique

Il existe de nombreux modèles micromagnétiques qui rendent compte de l'influence des processus (de retournement) d'aimantation sur les caractéristiques ferromagnétiques. Le modèle de **Stoner –Wohlfarth** est de loin le plus utilisé lorsqu'il s'agit de prévoir et d'expliquer le comportement magnétique d'un système en fonction du champ magnétique qui lui est appliqué [32]. Cependant, ce modèle ne s'applique qu'à l'étude d'un système magnétique monodomaine, c'est-à-dire que tous les moments magnétiques sont colinéaire et repose sur le calcul des énergies d'anisotropie et Zeeman. L'énergie d'un système uniaxe par unité de volume peut s'écrire sous la forme :

$$E_T^V = K_1^{eff} \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - M_s H \cos(\theta - \varphi) \quad (\text{I-20})$$

où K_1^{eff} est la première constante d'anisotropie « effective » qui tient compte de l'anisotropie magnétocristalline, de forme, de surface, magnétoélastique...

K_2 est la seconde constante d'anisotropie magnétocristalline.

M_s est l'aimantation à saturation.

H est la valeur du champ appliqué.

θ est l'angle entre l'aimantation et l'axe c

\vec{c} , \vec{M} , et \vec{H} , supposés dans le même plan

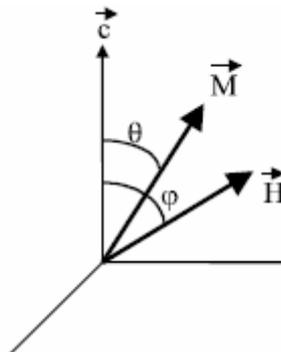


Figure I.16: configuration pour laquelle l'équation (I-20) a été calculée.

A partir de l'équation (I-20), il est possible de déduire les courbes d'aimantation, et les champs de saturation pour une orientation donnée du champ en minimisant l'énergie totale par unité

de volume par rapport à l'angle θ . Dans le cadre de l'étude du magnétisme des couches minces de nickel nous utiliserons un autre formalisme pour décrire et expliquer le processus d'aimantation local et macroscopique de ces couches minces de nickel car elles ne possèdent pas une configuration magnétique monodomaine.

❖ Le modèle de KOOY et ENZ

La taille des domaines qui s'établissent au sein d'une couche mince est déterminée par la minimisation de l'énergie totale. Ce modèle considère que dans le cas particulier où le champ appliqué et l'aimantation du film sont nuls, l'énergie totale du film se réduit aux contributions énergétiques des parois, du champ démagnétisant [41]. On obtient alors l'expression de la période magnétique en fonction de l'épaisseur

$$d = 2\pi^2 e \sigma_p \frac{1 + \sqrt{\mu}}{16\epsilon M_s^2} \quad (\text{I-21})$$

avec :

e , l'épaisseur de la couche mince magnétique

σ_p , la densité d'énergie de paroi de domaine ($\sigma_p = \pi\sqrt{AK}$, A , la constante d'échange et K la constante d'anisotropie du matériau)

M_s , l'aimantation à saturation

ϵ , un facteur numérique dépendant de $\mu = 1 + \frac{2\pi M_s^2}{K}$, de l'épaisseur e de la couche mince et

de la période des domaines. Ce modèle permet de calculer la taille des domaines magnétiques. Ainsi, nous comparerons les résultats obtenus en utilisant l'équation (I-21) à la taille des domaines déduite des mesures de Microscopie à Force Magnétique.

1.5. Relation topographie-ferromagnétisme

L'effet de la topographie de surface sur les propriétés magnétiques n'est pas un problème récent [33, 34]. De ce fait, ce sujet d'étude a fait l'objet d'un certain nombre de travaux théoriques et expérimentaux. Dans le cadre de l'électrodéposition, les travaux établissant une corrélation directe entre la topographie et le comportement ferromagnétique des couches minces sont peu nombreux et en donnent une approche qualitative [35, 36].

- La rugosité de surface fait varier les caractéristiques magnétiques car elle augmente la sensibilité à l'oxydation et la perturbation des processus de retournement d'aimantation [36, 37].

- La distribution et la taille des grains affectent l'interaction magnétique granulaire [38].
 - La forme et la taille des grains modifient l'anisotropie magnétique de surface [39].
- Dans cette partie, nous ne présentons que les modèles directement liés aux paramètres topographiques (taille de grains, rugosité) faisant l'objet de notre étude.

1.5.1 Le modèle de Kittel

Ce modèle établit que le champ coercitif H_C est inversement proportionnel au diamètre moyen D du grain considéré comme sphérique et monodomaine (une seule orientation magnétique) :

$$H_C = H_0 \left(1 - \frac{D_0}{D} \right) \quad (I-22)$$

Avec H_0 et D_0 deux constantes propres au matériau.

1.5.2 Le modèle de Néel

L. Néel [33] a montré les limites de cette loi (*équation I-22*) et a lui-même proposé une relation entre ces deux paramètres. Il a effectué le calcul du champ coercitif d'un petit grain multi domaine cubique de côté D et a trouvé une relation du type :

$$H_C \propto D^{-2/3} \quad (I-23)$$

Dans les années 1960, J.C Lloyd et R.S. Smith [34] reprennent les travaux de Néel et montrent que la rugosité perturbe le champ coercitif. Partant de la relation en puissance de Néel liant le champ coercitif à l'épaisseur e de la couche mince :

$$H_C(e) = A.e^{-n} \quad (I-24)$$

on peut démontrer que les variations de H_C sont proportionnelles à la rugosité :

$$\ln(H_C) = \ln(A) - n \ln(e) \Rightarrow \frac{dH_C}{H_C} = -n \frac{de}{e} \Rightarrow \Delta H_C = \left(\frac{n.H_C}{e} \right) \Delta e \quad (I-25)$$

On peut assimiler Δe à la rugosité rms car il s'agit d'une fluctuation de l'épaisseur, d'où :

$$\Delta H_C \propto \sigma \quad (I-26)$$

Plus la surface est rugueuse et plus le champ coercitif est perturbé.

1.5.3 Le formalisme de A. Khapikov

Ce modèle rend compte de l'effet de la topographie (rugosité RMS) sur le processus de retournement de l'aimantation [42]. Si le retournement de l'aimantation se fait par rotation cohérente des spins, on a :

$$\frac{H_C^{SR} M_S}{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{M_r}{M_S}}\right)} \approx \text{constante} \quad (\text{I-27})$$

avec H_C^{SR} , le champ coercitif, M_S l'aimantation à saturation et M_r l'aimantation rémanente. En revanche, si c'est la nucléation-propagation des parois de domaines qui est le processus impliqué dans le retournement d'aimantation, on alors :

$$2H_C^{DW} M_r \approx \text{constante} \quad (\text{I-28})$$

Du point de vue industriel, il est important de limiter et contrôler la rugosité de surface des alliages ferromagnétiques dans la mesure où ils servent de supports magnétiques de l'information : (bandes magnétiques, magnétographie). En effet, pour limiter les pertes magnétiques par hystérésis, il est nécessaire de réduire au maximum la rugosité. Ainsi dans le domaine de l'information, il est préférable d'avoir des couches planes plutôt que des couches texturées et rugueuses.

I.6. Conclusion.

Nous avons comme objectif d'une part de décrire et de définir les paramètres topographiques (rugosité RMS, taille des grains...) et les caractéristiques ferromagnétiques (champ coercitif H_C , l'aimantation rémanente M_r et l'aimantation à saturation M_S) et d'autre part de donner les notions nécessaires pour comprendre le lien entre la topographie des couches minces et le ferromagnétisme. Nous avons également abordé les principaux modes de croissance impliqués dans les processus à l'équilibre thermodynamique et en régime cinétique (hors équilibre) qui considère la diffusion surfacique des ad-atomes comme c'est le cas avec l'électrodéposition. De plus, l'étude de la croissance hors équilibre présente deux aspects : une approche dynamique et une approche analytique. La première permet d'une part d'établir le caractère fractal des couches minces et d'autre part d'évaluer les coefficients de diffusion surfacique des ad atomes. La seconde approche permet d'identifier le mode de croissance impliqué dans la formation des couches minces électrodéposées.

Enfin, un de ses principaux objectifs était de faire un état des lieux de la relation entre la topographie de surface et les propriétés ferromagnétiques des couches minces. Il ressort de cette étude que la topographie de surface, en l'occurrence la rugosité RMS perturbe et modifie les caractéristiques ferromagnétiques des couches minces. En effet, le formalisme de A. Khapikov montre que la rugosité RMS des couches minces a un impact sur le processus de

retournement de l'aimantation. Le modèle de Néel rend compte de l'évolution de la coercivité des couches minces ferromagnétiques avec leurs épaisseurs.

Références bibliographiques

- [1]. T. Zhao, D. Zagidulin, G. Szymanski, J. Lipkowski, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 2255-2260.
- [2]. W.M. Tong, R.S. Williams, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 45 (1994) 401.
- [3]. M. Senthilkumar, N.K. Sahoo, S. Thakur, R.B. Tokas, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1608-1619.
- [4]. VEECO, Nanoscope IIIa, Analyze command Theory, Version 5.12.
- [5]. C. Eisenmenger-Sittner and A. Bergauer, *Mat. Res. Soc. Proc.* Spring meeting 2001.
- [6]. M. Aguilar, E. Anguiano, J.A. Aznárez, J.L. Sacedón, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 935-939.
- [7]. P. Klapetek, I. Ohlídal, J. Bilek, *Ultramicroscopy* 102 (2004) 51-59.
- [8]. A.A. Petrosian and F.G. Meyer, Wavelets in signal and image analysis ; from theory to practice, Kluwer Academic, Dordrecht ; Boston, 2001.
- [9]. J.M. Bennett and L. Mattson, Introduction to surface roughness and scattering, Optical Society of America, Washington DC, 1989.
- [10]. S.J. Fang, S. Haplepete, W. Chen, C.R. Helms, H. Edwards, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5891.
- [11]. A. Duparre, J. Ferre-Borull, S. Gliech, G. Notni, J. Steiner, J.M. Bennett, *Appl. Opt.* 41 (2002) 154.
- [12] : S.M. Kay, Modern spectral estimation : theory and application, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1988.
- [13]. J. Buceta, J.M. Pastor, M.A. Rubio, F.J. de la Rubia, *Phys.D.* 113 (1998) 166-177.
- [14]. A. Barabasi et H.E. Stanley, Fractal concepts in surface growth, Cambridge Press, 1995.
- [15]. D.E. Wolf and J. Kertesz, *Europhys. Lett.*, 4 (1987) 651.
- [16]. J.M. Kim, J.M. Kosterlitz, *Phys. Rev. Lett.*, 62 (1989) 2289.
- [17]. J. Kertesz, T. Vicsek, *J. Phys. A.*, 19 (1986) L257.
- [18]. M. Barnsley: Fractals everywhere. Boston Academical Press, Inc., 1988.
- [19]. J.F. Gouyet, Physique et structures fractales, Masson, Paris, 1992.
- [20]. F. FAMILY et T. VICSEK, Dynamics of Fractal Surfaces., World Scientific, 1991.
- [21]. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. Solid State Physics. Saunders College Publishing, 1976.
- [22]. P. Weiss. *J. Phys.* 6, 1907, page 661
- [23]. W. Heisenberg. *Z. Phys.* 49, 1928, page 619
- [24]. H. Dreyse and C. Demangeat. *Surf. Sci. Rep.* 28, 1997, page 65

- [25]. F. Gautier. In Magnetism of Metals Alloys. Ed. M. Cyrot, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [26]. G.S. Stoner. *Proc. Roy. Soc. (London) A* 154, page 656, 1938.
- [27]. N.E. Christensen, O. Gunnarsson, O. Jepsen and O.K. Andersen. *J. de Physique C8-17*, page 49, 1988.
- [28]. A. Herpin, Théorie du magnétisme, P.U.F, Paris, 1968.
- [29]. S. Chikazumi, Physics of magnetism, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1964.
- [30]. A. Aharoni, *Phys. Rev.*, 19 (1960) 127.
- [31]. T. Vicsek: Fractal Growth Phenomena. World Scientific Publishing, Singapore, 2. Aufl., 1992.
- [32]. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Hol. Trans. R. Soc. A* **240**, 599 (1948).
- [33]. L. Néel, *Le journal de Physique et le Radium*, 17 (1956) 250.
- [34]. J.C. Lloyd, R.S. Smith, *Canadian J. Phys.*, 40 (1962) 454.
- [35]. J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst, C. Van Haesendonck, *Solid State Communications* 131 (2004) 359–363.
- [36]. H. Nathani, S. Gubbala, R.D.K. Misra, *Materials Science and Engineering B* 121 (2005) 126–136
- [37]. P. Gollion, Thèse de doctorat, Lyon, 1993.
- [38]. G.A. Jones, D.A. Srinivasan, P.J. Grundy, G.J. Keeler, *J. Mat. Sci.*, 27 (1992) 6244.
- [39]. Z.T. Diao, K. Meguro, S. Tsunashima et M. Jimbo, *Phys. Rev. B*. 53 (13)(1996)8227.
- [40] M.Karder, G.Parisi, and Y. C. Zhan, *Phys. Rev. Lett.* **56** 889 (1986).
- [41]. M. Hehn, Thèse de l'université Louis Pasteur, Strasbourg (1997).
- [42]. A. Khapikov, L. Uspenskaia, J. Ebothé et S. Vilain, *Phys. Rev.***B.57** (23) (1998).14994.
- [43] E. Bauer. *Z. Kristallogr.* **110**, pages, 372-394, 1958.
- [44]. M. Saitou, W. Okama, M. Mori, and W. Oshikawa, *Appl. Surf. Sci.* **185** (2001) 79-83.
- [45]. M. Saitou, W. Oshikawa, M. Mori, and A. Makabe, *J. Electrochem. Soc.* **148** (12) C-780-C-783 (2001)
- [46]. E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, 1995 *J. Electroanal. Chem.* **397** 111.

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1. Introduction	36
II.2. Méthodes expérimentales d'élaboration des couches minces	37
II.2.1 La cellule électrochimique.	37
A)- Les électrodes.	38
B)- Le potentiostat/galvanostat.	39
II.2.2 Principe général de l'électrodéposition	39
A)- Réaction d'oxydo-réduction	39
B)- Le bain d'électrodéposition.	40
C)- Electrocrystallisation	41
D)- Voltampérométrie cyclique	42
E)- Chronoampérométrie	44
II.3. Caractérisation des couches minces	44
II.3.1 Mesure d'épaisseur	44
A)- épaisseur théorique : loi de Faraday	44
B)- Mesure d'épaisseur par microanalyse X	45
II.3.2 Analyse structurale et morphologique	45
A)- Détermination de la structure	45
B)- Caractérisation locale topographique et magnétique des couches minces	47
B.1)- Dispositif expérimental.	47
B.1.1)- Principe de fonctionnement (AFM-MF)	47
B.1.2)- Modes de fonctionnement	49
B.2)- Conditions d'analyse	50
B.2.1)- La méthode dite en « lift mode ».	51
B.2.2)- Intensité des forces mesurables :	52
B.3)- Principe du contraste MFM	52
B.4)- Avantages et limitations expérimentales	53
C)- Caractérisation magnétique macroscopique	54
C.1)- Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)	54
C.2)- Magnétomètre à détection SQUID	55
Références bibliographiques	57

II.1. Introduction

Ce chapitre passe en revue les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation, utilisées au cours de mon travail de thèse : la *chronoampérométrie* (en courant continu pour mesurer l'impact de la diffusion et l'influence du substrat sur la formation des couches de nickel car, en courant pulsé, la diffusion des ad-atomes est limitée) et la *voltampérométrie cyclique* pour la fabrication de couches minces de nickel. Pour l'étude des propriétés structurales et morphologiques de ces couches minces, nous avons utilisé la *diffraction des rayons X*, avec ses différentes géométries et la *microscopie à force atomique* (AFM). La **diffraction des rayons X** est une technique d'analyse structurale non-destructive, dont la mise en oeuvre est faite après le dépôt. Elle permet de caractériser la nature cristalline des dépôts et d'en contrôler la qualité cristallographique. Les informations obtenues par cette analyse sont notamment *l'orientation cristalline et l'épaisseur totale* d'un dépôt réalisé sur un substrat. Etant donné que les couches minces de nickel étudiées dans le cadre de ce travail de thèse ont été préparées par électrodéposition, leur structure cristallographique est, de manière générale, polycristalline, c'est à dire que les grains sont totalement désorientés les uns par rapport aux autres. Au mieux, les échantillons peuvent être texturés, c'est-à-dire que l'orientation d'un axe cristallographique est commune d'un grain à l'autre mais qu'il n'existe aucune cohérence cristallographique dans le plan de croissance. Ainsi, ce que l'on va sonder par diffraction des rayons X, c'est la présence d'une certaine texture dans les différentes couches. L'observation des couches minces en **microscopie électronique en transmission (MET)** peut fournir de nombreuses informations sur la microstructure des échantillons. Ces informations proviennent d'une étude très localisée dans le réseau direct ainsi que dans le réseau réciproque. Cependant, l'obtention des images par cette technique nécessite une étape d'amincissement des échantillons sous forme de lamelles fines transparentes aux électrons, l'épaisseur limite étant déterminée par l'énergie des électrons utilisés, ce qui en fait une méthode assez contraignante, d'où le choix de la diffraction de rayons X.

Les propriétés magnétiques macroscopiques à température ambiante des couches minces de nickel ont été étudiées à l'aide de la *magnétométrie à échantillon vibrant* (VSM) mise à notre disposition par le laboratoire de physique des matériaux de Nancy (LPM). Cette étude aurait pu être menée à l'aide d'un *magnétomètre à gradient de champ alternatif* (AGFM) ou d'un *magnétomètre à détection SQUID*. Par ailleurs, nous avons eu recours à une méthode d'imagerie magnétique pour déterminer le type de paroi et la forme des domaines des couches

minces de nickel. Deux techniques d'imagerie sont aisées et bien adaptées à une caractérisation des couches et nanostructures :

○ le **microscope à force magnétique (MFM)** est un microscope à force atomique (AFM) qui utilise une pointe recouverte de quelques dizaines de nanomètres de matériau magnétique. Le MFM sonde les champs dipolaires issus de l'échantillon (il s'agit donc d'une méthode indirecte, et potentiellement perturbatrice). Sa résolution est de 50 nm environ.

○ la **microscopie Kerr** est une microscopie optique tirant parti de la modification de la polarisation des ondes lumineuses réfléchies sur une surface magnétique (rotation et ellipticité). Elle permet de mesurer directement les composantes planaire (effet Kerr transverse ou longitudinal) ou perpendiculaire (effet Kerr polaire) de l'aimantation des quelques dizaines de nanomètres de la surface. Elle est particulièrement adaptée aux *surfaces lisses* et présente une résolution ultime de l'ordre de la longueur d'onde utilisée, quelques centaines de nanomètres. Nous avons opté pour la microscopie à force magnétique dans la mesure où les couches minces de nickel élaborées dans nos conditions expérimentales présentent des rugosités de plusieurs dizaines de nanomètres.

II.2. Méthodes expérimentales d'élaboration des couches minces

Dans ce paragraphe, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration des couches minces, puis les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation structurale et morphologique.

II.2.1 La cellule électrochimique.

La cellule électrochimique est constituée d'un bécher de 250ml contenant un électrolyte (dont nous donnerons la composition plus loin) dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence comme illustré *figure II-1a*. Tous les dépôts électrochimiques sont réalisés à température ambiante et à pH constant (pH \approx 4 car il est nécessaire de s'affranchir des formes hydroxydes de nickel qui apparaissent selon le diagramme de Pourbaix, à des pH supérieurs à 4).

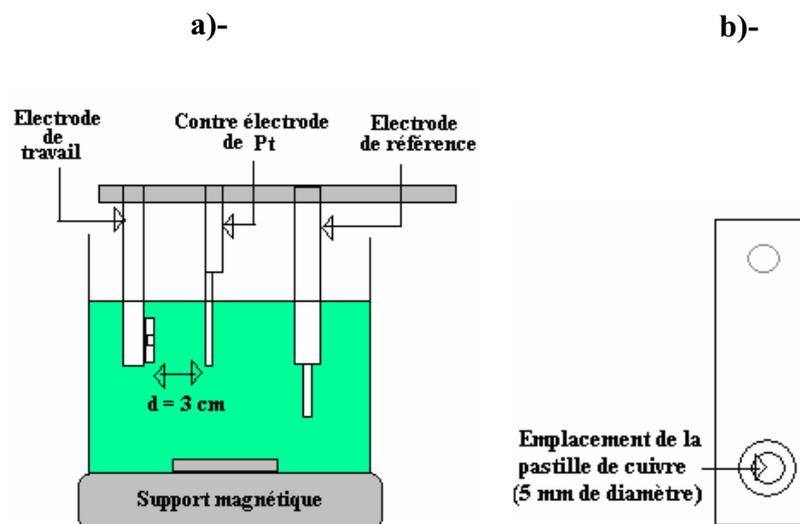


Figure II.1 : Dispositif expérimental : a) cellule d'électrodéposition ; b) électrode de travail

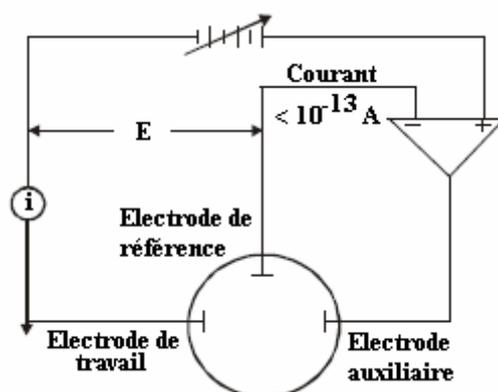


Figure II.2 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat/galvanostat.

A)- Les électrodes.

L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$: $E_{\text{ref}} = 0.24 \text{ V/ENH}$ (électrode normale à hydrogène)).

L'électrode auxiliaire (anode ou contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99.99%. En raison de la formation d'oxyde sur la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées car elles sont inertes dans les bains de nickelage [2-3].

Les substrats de dépôts constituent chacun à leur tour, l'électrode de travail :

Une pastille de cuivre polycristallin pur à 99.99 % de surface totale égale à 0.5 cm^2 encastrée dans le porte échantillon présenté *figure II-1b*.

- Une plaque rectangulaire d'ITO (100 nm d'oxyde d'indium et d'étain déposé sur une plaque de verre) de surface totale égale à 0.5 cm²
- Une plaque de verre rectangulaire de surface totale sur laquelle ont été déposés par CVD successivement 25 nm de chrome (Cr) et 100 nm d'or (Au)

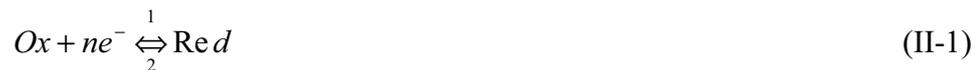
B)- Le potentiostat/galvanostat.

Constitué d'un galvanostat PGP 201 modèle Voltalab 21 avec générateur de signaux piloté par un logiciel de travail (Voltmaster 1) de chez *Radiometer Analytical*, le montage expérimental peut être schématisé comme illustré *figure II.2*.

II.2 Principe général de l'électrodéposition

A)- Réaction d'oxydo-réduction

Considérons une solution contenant le couple oxydo-réducteur Ox/Red tel que :



Le potentiel E de la solution est alors défini et calculable par la **loi de Nernst** :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) \quad (II-2)$$

avec E_0 , le potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré,

F , constante de Faraday, (96500 C/ mole d'électrons)

n , nombre d'électrons,

R , constante des gaz parfaits, (8.314 J.K-1.mol⁻¹)

T , température absolue,

c_{Ox} et c_{Red} , concentrations des espèces Ox et Red. Soit à 25°C, avec E en volts

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log\left(\frac{c_{Ox}^{sol}}{c_{Red}^{sol}}\right) \quad (II-2a)$$

avec c_{Ox}^{sol} et c_{Red}^{sol} les concentrations des espèces Ox et Red en solution. Lorsqu'une électrode solide constituée d'un conducteur métallique inattaquable est plongée dans la solution contenant le couple Ox/Red, celle-ci prend le potentiel d'équilibre précédemment calculé que nous notons

$$E = E_{eq} + \frac{0.058}{n} \log\left(\frac{c_{Ox}^{sol}}{c_{Red}^{sol}}\right) \quad (II-2b)$$

Ce potentiel peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée (soit $E_{\text{réf}}$ sa valeur) :

$$\Delta E = E_{\text{eq}} - E_{\text{réf}} \quad (\text{II-2c})$$

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un **surpotentiel** (ou **surtension**) d'électrode

$$\eta = E - E_{\text{eq}} - IR_s \neq 0 \quad (\text{II-2d})$$

avec R_s , la résistance de solution (Ω),

I , le courant d'électrolyse considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (*figure II-3*)

Le terme $I.R_s$ représente le terme de chute ohmique.

L'établissement de ce **surpotentiel** (ou **surtension**) d'électrode provoque une évolution du système oxydoréducteur (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. L'imposition de $E \neq E_{\text{eq}}$ oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode.

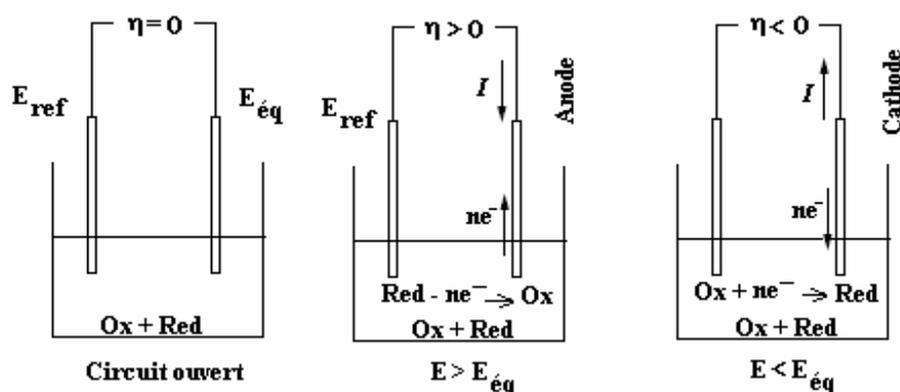


Figure II.3 : Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice

B)- Le bain d'électrodéposition.

Le bain d'électrodéposition est, dans tous les cas, composé comme suit :

- 1M de sulfate de nickel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (FLUKA)
- 0.3M d'acide borique, H_3BO_3 (FLUKA)

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la **précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$** si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition d'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action étant, d'après la littérature, maximale vers pH 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage dont on veut maintenir le pH entre 3 et 5 [1]. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel [2].

C)- Electrocrystallisation

Dans le cas d'une électrode solide constituée d'un métal (cathode), la polarisation de celle-ci implique la réduction des espèces électroactives (ions métalliques) en solution et le métal se dépose sur la cathode : c'est l'électrocrystallisation. Il est d'usage de décrire ce transport de matière par le biais de trois processus simples :

- La diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode ;
- La migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- La convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : électrode tournante)

Dans le cas général, l'investigation des processus électrochimiques à l'électrode est effectuée en présence d'un très large excès d'électrolyte support dans le but de minimiser l'effet de la migration des espèces électroactives en solution. De ce fait, deux types de comportement sont à considérer :

- La diffusion naturelle pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles)
- La diffusion convective stationnaire (par exemple rotation d'une électrode disque plan à vitesse constante)

Le modèle le plus simple est celui de la diffusion linéaire à une électrode plane. Dans ce cas, il est supposé que l'électrode est parfaitement plane et de dimensions infinies. Ainsi, la variation de la concentration ne peut avoir lieu que perpendiculairement à la surface de l'électrode. Les gradients de concentration des espèces dissoutes, du fait de la réaction électrochimique, diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la surface de l'électrode. On

retrouve la solution pratiquement homogène à une certaine distance δ de l'électrode (à condition que le volume du compartiment de cellule contenant la solution soit suffisamment vaste pour cela). La couche finie d'épaisseur δ autour de l'électrode dans laquelle se sont établis les gradients de concentration, et par suite les flux de diffusion, est dénommée *couche de diffusion* (figure II-4).

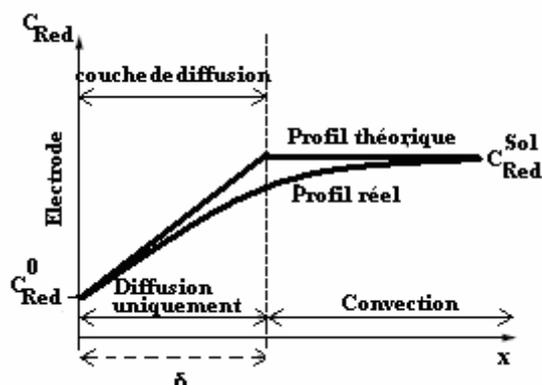


Figure II.4: Profil de concentration de l'espèce Red au cours de la réaction $\text{Red} - n\text{e}^- \rightarrow \text{Ox}$ (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où Red est consommé par une électrolyse en régime de diffusion convective stationnaire.

D)- Voltampérométrie cyclique

Le principe de la **voltampérométrie cyclique** est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c \quad (\text{II-4})$$

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- la vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite)
- la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution
- la vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons.

La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t . Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé. Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux).

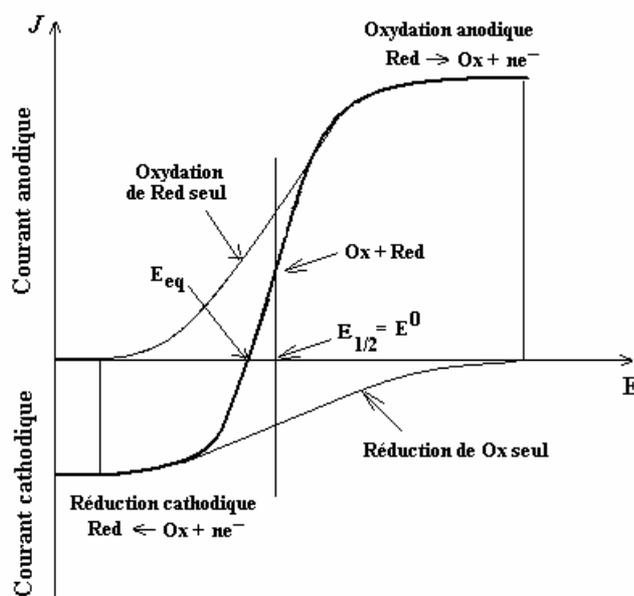


Figure II.5: Courbe courant-potentiel en régime de diffusion convective stationnaire pour un système rapide $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + \text{ne}^-$.

E)- Chronoampérométrie

En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue du potentiel d'électrode rend complexe l'interprétation des réponses $j = f(t)$. Il apparaît donc plus simple d'opérer en fixant l'une des deux grandeurs, soit le potentiel E , soit l'intensité de la densité de courant j . Dans le premier cas, à potentiel fixe, la variation $j = f(t)$ de la densité de courant conduit à la mise en oeuvre de la technique appelée chronoampérométrie. Ainsi, lorsque la surtension η est suffisamment élevée (équation. II-2d), $j = f(t)$ s'exprime de manière simple selon la relation dite de Cottrell :

$$J(t) = \frac{nFD_{\text{Red}}C_{\text{Red}}^{\text{Sol}}}{(\pi D_{\text{Red}}t)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II-5})$$

où D_{Red} représente le coefficient de diffusion de l'espèce réduite (ou réductrice). La relation de Cottrell comprend le terme $(\pi Dt)^{1/2}$, qui a les dimensions d'une longueur: c'est l'épaisseur δ de la couche de diffusion qui croît avec le temps.

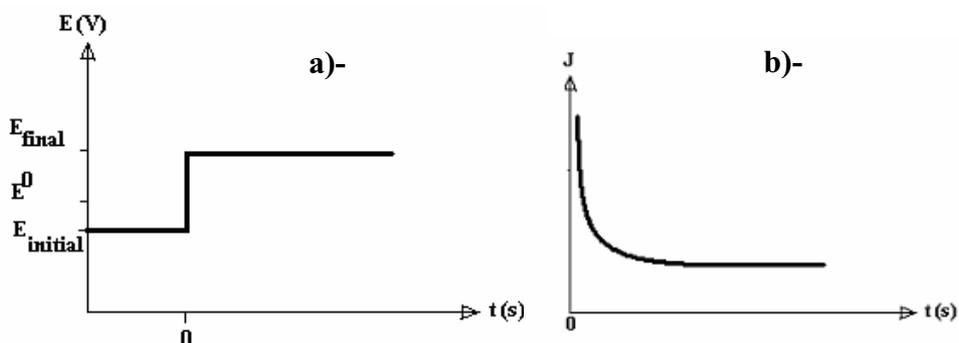


Figure II.6 : chronoampérométrie : a)- profil de la variation du potentiel d'électrode E en fonction du temps ; b)- profils de la variation de la densité de courant j en fonction du temps t pour un saut de potentiel de E_{initial} à E_{final}

II.3. Caractérisation des couches minces

II.3.1 Mesure d'épaisseur

A)- épaisseur théorique : loi de Faraday

L'épaisseur (théorique) des couches de nickel élaborées par chronoampérométrie, a été calculée à partir de la loi de Faraday. C'est une loi qui relie l'épaisseur du dépôt e :

- au temps d'électrodéposition t ,
- à la densité de courant J ,
- à sa masse molaire M ,
- à sa valence n ,
- à sa masse volumique ρ , et
- au rendement de courant cathodique R qui est défini comme le rapport de la masse mesurée sur la masse théorique déposée.

$$e = \frac{M.J.R}{965.n.\rho} t \quad (\text{II-6})$$

B)- Mesure d'épaisseur par microanalyse X

L'épaisseur évaluée théoriquement par le biais de la loi de Faraday est mesurée par microanalyse X. Ces mesures ont été effectuées avec un microscope électronique (JEOL JSM-5400LV) avec un filament en LaB₆ associé à un détecteur Si(Li) muni d'une fenêtre ultra fine. Les mesures sont faites sur trois différentes zones d'environ 300 μm *220 μm pour chaque échantillon afin d'avoir une valeur moyenne de l'épaisseur. Les spectres de rayons X correspondants sont obtenus avec des tensions d'accélération de 20 et 30 KV, avec temps d'acquisition de 100 secondes.

Le logiciel commercial (STRATAGEM, SAMx France) basé sur les travaux de Pouchou et al. [32] a été utilisé pour quantifier les épaisseurs. Ce logiciel utilise une méthode itérative pour déterminer les épaisseurs (et les concentrations) à partir d'échantillons standards mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons analysés.

II.3.2 Analyse structurale et morphologique

A)- Détermination de la structure

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale "ex-situ" des couches minces [4]. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre Brüker D8 Advance (au DTI à l'université de Reims). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (l'émission K_{α} du Cuivre de longueur d'onde $\lambda =$

1.54056 Å) et la géométrie de mesure θ - 2θ . Lorsque l'angle θ varie, des pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires qui vérifient la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-7})$$

avec d_{hkl} la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin si de tels plans sont perpendiculaires au vecteur de diffusion.

θ : l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale des plans (hkl),

n : l'ordre de la réflexion,

λ : la longueur d'onde.

○ Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer

Il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction: l'effet de taille et la distorsion. Le plus important est l'élargissement des raies, dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et en utilisant la formule de Scherrer [1] en première approximation donnée ci dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente (B):

$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} \quad (\text{II-8})$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X,

B : diamètre du cristallite, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée),

θ : position du pic,

0.9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

t : la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

B)- Caractérisation locale topographique et magnétique des couches minces

B.1)- Dispositif expérimental.

B.1.1)- Principe de fonctionnement (AFM-MF)

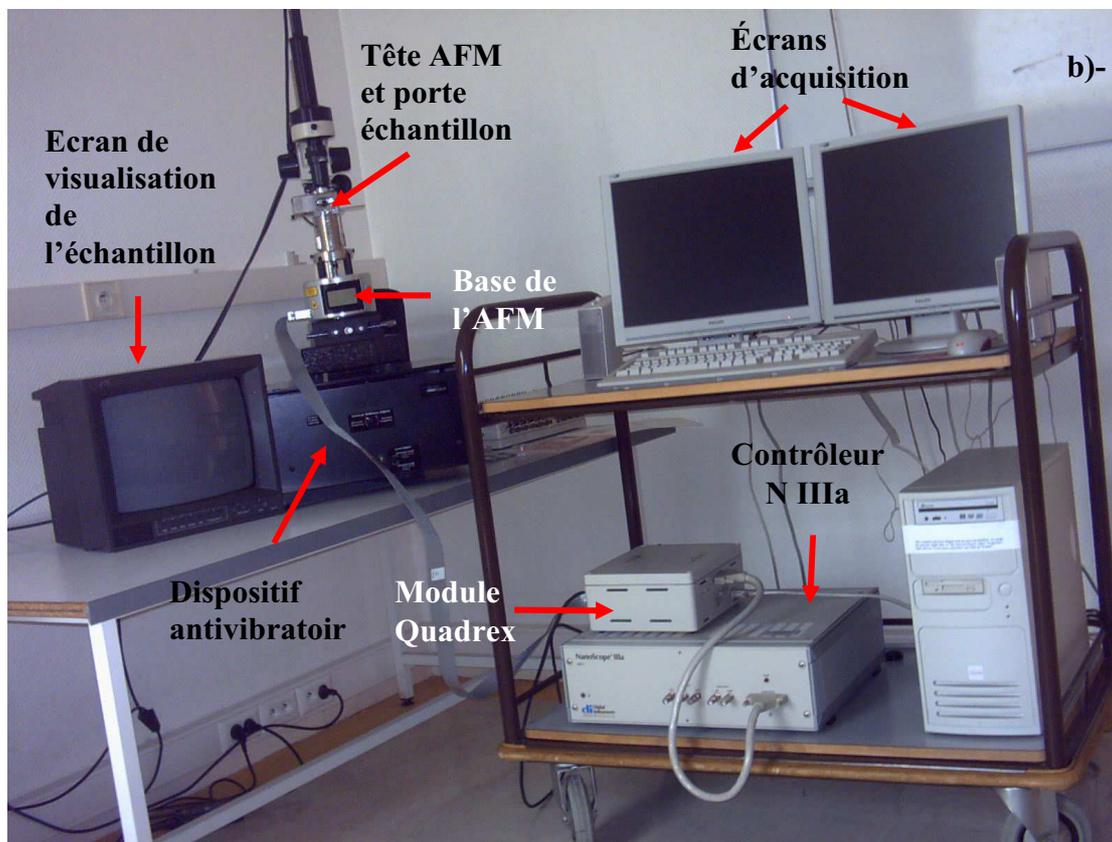
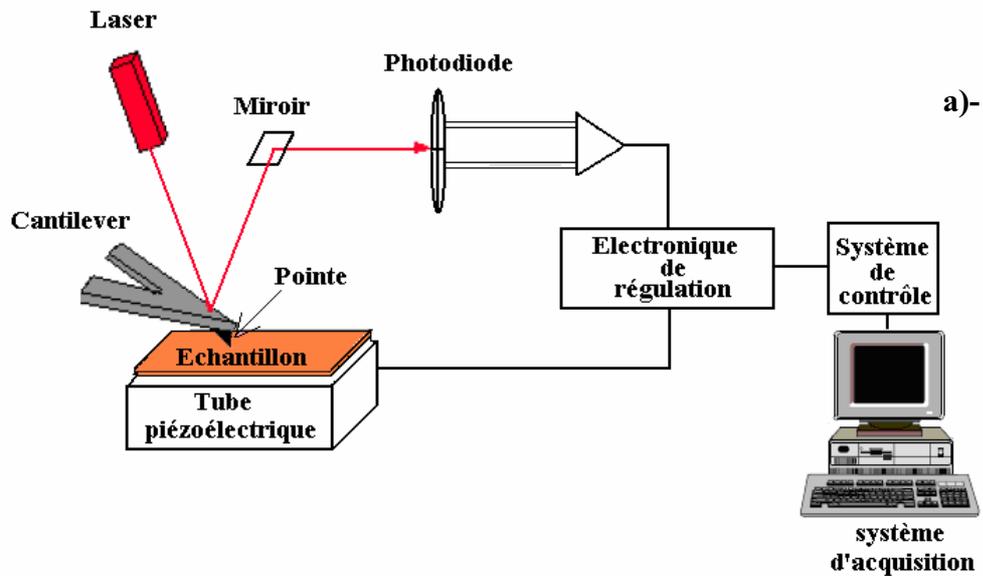


Figure II.7: a)-Représentation schématique d'un microscope à force atomique ; b)- Plan d'expérimentation.

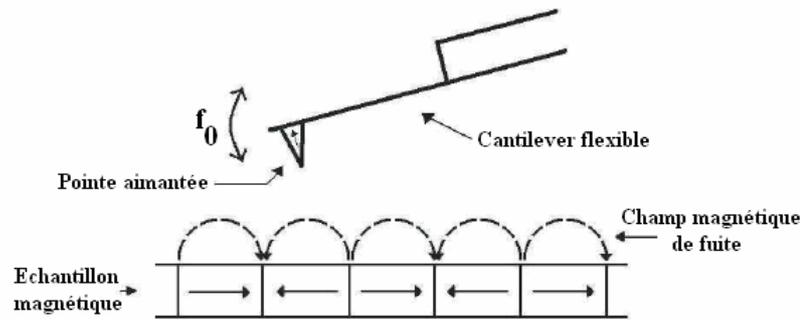


Figure II.8: Schéma de principe de l'idée de base de la microscopie à force magnétique.

L'idée de base de la microscopie à force atomique (magnétique) est illustrée *figure II-8*. Une analogie simple entre le fonctionnement d'un lecteur-enregistreur audio et un AFM-MFM peut être établie ; en effet, dans un lecteur-enregistreur, une pointe en contact avec la surface (que constitue la bande magnétique ou le disque vynil) se déplace à travers celle-ci. Les ondulations du disque font que la pointe se déplace alternativement de haut en bas. Ce mouvement est ensuite converti en signal électrique, lui-même à son tour converti en un signal audio : la musique. De la même façon, la topographie des surfaces analysées influence les mouvements de la pointe de l'AFM.

Lorsque l'AFM est utilisé en mode magnétique, la pointe (magnétique) est influencée, non seulement par les ondulations de la topographie de surface (contact mécanique pointe-échantillon), mais aussi par le champ magnétique émanant de l'échantillon comme illustré *figure II.8*. Cette interaction est ensuite convertie en signal électrique, lui-même converti par la suite en une image.

On obtient une bonne description des forces mises en jeu lors de l'interaction pointe-échantillon (Van der Waals, magnétique) en utilisant le potentiel de Lennard-Jones :

$$V(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \quad (\text{II-9})$$

où r est la distance entre l'atome du bout de la pointe et celui de la surface de l'échantillon, ε est dit paramètre énergie de Lennard-Jones, il est constant pour un type d'atomes donné, et décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum. Le terme σ qui est aussi une constante, représente la distance entre deux atomes à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales.

Lorsque la pointe est loin de la surface, seule la composante attractive est significative et alors **les forces de Van der Waals** varient en $1/r^7$, tandis que **la force magnétique** varie en $1/r^4$ [22]. Ainsi, nous pouvons raisonnablement considérer que, au voisinage de la surface mais pas trop près, la seule contribution vue par la sonde est de type Van der Waals alors que loin de la surface, c'est la contribution des forces magnétiques qui prédomine.

B.1.2)- Modes de fonctionnement

Nous ne présentons ici que les modes de fonctionnement qui ont conduit aux résultats présentés dans ce manuscrit. La microscopie à force atomique existe en deux variantes, **la microscopie de "contact"**, qui consiste à mettre en contact la pointe et l'échantillon, et la microscopie en mode **"vibrant" ou "tapping"**, dans laquelle la sonde locale frôle la surface sans la toucher. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en **modes contact** (à hauteur constante) et **tapping** (dont découle le mode lift-off utilisé en microscopie à force magnétique).

o Mode contact

Lorsque la pointe se rapproche de la surface, les nuages électroniques des atomes composant la pointe interagissent progressivement avec les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une **force répulsive**. Ces forces répulsives s'expriment pour de très faibles distances inter atomiques, elles sont donc très sensibles aux variations de distance entre la pointe et l'échantillon. La pointe est balayée sur la surface en gardant cette force constante. Les variations de hauteur nécessaires sont enregistrées sous la forme d'images.

o Mode vibrant (tapping)

Lorsque la pointe est proche de la surface, la force qui agit sur elle produit une modification de l'état du levier et suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée (technique de **modulation d'amplitude**), soit le déplacement de la fréquence de résonance (technique de **modulation de fréquence**). Pour détecter le signal, les techniques optiques [8-9] se montrent plus fiables, car de grandes déflexions sont possibles dans le cas de grandes forces d'interaction et le levier n'a pas besoin d'être ultra propre. C'est la technique de modulation d'amplitude qui est plus communément utilisée. Le signal détecté dans ce cas est relié à la fréquence de résonance du levier qui dépend du gradient de champ de force de type Van der Waals ressenti par la pointe. Cette

fréquence de résonance peut varier, selon la géométrie des leviers, entre 5 et 350 kHz, alors que les amplitudes de vibration sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. L'apparition d'un gradient de force qui agit sur la pointe a pour effet de modifier la fréquence d'oscillation du levier. La fréquence de résonance du système se trouve déplacée vers des valeurs plus basses pour des forces attractives et vers les hautes fréquences pour des forces répulsives. Ce changement de la fréquence de résonance entraîne une variation de l'amplitude de vibration du levier. Lors du balayage de la surface, la mesure de cette variation d'amplitude nous permet ainsi d'obtenir une cartographie du gradient de la force agissant sur la pointe, et donc de la topographie de l'échantillon. Les distances de fonctionnement pointe-surface sont bien plus grandes dans ce mode qu'en mode contact. La résolution latérale est relativement faible, elle est typiquement d'une dizaine de nanomètres.

B.2)- Conditions d'analyse

En mode contact, les pointes utilisées sont en nitrure de silicium (Si_3N_4) de forme pyramidales, avec des rayons de courbure entre 10 et 50 nm. Le microlevier de la pointe possède une constante de raideur $k = 0.32 \text{ N/m}$. Ainsi, la rugosité de surface mesurée, du fait de la dimension finie du rayon de courbure des pointes, est toujours inférieure à la valeur réelle [10]. Le profil réel de la surface est déformé et les informations en haute fréquence sont perdues [11-12]. Plus le rayon de courbure est petit et plus le profil de surface mesuré sera proche du profil réel [13-14]. En mode vibrant, les pointes en nitrure de silicium présentent des fréquences de résonance entre 300 et 600 kHz.

En mode magnétique (MFM), nous avons utilisé des pointes AFM en nitrure de silicium recouvertes d'un alliage magnétique Co-Cr (MESP possédant un champ coercitif H_C entre **200 et 300 Oe**) (*figure II.9*) bien qu'il soit possible d'utiliser des pointes réalisées à partir d'un fil ferromagnétique [17]. L'utilisation de pointes AFM, bien qu'elle occasionne une perte de résolution significative, assure une moindre influence de la sonde sur l'échantillon. La réduction du volume magnétique de la pointe permet de diminuer l'effet de convolution avec celle-ci [18-19]. Lorsque la couverture de la pointe est trop douce (*faible champ coercitif*), l'état d'aimantation de cette dernière peut être affecté par le champ de fuite de l'échantillon [20].

Dans tous les cas, les images obtenues au cours de ces analyses topographiques et magnétiques ont une résolution de 512×512 pixels.

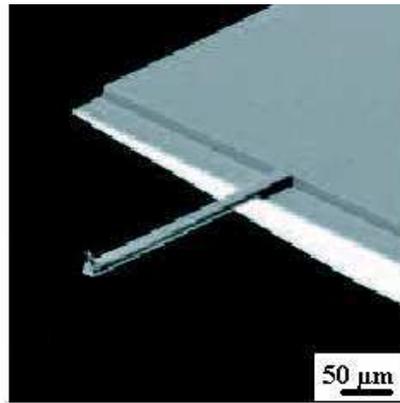


Figure II.9: Image SEM d'un système pointe-cantilever similaire à celui utilisé lors de nos analyses MFM [21].

B.2.1)- La méthode dite en « lift mode ».

Le principe pratique de ce procédé réside dans le fait que l'échantillon à analyser est balayé deux fois : un premier passage en **mode tapping** permet de mesurer le profil topographique de la surface, puis un deuxième passage, réalisé à une hauteur constante dite « hauteur de vol » au dessus du profil déterminé lors du premier passage, sert à obtenir une cartographie des forces magnétostatiques ou de leurs gradients (*figure II-10*). Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé pour toutes nos analyses une hauteur de vol constante de 100 nm afin, d'une part, de prendre en considération la rugosité assez grande de certains de nos échantillons, et de dissocier le signal topographique (forces de Van der Waals de courte portée) du signal magnétique (forces de plus longue portée) d'autre part.

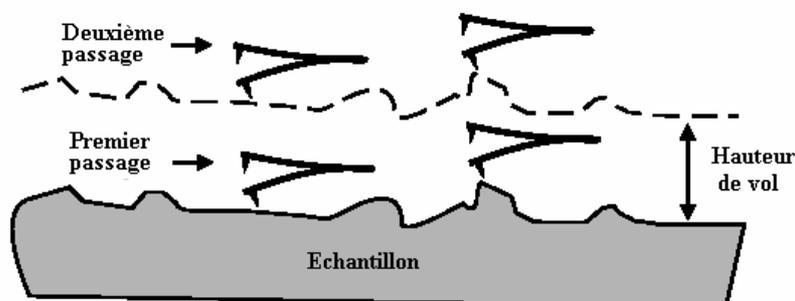


Figure II.10: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la méthode dite en "lift-mode": la pointe magnétique effectue un premier passage (mode « tapping ») à une hauteur de vol basse étant sensible à la topographie, et un deuxième passage au même endroit de la surface mais à une hauteur de vol additionnelle, où les forces magnétiques deviennent prédominantes.

B.2.2)- Intensité des forces mesurables :

On peut évaluer les ordres de grandeur des forces à mesurer dans le cas des forces de contact dans les deux cas limites d'une liaison ionique et d'une liaison de Van der Waals. Les énergies de liaison U sont alors respectivement de l'ordre de 10 eV et de 10 meV [15]. Si l'on considère les forces de contact, répulsives, elles s'exercent de façon prédominante sur une portée de l'ordre de $d = 0,02$ nm et les forces $F = \partial E / \partial z$ (de l'ordre de $F = U/z$) correspondent pour ces deux cas limites à environ 10^{-7} N et 10^{-11} N. Dans le cas des forces à longue portée, en particulier les forces de Van der Waals, $\partial E / \partial z$ est en fait beaucoup plus faible et les forces à mesurer sont donc d'intensité bien moins élevée que les forces de contact (typiquement 10^{-13} N à des distances de l'ordre de 10 nm) [16].

B.3)- Principe du contraste MFM

Dans le mode oscillant que nous utilisons, le décalage de fréquence Δf de la fréquence de vibration de la pointe est donné par

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{2K} \frac{\partial^2 E_{inter}}{(\partial \vec{n})^2} \quad (\text{II-10})$$

avec K la constante de raideur du levier, \vec{n} la direction d'oscillation de la pointe que l'on considérera comme \vec{z} et E_{inter} , l'énergie d'interaction entre la pointe et l'échantillon [17]. En supposant que les configurations magnétiques de la pointe et de l'échantillon ne sont pas perturbées au cours de la mesure, l'énergie d'interaction peut s'écrire [17] :

$$E_{inter} = - \int_{Pointe} \delta \vec{M}_{Pointe} \vec{H}_{Ech} \quad (\text{II-11})$$

où \vec{H}_{Ech} est le champ dipolaire rayonné par l'échantillon.

L'analyse détaillée du contraste MFM nécessite une modélisation de l'aimantation de la pointe. En effet, c'est une étape cruciale dans l'interprétation quantitative des images MFM et qui est discutée largement dans la littérature [17, 19, 23, 24]. Dans le cadre de notre travail, nous supposons que la pointe peut être assimilée à un dipôle ponctuel, bien que cette approximation puisse paraître quelque peu biaisée dans la mesure où la pointe est de taille finie et n'est sans doute pas aimantée de façon uniforme. Cependant, c'est avec cette approximation que les meilleures descriptions par des simulations de signaux MFM sont

obtenues [17-22]. Ainsi, le contraste MFM est relié à la dérivée seconde du champ de fuite émanant de l'échantillon :

$$\frac{\Delta f}{f} \propto \frac{\partial^2 E_{Inter}}{(\partial \vec{z})^2} = M_{Pointe}^X \frac{\partial^2 H_{Ech}^X}{\partial z^2} + M_{Pointe}^Y \frac{\partial^2 H_{Ech}^Y}{\partial z^2} + M_{Pointe}^Z \frac{\partial^2 H_{Ech}^Z}{\partial z^2} \quad (II-12)$$

En supposant que l'aimantation de la pointe est uniquement suivant \vec{Z} , on a :

$$\frac{\Delta f}{f} \propto M_{Pointe}^Z \frac{\partial^2 H_{Ech}^Z}{\partial z^2} \quad (II-13)$$

Une autre approche conventionnelle est d'assimiler la pointe à un monopole [25]. Dans ce cas, le décalage de fréquence de vibration et, par conséquent, le contraste MFM s'exprime par :

$$\frac{\Delta f}{f} \propto \frac{\partial H_{Ech}^Z}{\partial z} \quad (II-14)$$

Le contraste MFM se réduit donc à une fonction dérivée des champs émanant de l'échantillon multipliée par l'aimantation de la pointe. Les champs émanant de l'échantillon ont pour expression :

$$\vec{H}_{Ech}(\vec{r}) = \int_{Vol} \rho \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV' + \int_{Surf} \sigma \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dS' \quad (II-15)$$

avec $\rho = -div\vec{M}$, la densité de charge volumique de l'échantillon, et $\sigma = \vec{M} \cdot \vec{n}$, la densité de charge surfacique. On trouve alors le champ de fuite grâce au potentiel créé par ces charges magnétiques, comme en électrostatique. Des structures en domaines plus complexes ont toutefois été proposées dans la littérature, afin de rendre compte plus précisément de l'interaction pointe-échantillon. [26]. En outre, toutes les études MFM effectuées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées avec des pointes aimantées perpendiculairement à la surface des échantillons, c'est-à-dire verticalement. De ce fait, les images recueillies contiennent exclusivement des informations sur la composante verticale du champ de fuite émanant de l'échantillon.

B.4)- Avantages et limitations expérimentales

Parmi les qualités de la MFM, on peut citer sa bonne résolution, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'échantillon ne nécessite pas de préparation spéciale et il peut être recouvert d'une couche de protection. De plus, elle fournit des informations limitées sur la distribution

de l'aimantation dans le volume de l'échantillon. Son principal inconvénient réside dans le fait que l'interprétation des contrastes MFM n'est pas toujours chose aisée. Par ailleurs, une seconde difficulté est reliée à l'interaction mutuelle entre la pointe et l'échantillon étudié. En effet, des études effectuées sur des matériaux magnétiques doux ont montré l'existence de perturbations significatives de leur structure micromagnétique par la pointe MFM [27, 26, 29, 30]. Ces effets sont divers, pouvant aller d'une simple perturbation réversible proportionnelle au champ local de la pointe jusqu'à des interactions irréversibles, comme par exemple des déplacements de parois ou d'autres modifications de la configuration micromagnétique de l'échantillon, qui relaxe vers son état fondamental [31].

C)- Caractérisation magnétique macroscopique

C.1)- Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)

L'objet de ce magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer) est de déterminer, en fonction du champ appliqué, les propriétés magnétiques des couches minces et de petits cristaux de nature diverse (oxydes magnétiques, métaux, ...). Le principe de cet appareil repose sur une mesure du flux induit F dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe z) à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension e induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est obtenue à partir du théorème de réciprocité :

$$F = \left(\frac{B}{I} \right) \mu \quad (\text{II-16})$$

où B est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection. La tension induite e est donnée par la relation :

$$e = \frac{dF}{dt} = -\mu d \frac{(B/I)}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (\text{II-17})$$

L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo continus facilement éliminés par la détection synchrone (*figure II-11*)

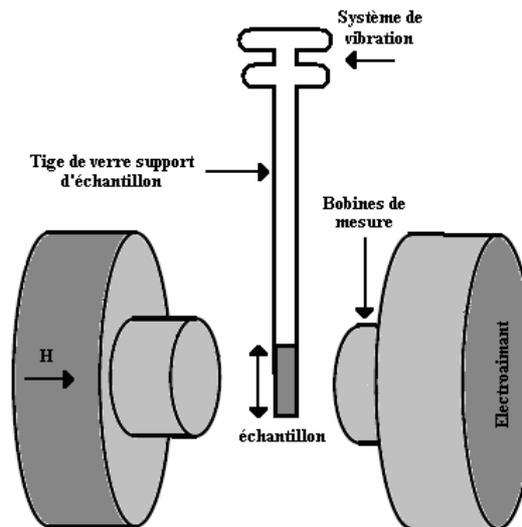


Figure II.11: Schéma de principe d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

C.2)- Magnétomètre à détection SQUID

Le principe global du magnétomètre à SQUID (superconducting quantum interference device) est de transformer en signal électrique la variation de flux induite par le déplacement de l'échantillon le long de l'axe d'une bobine. Le moment magnétique de l'échantillon, directement proportionnel à l'amplitude crête à crête de la variation de flux, est ensuite déduit de la mesure. La supraconductivité est la clé de voûte de ces appareils qui permettent de produire des champs magnétiques intenses et stables tout en détectant le moment magnétique d'un échantillon, de 14 ordres de grandeur plus faible. Pour se donner un ordre de grandeur, le flux magnétique typique produit par un échantillon est de l'ordre du quantum de flux ($1 \text{ quantum de flux} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ G.cm}^2$), le champ magnétique terrestre correspond à deux millions de quanta de flux.

Ce dispositif est basé sur l'utilisation de la jonction Josephson. Un filament supraconducteur couple le courant induit dans les boucles de détection au détecteur SQUID, qui agit en convertisseur courant-tension: lorsqu'il est correctement calibré, il produit une tension de sortie strictement proportionnelle au courant d'entrée. La calibration du système a été faite avant les mesures, en utilisant un échantillon de palladium de masse et de susceptibilité magnétique connues.

Par rapport à la magnétométrie à échantillon vibrant, le magnétomètre à SQUID permet une détermination sans ambiguïté du moment magnétique absolu de l'échantillon. De plus, les

gammes de champs magnétiques et de températures accessibles sont beaucoup plus larges (la bobine supraconductrice est capable de fournir des champs magnétiques allant jusqu'à 6 T).

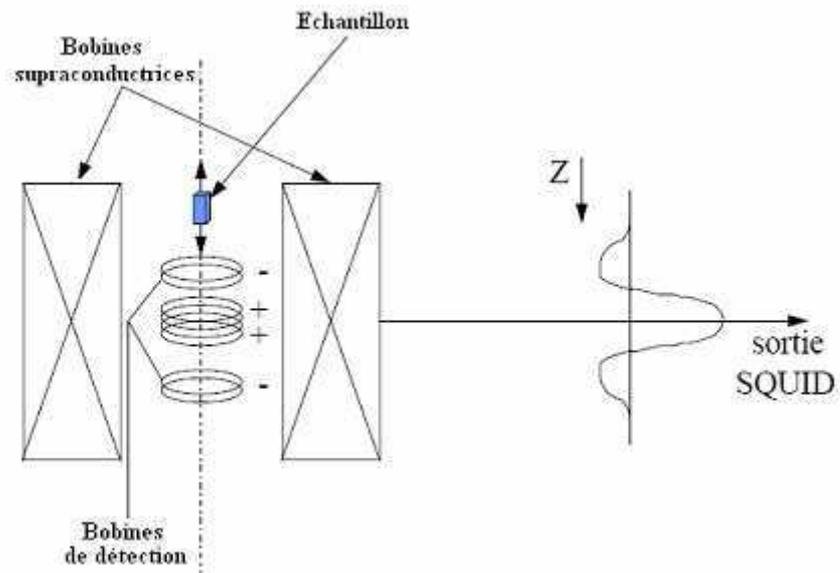


Figure II.12: Schéma de principe d'un magnétomètre à SQUID.

Références bibliographiques

- [1]. P. Beneben, F. Durut, *Nickelage électrolytique : mise en œuvre*, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, **M 1611**.
- [2]. L. Lacourcelle *TRAITE DE GALVANOTECHNIQUE*, Galva-conseils ed (1997).
- [3]. S. Gilman, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 466.
- [4]. A. Michel, thèse ULP Strasbourg, (1995).
- [5]. B.E. Warren *X-Ray diffraction* Addison-Wesley Publishing Company (1968).
- [6]. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 178.
- [7]. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [8]. G. Meyer, N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1045.
- [9]. Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1455.
- [10]. K. Yanagi et Y. Kobayashi, *IEEE Trans. Magn.* 29 (1993) 3951.
- [11]. K.L Westra, D.J. Thompson, *J. Vac. Sci. Technol.* **B**, 13 (1995) 344.
- [12]. M. Yang, F.E. Talke, *Wear*, 170 (1990) 15.
- [13]. J.P. Pelz, R.H. Koch, *Phys. Rev.* **B**, 41(1990) 1212.
- [14]. L.S. Dongmo, thèse de doctorat, Reims, 1996.
- [15]. F. Salvan, F. Thibaudau, *MICROSCOPIE À SONDE LOCALE*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, **P 895**.
- [16]. S. Decossas, thèse de doctorat, Grenoble, 2001.
- [17]. D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, J. McFadyen et T. Yogi, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1169.
- [18]. D. Rugar and P. Hansma, *Physics Today* **43** (1990) 23.
- [19]. L. Bélliard, thèse de doctorat ; Université Paris XI Orsay, 1997.
- [20]. A. Wadas, J. Moreland, P. Rice, R. R. Katti, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994), 1156.
- [21]. <http://www.mikromasch.com>.
- [22]. M. Hehn, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 1997
- [23]. C. D. Wright et E. W. Hill, *J. Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) 1726.
- [24]. P. J. A. Van Schendel, H. J. Hug, S. Martin, et H.-J. Guntherodt, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 435.
- [25]. L. Belliard, A. Thiavile, S. Lemerle, A. Lagrange, et J. Miltat, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3849.
- [26]. M. R. Scheinfein, J. Unguris, D. T. Pierce and R. J. Celotta, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5932.

- [27]. H. J. Mamin, D. Rugar, J. E. Stern, R. E. Fontana Jr., P. Kasiraj, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989), 318.
- [28]. A. Aharoni, J. P. Jakubovics, *J. Appl. Phys.* **73**, 6498 (1993).
- [29]. S. Müller-Pfeiffer, M. Schneider and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 15745.
- [30]. W. Rave, L. Belliard, M. Labrune, A. Thiaville and J. Miltat, *IEEE Trans. Magn.* **30**, (1994) 4473.
- [31]. S. Collins, thèse de doctorat, Montréal, 2004.
- [32]. J.L. Pouchou, *Anal. Chem. Acta.* **283** (1993) 283 81

Chapitre III: Transport surfacique et topographies des couches de électrodéposées de nickel

III.1. Introduction	61
III.2. Elaboration des couches minces de nickel	62
A. Présentation des substrats de dépôt	62
A.1)- Le substrat d'or	62
A.2)- Le substrat d'ITO	62
A.3)- Le substrat de cuivre	62
B. Conditions d'élaboration	63
III.3 Analyse de la structure et de la morphologie des couches de nickel	65
A. Structure cristalline des couches de nickel	65
B. Texture des couches de nickel	66
C.- La morphologie	67
III.4. Approche topographique du transport surfacique	70
A- Conditions expérimentales.	70
B- La rugosité « root-mean square RMS »	70
C- Analyse statique	72
C.1)- Détermination de l'exposant de rugosité α et de la dimension fractale D_f	72
C.2)- Le facteur topographique $\kappa = \sigma_{\text{sat}}/L_C$	75
D- Analyse dynamique	76
D.1)- Détermination de l'exposant de croissance verticale β .	77
D.2)- Corrélation avec la texture des couches de nickel.	77
E- Discussion	79
III.5 Etude des propriétés de transport surfacique	80
A)- Relation rugosité-coefficient de diffusion.	80
B)- Détermination du coefficient et de la longueur de diffusion	81
III.6 Conclusion	85
Références bibliographiques	86

III.1. Introduction

Les caractérisations structurale et morphologique des échantillons ont été réalisées au sein du LMEN. Mon travail a porté sur trois (types de) substrats :

- des couches d'or de 100 nm d'épaisseur, déposées par évaporation thermique sur une lame de verre.
- des plaques d'ITO fournies par DIAMOND COATINGS LIMITED Company
- des pastilles de cuivre pur à 99.99%.

Cette diversité de substrats vise la comparaison des propriétés topographiques et magnétiques de l'interface nickel/substrat.

Les couches minces de nickel ont été élaborées par *chronoampérométrie* en courant continu pour mesurer l'impact de la diffusion et l'influence du substrat sur la formation des couches de nickel car, en courant pulsé, la diffusion des ad-atomes est limitée et n'est donc pas propice à l'étude des phénomènes de transport. Gomez et al montrent que les conditions d'élaboration (pH, densité de courant, concentration) et la nature du substrat influencent la morphologie des couches de nickel sur des substrats de fer, platine et nickel [24, 36]

Dans ce chapitre, après avoir précisé les conditions d'élaboration des couches de nickel, nous étudierons les effets de la densité de courant J :

○ sur la structure cristalline ainsi que la texture des couches de nickel sur les trois substrats de dépôt.

○ sur la topographie (via la rugosité RMS et la taille des grains) et la morphologie des couches minces à partir d'une étude quantitative des images obtenues par microscopie à force atomique (AFM).

○ sur le caractère fractal de couches de nickel des points de vues statique (α , $K = \sigma_{Sat}/L_C$, *Chapitre I*) et dynamique (β) à travers le modèle de croissance théorique de Family-Viscek.

○ sur les propriétés de transport surfacique à travers les coefficients de diffusion surfaciques qui seront calculés à partir d'un formalisme liant la topographie de surface des couches minces à leurs conditions d'élaboration (notamment le temps de dépôt) [20, 35]. Ce formalisme permet d'étudier l'influence de la diffusion surfacique sur la formation des couches minces à partir d'images AFM.

III.2. Elaboration des couches minces de nickel

A. Présentation des substrats de dépôt

Avant électrodéposition, les surfaces des substrats sont dégraissées et nettoyées de leurs impuretés par deux bains successifs dans l'acétone puis l'isopropanol sous ultrasons. Ensuite les échantillons sont rincés avec de l'eau déionisée

A.1)- Le substrat d'or

Les couches minces d'or servant de substrat ont été préparées par évaporation thermique dans une enceinte à ultravide (pression maximale durant l'évaporation : 10^{-5} Torr). Les métaux à évaporer sont placés dans des creusets chauffés par effet joule ; le taux d'évaporation est contrôlé par une microbalance à quartz. La couche d'or (100 nm) est déposée sur une couche de chrome (25 nm), elle-même déposée sur une lame de verre de très faible rugosité. La couche mince de chrome sert de couche tampon entre l'or et le verre car, telle qu'elle est déposée, la couche d'or se décolle de la lame de verre dès qu'on la plonge dans le bain de dépôt.

A.2)- Le substrat d'ITO

L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs optoélectroniques comme électrode transparente, couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique....Les couches d'ITO sont déposées industriellement par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre.

A.3)- Le substrat de cuivre

Les échantillons de cuivre (pur à 99.99%) servant de substrats de dépôt sont des pastilles de 0.5 cm de diamètre. Ces échantillons ont été polis mécaniquement. Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs P600, P1200, P2400 et P4000 possédant des grains de plus en plus fins (respectivement de 30, 15, 10 et 5 μm). Ce traitement vise à atténuer la profondeur des rayures engendrées par les plus gros grains. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de sa rotation sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau. La dernière étape du polissage mécanique consiste à lustrer le substrat en le frottant sur un feutre imprégné de pâte diamant comportant des grains de 0.25 puis 0.1 μm . La surface ainsi obtenue est dite « poli miroir ».

Du point de vue structural, l'or et le cuivre sont tous deux polycristallins de structure cubique à faces centrées (cfc) tout comme le nickel. La structure cfc est constituée de plans compacts (1 1 1). La structure de l'ITO dépend fortement de la façon dont elle a été élaborée (température de dépôt) [23] ; dans notre cas, les substrats d'ITO sont amorphes.

Substrats de dépôt	Résistivité ($\Omega.cm$)	Rugosité rms σ (nm)
Cu	$17 \cdot 10^{-7}$	7
ITO	$4 \cdot 10^{-4}$	1.8
Au	$22 \cdot 10^{-7}$	3

Tableau. III.1: Propriétés électriques et topographiques, des substrats de dépôt.

B. Conditions d'élaboration

Les couches de nickel ont été élaborées sans agitation magnétique du bain d'électrodéposition. Le pH est maintenu à entre 3 et 4 par la présence d'acide borique (0.3 M) qui stabilise la concentration en hydrogène. Les dépôts sont réalisés par chronoampérométrie en *mode potentiostatique* dans le but de suivre l'évolution de la topographie et de la morphologie des couches de nickel sur un même substrat de dépôt (effet de la densité de courant j à *potentiel fixé* ou de l'épaisseur) puis de les comparer d'un substrat à l'autre à densité de courant (ou épaisseur) fixe, afin de mettre en évidence les effets des différents substrats dont les rugosités et résistivités sont représentées dans le *tableau III.1*.

Le choix des potentiels de dépôt pour l'élaboration des couches minces de nickel par chronoampérométrie s'est fait à partir d'expériences de voltampérométrie cyclique avec les substrats comme électrodes de travail. A pH constant, cette gamme de potentiels va de -1.1V à -1.4 V/ECS (*ECS* : électrode au calomel saturé) car, au-delà, le dégagement d'hydrogène gazeux devient perceptible (apparition d'un deuxième pic de réduction sur la courbe de voltampérométrie cyclique) et conduit à des dépôts pulvérulents [4, 24]. Ainsi, nous avons choisi des valeurs de potentiels de dépôt en mode potentiostatique dans la zone la plus cathodique par rapport au pic de changement de pente de la courbe de voltampérométrie cyclique. Pour chacun des substrats, la réduction du nickel intervient à des potentiels de

$E_{C1} \approx -871$ mV, $E_{C2} \approx -928$ mV et $E_{C3} \approx -914$ mV/ECS respectivement sur l'or, le cuivre et l'ITO (*figure III.1*). Pour toutes les expériences de chronoampérométrie (à potentiel fixé), le temps de dépôt a été fixé à $t = 60$ secondes.

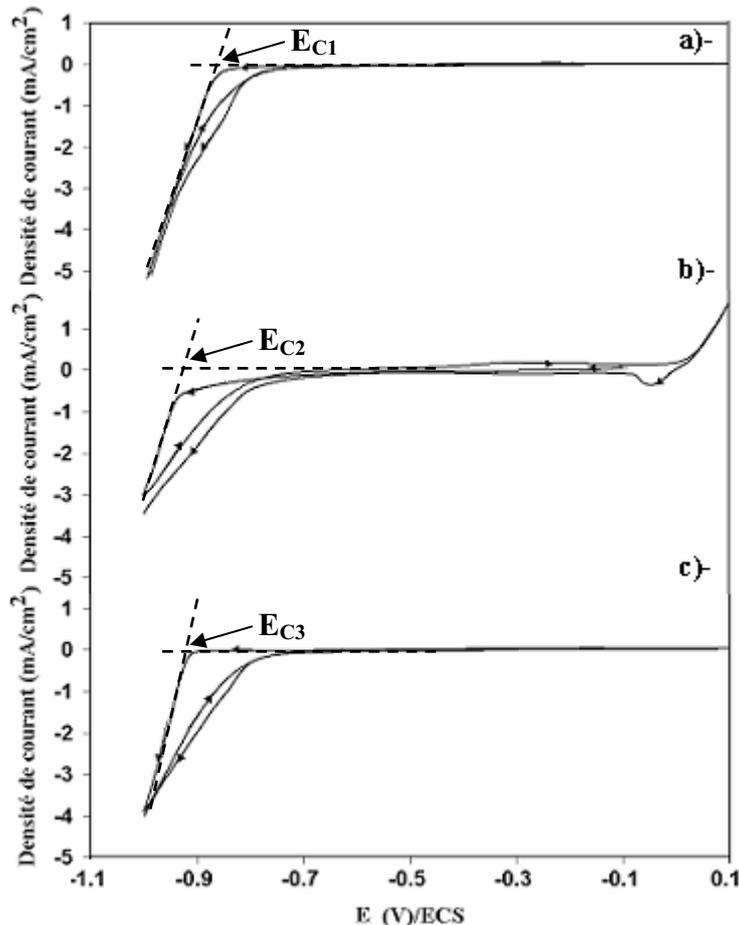


Figure. III.1: Voltampérogrammes réalisés dans une solution 1 M Ni²⁺ (pH = 3 ; 1.67 mV/s) avec comme électrodes de dépôt : a)- l'or, b)- le cuivre et c)- l'ITO.

La densité de courant d'élaboration J correspond à la valeur de la saturation des courbes $J = f(t)$ car on considère que la couche de nickel est totalement formée (étape faisant suite aux processus de nucléation et coalescence qui ont eu lieu aux faibles temps, de dépôt). Ainsi, le tableau III.2 montre la correspondance entre le potentiel de dépôt fixé pour l'élaboration des couches de nickel et la densité de courant sur les substrats et les valeurs des épaisseurs théoriques.

	Potentiel appliqué (mV/ECS)	J (mA/cm ²)	Épaisseurs théoriques (nm) (cf. loi de Faraday)
Ni/Au	-1100	18	378
	-1200	22	462
	-1300	34	714
	-1400	43	903
Ni/Cu	-1100	9	189
	-1200	11	231
	-1300	18	378
	-1400	22	462
Ni/ITO	-1100	10	210
	-1200	14	294
	-1300	18	378
	-1400	22	462

Tableau III.2: Correspondance entre le potentiel de dépôt des couches de nickel et la densité de courant d'élaboration de ces couches sur les substrats et les valeurs des épaisseurs théoriques.

III.3 Analyse de la structure et de la morphologie des couches de nickel

A. Structure cristalline des couches de nickel

Les couches de nickel élaborées par chronoampérométrie présentent la même structure cubique à faces centrées (cfc) quels que soient la densité de courant et le substrat de dépôt. La *figure III. 2* présente les spectres de diffraction X relatifs aux couches de nickel sur respectivement l'or, le cuivre et l'ITO. Sur l'or et l'ITO, la raie (1 1 1) est la plus intense, tandis que sur le cuivre les raies (1 1 1), et (2 2 0) sont les plus intenses. Les différentes couches de nickel présentent toutes la même structure (cfc) avec différentes orientations préférentielles. Les substrats nus ont été analysés et ont révélé pour l'or et le cuivre une structure (cfc) tandis que le substrat d'ITO est amorphe. Ainsi, ces différentes structures semblent ne pas influencer la croissance et la structure des couches de nickel dans la mesure où ces couches ont la même structure cristallographique

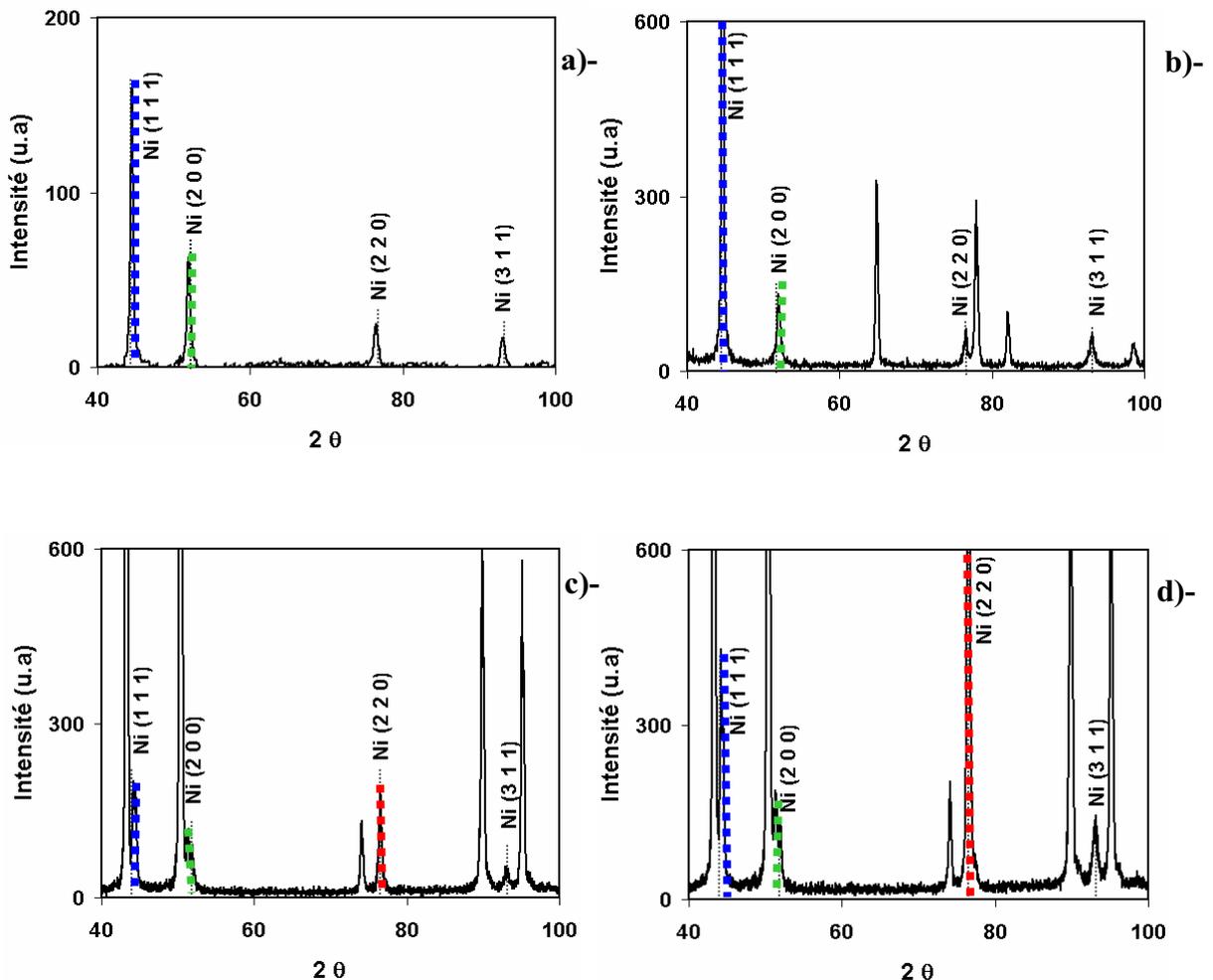


Figure. III 2: Spectres de diffraction X des couches de nickel élaborées par chronoampérométrie sur: a) l'ITO, b) l'or, et (c-d) le cuivre.

B. Texture des couches de nickel

Sur l'or et l'ITO, quelle que soit la valeur de la densité de courant, la raie (1 1 1) est la plus intense, indiquant ainsi la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (1 1 1) (Figure III.2 (a-b)). Sur le cuivre, Figure III.2 (c-d), on note une évolution de la texture des couches de nickel à mesure que la densité de courant de dépôt augmente. En effet, les raies (1 1 1) et (2 2 0) sont les raies les plus intenses pour les densités de courant inférieures à $J = 18 \text{ mA/cm}^2$; au-delà, les couches de nickel sur cuivre sont majoritairement texturées (2 2 0). La croissance se fait donc suivant deux directions privilégiées puis préférentiellement suivant la direction $\langle 2 2 0 \rangle$.

C.- La morphologie

La *figure III.3* montre les images AFM des substrats sur une zone de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, tandis que la *figure III.4*, dresse un bilan des différentes morphologies des couches de nickel obtenues sur l'or, le cuivre et l'ITO en fonction de la densité de courant. Nous ne présentons ici que les morphologies des couches minces de nickel obtenues à partir des densités de courant extrêmes (*cf. Tableau III.2*).

Sur le substrat d'or (*figure III.4 (a-b)*), l'augmentation de la densité de courant influence la densité et la taille des grains. Les grains en forme de cônes arrondis *uniformément* répartis sur la surface de l'échantillon sont typiques d'une *croissance granulaire*. Sur le cuivre, (*figure III.4 (c-d)*) à mesure que la densité de courant augmente, la densité des grains augmente et la morphologie passe progressivement d'un aspect *inhomogène et compact (voire pulvérulent, on ne distingue pas les joints de grains)* à une granulométrie plus fine et plus homogène. Les dépôts de nickel sur cuivre sont les plus compacts. Sur l'ITO, les grains présentent une morphologie en forme d'aiguilles dont la densité augmente avec la densité de courant.

On constate que l'augmentation de la densité de courant influence peu la morphologie des grains de nickel sur substrat d'or contrairement aux deux autres substrats. De nombreuses études de la croissance de nickel sur une surface reconstruite d'Au (1 1 1) présentent des résultats similaires du point de vue morphologique [14]. Les histogrammes topographiques des couches minces de nickel sur les trois substrats sont représentés *figure III.5*. Sur l'or, pour chaque densité de courant la répartition des hauteurs suit une distribution gaussienne qui indique que les aspérités en surface (les grains de nickel) sont réparties symétriquement autour d'un *même profil moyen* de surface. Par ailleurs, ces histogrammes se superposent quasiment, ce qui montre bien que la densité de courant influence peu la morphologie des grains de nickel sur or.

A l'opposé sur l'ITO, certes les distributions sont gaussiennes, mais celles-ci sont décalées vers les grandes hauteurs à mesure que la densité de courant augmente. Ce comportement traduit une évolution de la morphologie. En effet, sur l'ITO, les fluctuations des aspérités en surface (taille des grains) se décalent vers les grandes hauteurs, ce qui se traduit par l'apparition de grains en forme d'aiguille. La nucléation des couches pendant le processus de croissance est influencée par la *structure cristallographique* du substrat de dépôt, *l'énergie libre de surface* (mouillabilité), l'énergie d'adhésion, le désaccord de maille cristallographique à l'interface grain-substrat. Ainsi, dans les mêmes conditions de dépôt, les couches de nickel présentent des morphologies différentes d'un substrat à l'autre.

Sur le cuivre, la distribution des hauteurs se décale vers les faibles hauteurs avec l'augmentation de la densité de courant puis revient vers les grandes hauteurs à densité de courant maximale dans nos conditions d'élaboration. On peut dire que pour la densité de courant de départ ($J = 9 \text{ mA/cm}^2$), la couche de nickel formée subit l'influence du substrat poli mécaniquement. Les couches de nickel sur cuivre formées au-delà de ($J = 9 \text{ mA/cm}^2$) sont plus homogènes et suffisamment épaisses pour s'affranchir des effets du substrat ; les histogrammes de hauteurs se décalent vers les faibles hauteurs. Cependant, à densité de courant maximale ($J = 22 \text{ mA/cm}^2$), le comportement de la couche de nickel sur cuivre est similaire à celui observé sur l'ITO à densité de courant maximale, en ce sens que l'histogramme des hauteurs correspondant se situe au niveau des grandes hauteurs. De plus, on note l'apparition de grains en formes d'aiguilles aux sommets arrondis de plus petite taille et en densité plus importante que sur l'ITO.

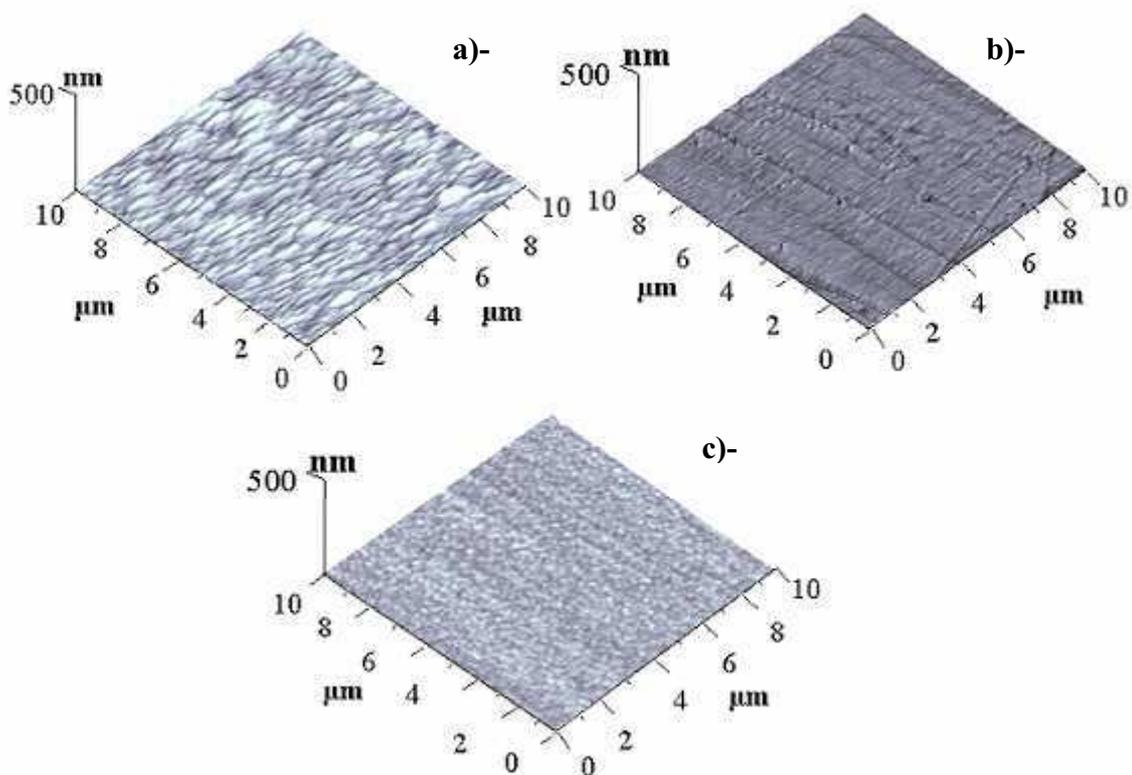


Figure. III.3: Images AFM 10μm*10μm des substrats de dépôt réalisées en mode contact : a)- l'Or, b)- le cuivre et c)- l'ITO.

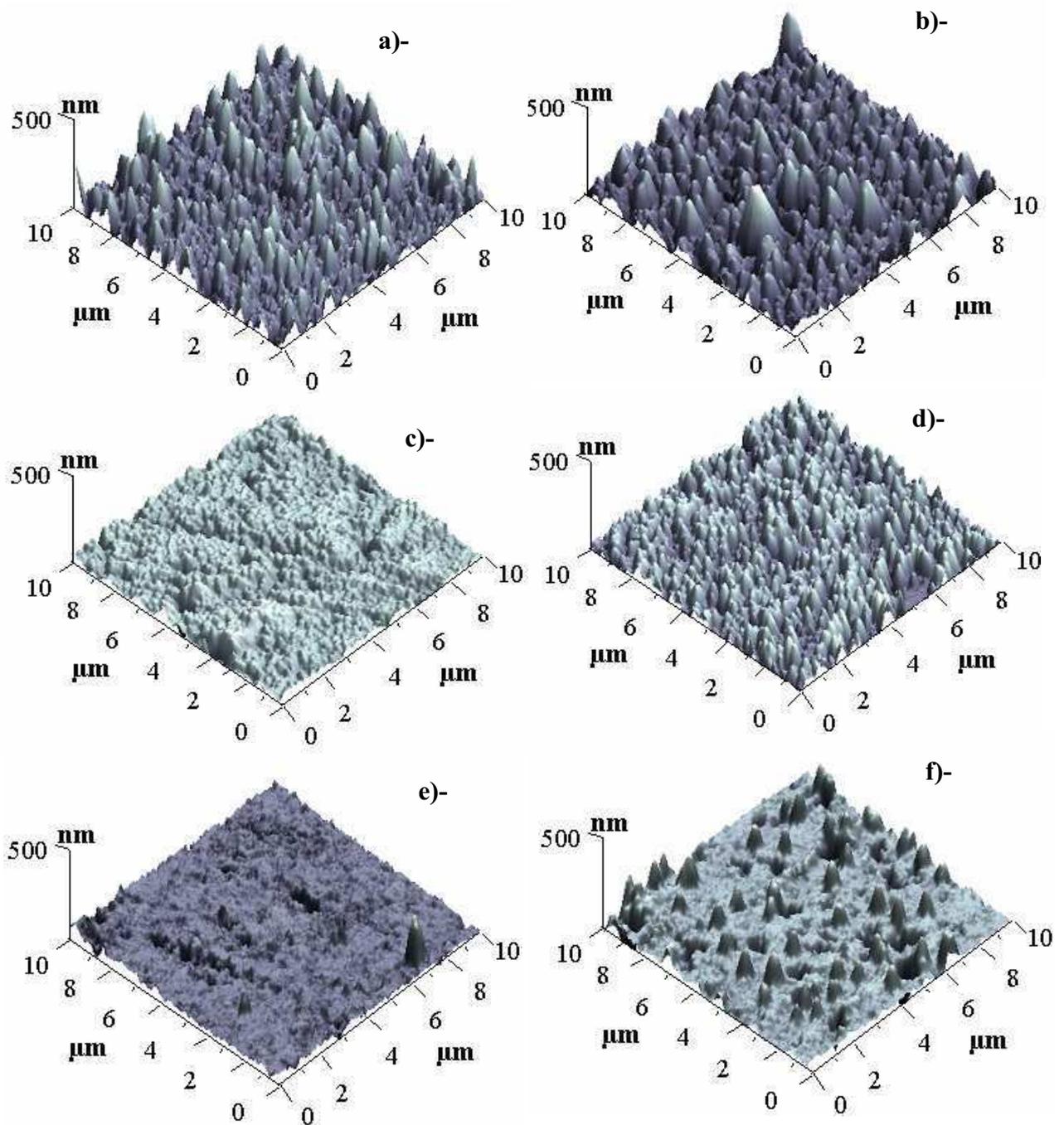


Figure. III 4: Images AFM 10 μm *10 μm réalisées en mode contact des dépôts de nickel élaborés aux densités de courant extrêmes (cf. *Tableau III.2*) sur : l'or (a-b), le cuivre (c-d) et l'ITO (e-f).

III.4. Approche topographique du transport surfacique

A- Conditions expérimentales.

Afin de constater les effets du potentiel de dépôt à travers la densité de courant sur la morphologie des couches de nickel chaque dépôt a été observé par microscopie à force atomique AFM *en mode contact* avec une zone d'analyse de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$. Les pointes utilisées sont en nitrure de silicium (Si_3N_4) de forme pyramidale avec des rayons de courbure de 15 nm et possédant un microlevier avec une constante de raideur $k = 0.32 \text{ N/m}$. Dans tous les cas, les images obtenues au cours de ces analyses topographiques ont une résolution de 512×512 pixels.

B- La rugosité « root-mean square RMS »

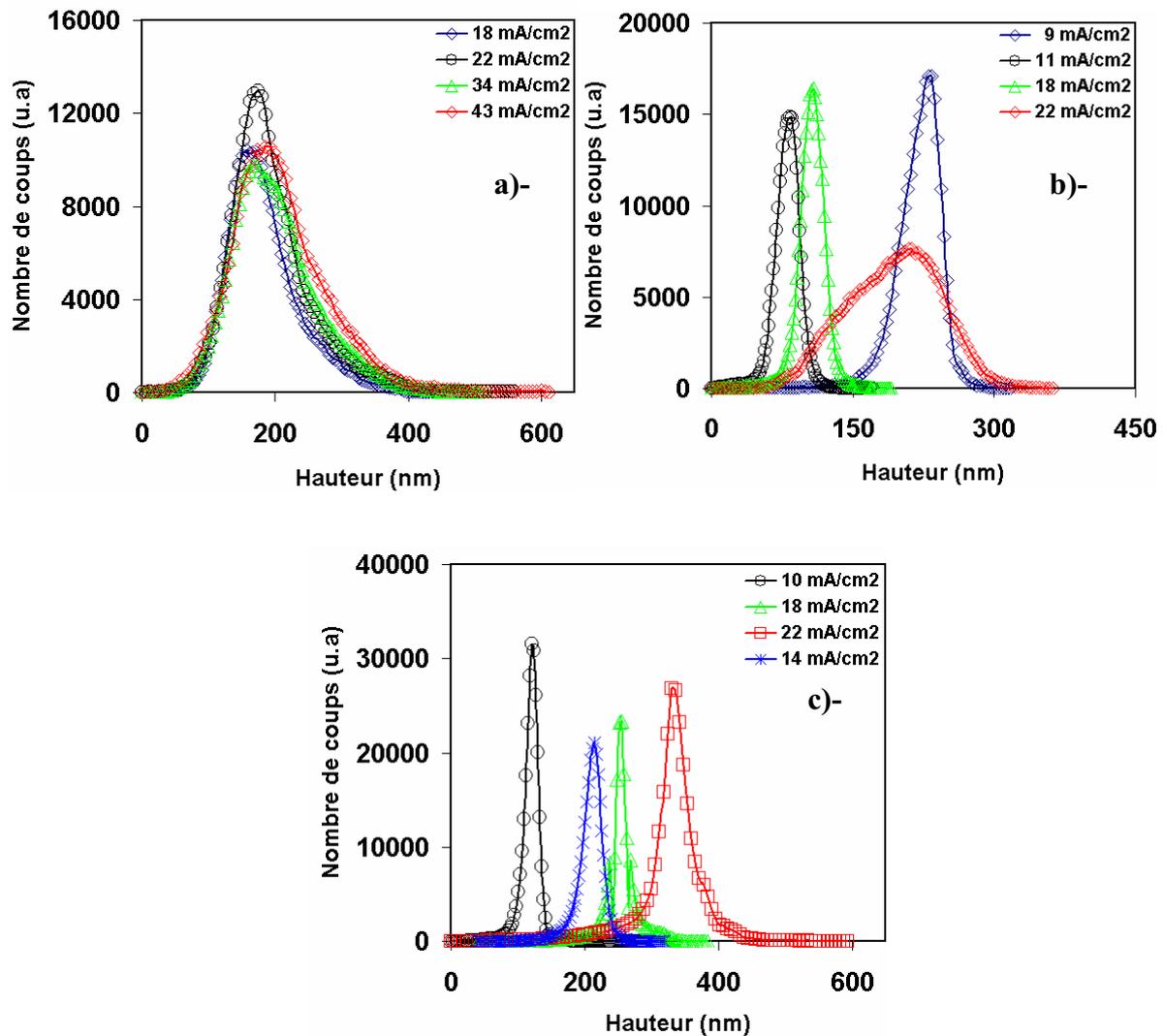


Figure. III 5: Histogramme de la distribution des hauteurs des couches minces de nickel sur: a)- l'or, b)- le cuivre et c)- l'ITO.

Dans le but de comparer la topographie des couches de nickel électrodéposées sur nos trois substrats, nous avons mesuré leurs rugosités. La *figure III.5* représente la distribution des hauteurs des grains de nickel à la surface des dépôts sur les substrats d'or, de cuivre et d'ITO en fonction de la densité de courant.

On constate que les couches de nickel dont la granulométrie n'évolue quasiment pas avec la densité de courant sont celles déposées sur l'or (*figure III.4 (a-b)*). En revanche, la rugosité RMS de ces couches de nickel augmente (par paliers) avec la densité de courant (*figure III.6 a*). Par ailleurs, ces échantillons présentent les rugosités les plus élevées en comparaison aux autres substrats, ce qui indique une croissance granulaire. Sur l'ITO, les distributions de hauteurs s'élargissent et baissent légèrement en intensité, à mesure que la densité de courant augmente (*figure III.5c*). Ce comportement dénote un changement de la granulométrie avec la densité de courant ; en effet, la densité (et la taille latérale) des grains de nickel sur ITO en forme d'aiguilles augmente (respectivement diminue). Comme sur l'or, la rugosité augmente quasi linéairement avec la densité de courant (*figure III.6c*). Sur le cuivre, la rugosité diminue d'abord puis suit une évolution similaire à celle observée sur les deux autres substrats : elle augmente. On peut dire que, certes la rugosité augmente globalement lorsque la densité de courant augmente, mais cette augmentation n'est pas la même d'un substrat à l'autre comme le montre *la figure III.6*, bien que les conditions expérimentales restent les mêmes d'un substrat à l'autre. Ainsi, l'évolution de la rugosité RMS avec la densité de courant donne un aperçu des effets du substrat (à une échelle donnée) sur la topographie et la morphologie des couches de nickel. Cependant, la rugosité RMS étant fortement dépendante de la taille de la zone analysée (quantité fractale) et ne donnant qu'une information sur la hauteur, elle ne peut à elle seule caractériser la surface.

Les fortes rugosités ainsi que l'aspect granulaire observé quelle que soit la densité de courant sur les couches de *nickel sur or* peuvent s'expliquer en terme de *nucléation instantanée* [15]. En effet, lorsque les espèces actives arrivent sur le substrat, elles interagissent fortement entre elles de sorte que leurs mobilités sont réduites. Ainsi, la formation d'îlots est favorisée par rapport à celle d'une couche peu rugueuse [16]. En outre, les morphologies similaires obtenues sur l'or quelle que soit la densité de courant indique que celle-ci ne modifie pas le mode de croissance des couches de nickel. Sur l'or contrairement aux autres substrats

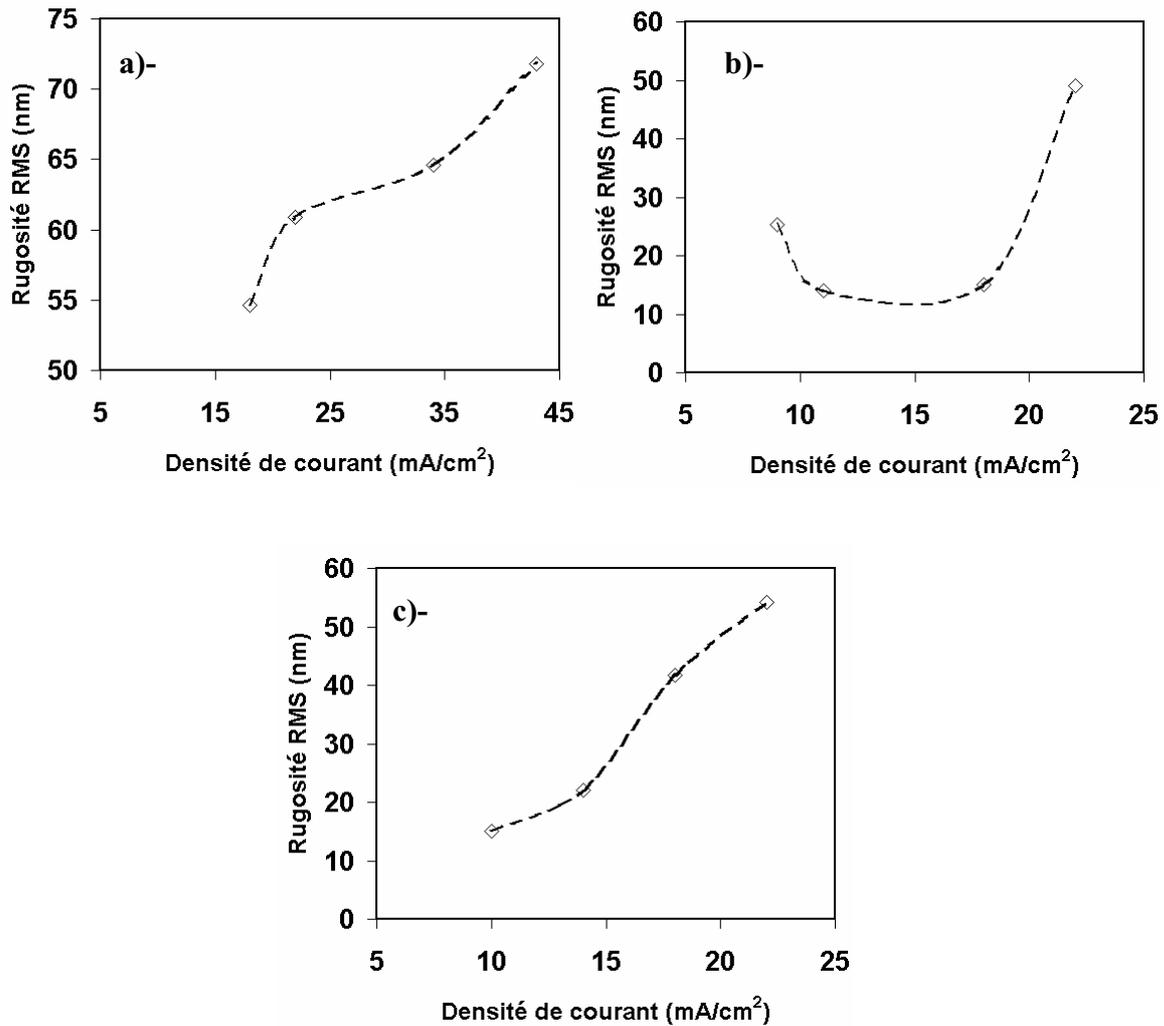


Figure. III 6: Evolution de la rugosité évaluée sur une zone de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ des couches de nickel en fonction de la densité de courant J sur: a)- l'or, b)- le cuivre et c)- l'ITO.

C- Analyse statique

C.1)- Détermination de l'exposant de rugosité α et de la dimension fractale D_f

Afin d'étudier l'évolution des paramètres topographiques en fonction de la surface analysée, on utilise une fonction dite fonction de corrélation hauteur-hauteur (ou fonction de largeur globale) $\sigma_{\text{rms}}(L, t)$ définie comme une fonction de la position latérale L et du temps de dépôt t par :

$$\sigma_{\text{rms}}(L, t) = \langle [h(L, t) - h(0, t)]^2 \rangle \quad (\text{III.4a})$$

avec $h(L, t)$ la hauteur relative de la surface à la position r et à l'instant t ; elle mesure les fluctuations de la rugosité σ_{rms} de l'interface par rapport à sa valeur moyenne. Pour l'étude du caractère fractal des couches de nickel électrodéposées, la fonction de corrélation hauteur-hauteur se comporte comme [3, 11]:

$$\sigma_{rms}(L, t) \propto L^\alpha \text{ pour } L \ll L_C \quad (\text{III.4b})$$

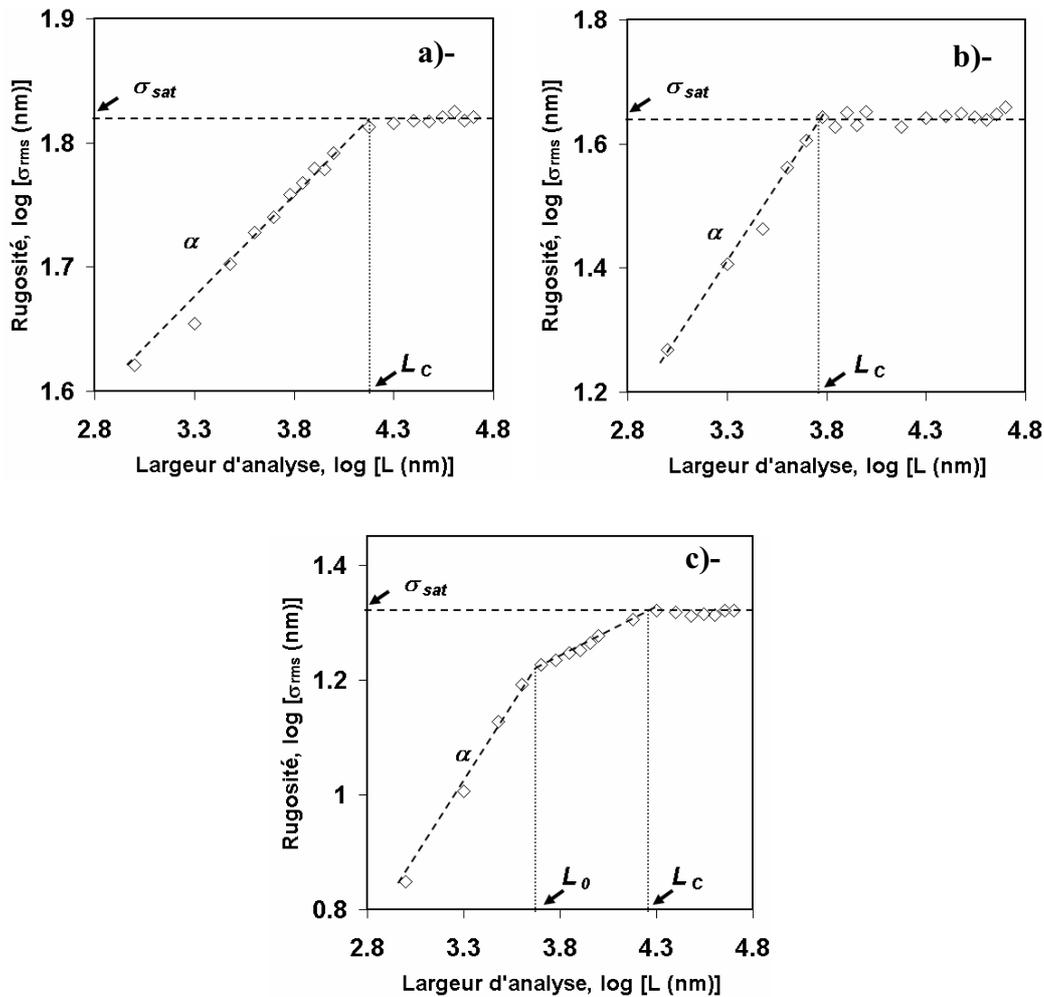


Figure III.7: Evolution de la rugosité en fonction de la fenêtre d'analyse des couches de nickel élaborées à $J = 18 \text{ mA/cm}^2$ sur: a) l'or, b) le cuivre, et c) l'ITO.

La figure III. 7 (a-c) présente en double en échelle logarithmique l'évolution de la rugosité RMS des couches de nickel sur respectivement l'or, le cuivre et l'ITO élaborées à densité de courant $J = 18 \text{ mA/cm}^2$ en fonction de la largeur de la fenêtre d'analyse. Les résultats obtenus avec les autres densités de courant sont reportés dans le *tableau III.3*.

On constate que la couche de nickel élaborée sur l'ITO présente une double pente. *Ce phénomène se reproduit quelle que soit le potentiel imposé de dépôt.* Sur le cuivre et l'or, les courbes présentent globalement la même allure (linéarité suivie d'une rupture de pente). A mesure que la fenêtre d'analyse augmente, la rugosité augmente linéairement puis, à partir d'une valeur de la largeur d'analyse L_C appelée longueur de corrélation (cf. chapitre I), ses fluctuations sont extrêmement faibles. La rugosité de surface suit donc, en fonction de la largeur d'analyse, une loi en puissance. La double pente observée avant la saturation sur les courbes $\log(\sigma_{rms}) = f(\log(L))$ des couches de nickel sur ITO est à mettre à l'actif de changements du mode de croissance, probablement dus à la cinétique de la réaction de réduction du nickel à mesure que la densité de courant augmente. Ce comportement déjà observé sur des dépôts d'alliages à base de cobalt sur des substrats de cuivre [20] est considéré par Family comme non trivial et dû aux effets de la diffusion [21]. Par ailleurs, les coefficients et longueurs de diffusion sont les plus élevés sur le substrat d'ITO. Ainsi, les résultats montrent que les couches de nickel sur or sont les plus rugueuses et présentent les exposants de rugosité les plus faibles, ce qui est synonyme de très fortes fluctuations locales. De plus, leurs dimensions fractales proches de $D_f = 3$ indiquent une croissance quasiment 3D. Comme pour la morphologie, on constate que la densité de courant influence peu les couches de nickel sur or. Sur le cuivre en revanche, l'exposant de rugosité α augmente avec J ; la rugosité des couches de nickel correspondantes diminue, de même que la longueur de corrélation L_C . Les couches de nickel sur cuivre sont les moins rugueuses et possèdent des dimensions fractales proches de $D_f = 2$. Les couches de nickel sur ITO présentent des valeurs d'exposants de rugosité α et des dimensions fractales intermédiaires entre celles obtenues sur l'or et le cuivre. Le mode de croissance sur l'ITO est donc différent de celui sur l'or et le cuivre. En dépit de toutes ces différences, on peut remarquer que pour les densités de courant supérieures à 10 mA/cm^2 , la transition d'un comportement local à un comportement global des paramètres topographiques a lieu, quel que soit le substrat, à $L_C \approx 8 \text{ }\mu\text{m}$ et $L_C \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$ respectivement pour $J = 18 \text{ mA/cm}^2$ et $J = 22 \text{ mA/cm}^2$. Du fait que $0 < \alpha < 1$ pour toutes les couches de nickel élaborées par chronoampérométrie, celles-ci sont bien fractales auto-affines [11]. L'erreur sur les exposants de rugosité est évaluée inférieure à $\pm 5 \%$.

	J (mA/cm ²)	α	L_C (μ m)	σ_{Sat} (nm)	Dimension fractale $D_f = 3-\alpha$
Ni/Au	18	0.19 ± 0.01	14	71	2.81
	22	0.30 ± 0.03	10.5	71	2.70
	34	0.20 ± 0.01	8	70	2.80
	43	0.29 ± 0.02	9	56	2.71
Ni/Cu	9	0.5 ± 0.01	4	43	2.5
	11	0.85 ± 0.02	12	55	2.15
	18	0.80 ± 0.01	7	18	2.2
	22	0.78 ± 0.03	10.5	28	2.22
Ni/ITO	10	0.56 ± 0.01	13	20	2.44
	14	0.61 ± 0.02	20	19	2.39
	18	0.57 ± 0.01	41	69	2.43
	22	0.41 ± 0.01	10.5	28	2.59

Tableau III.3: Récapitulatif des paramètres topographiques et des dimensions fractales des échantillons élaborés par chronoampérométrie (figures III. 8).

C.2)- Le facteur topographique $\kappa = \sigma_{sat}/L_C$

Il se définit comme le rapport de la rugosité à saturation sur la longueur d'auto corrélation $\kappa = \sigma_{sat}/L_C$ [12, 13]. Il renseigne sur la transition topographique des couches de nickel. De façon générale, aux grandes valeurs de κ correspondent des surfaces perturbées (rugueuses), tandis que les valeurs plus faibles décrivent des surfaces peu rugueuses. La figure III.8 montre que les courbes $\kappa = f(J)$ présentent un extremum quel que soit le substrat de dépôt. Les courbes $\kappa = f(J)$ sur le cuivre et l'ITO ont en commun le fait qu'elles présentent un *minimum*. Cependant, sur l'ITO, ce minimum est suivi d'une croissance tandis sur que le cuivre il est suivi d'une zone de saturation à mesure que la densité de courant augmente. On peut dire qu'au-delà d'une certaine valeur de densité de courant (dans nos conditions expérimentales), la topographie des couches de nickel sur cuivre n'évolue plus. En effet, les valeurs de la dimension fractale des couches de nickel sur cuivre à partir du minimum varient peu (entre 2.15 et 2.2). Les couches de nickel élaborées sur substrats de cuivre et d'ITO subissent une transition ordre-désordre du point de vue topographique jusqu'au minimum de la courbe $\kappa = f(J)$. L'évolution du facteur topographique κ des couches de nickel sur or est différente en ce

sens que la courbe $\kappa = f(J)$ présente un *maximum* qui signifie que la topographie des couches de nickel sur or change à mesure que la densité de courant augmente. Cette différence de comportement sur l'or pourrait être mise à l'actif de la croissance préférentielle des couches de nickel sur or suivant la direction [1 1 1] mentionnée plus haut. En outre, les couches de nickel sur or présentent les dimensions fractales les plus élevées et proches de 3 ($D_f \approx 2.8$). Lors du processus de dépôt des couches de nickel sur Or, les sites de nucléation sont le lieu privilégié de fixation des ad-atomes qui, dans des conditions stables de croissance, vont s'accumuler pour donner naissance à des couches à croissance verticale.

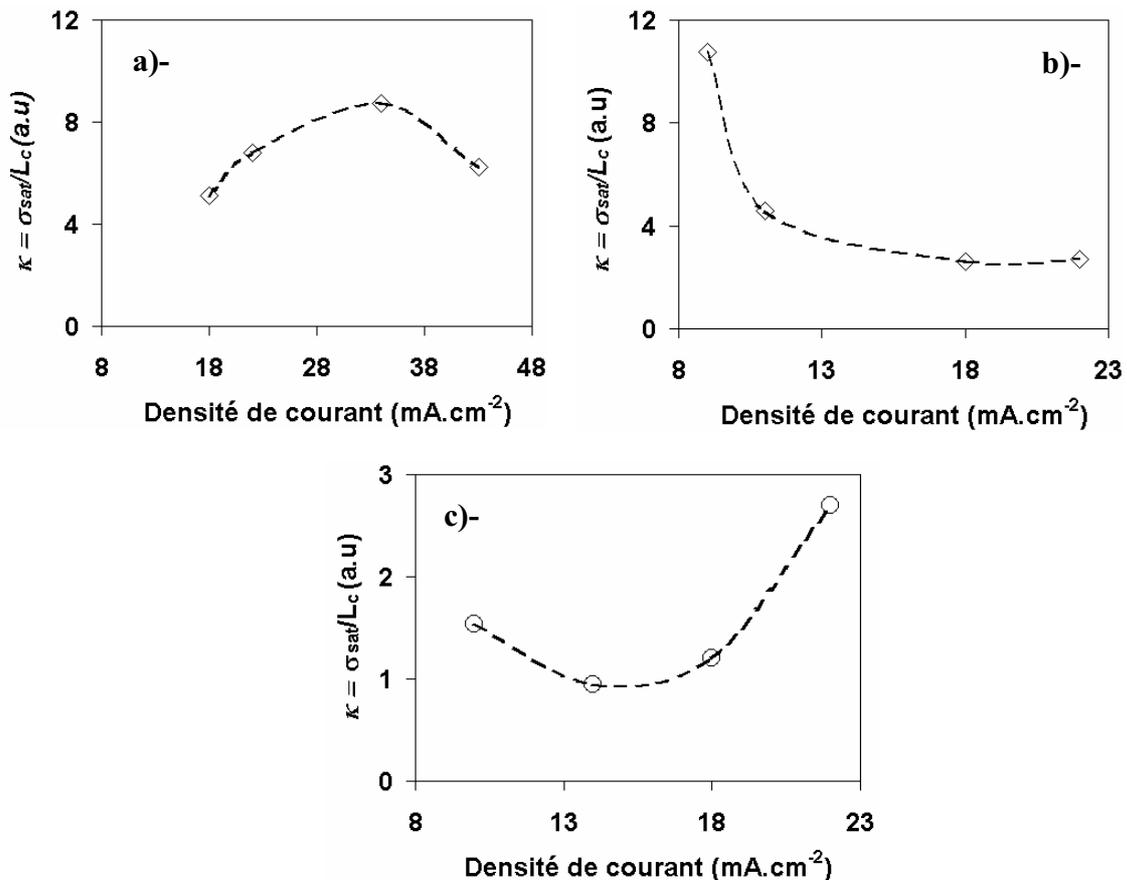


Figure III.8: Evolution du facteur topographique κ en fonction de la densité de courant d'élaboration des couches de nickel sur: a) l'Or, b) le cuivre, et c) l'ITO.

D- Analyse dynamique

Afin d'établir totalement le caractère fractal auto-affine des couches électrodéposées de nickel, il nous reste à montrer que les paramètres topographiques suivent également une loi en puissance en fonction du temps de dépôt [3, 11]. Dans cette partie, nous allons étudier la dynamique de croissance des couches et procéder à la comparaison de nos résultats avec les modèles théoriques de croissance présentés au premier chapitre.

D.1)- Détermination de l'exposant de croissance verticale β .

Nous avons fait varier le temps de dépôt sur chaque substrat et mesuré la rugosité des couches de nickel à largeur d'analyse constante ($L = 25 \mu\text{m}$), de sorte que l'on puisse déterminer l'exposant de croissance β à partir du fit des courbes $\sigma_{\text{rms}} = f(t)$ car l'évolution de la rugosité d'une surface fractale auto-affine suit une loi en puissance en fonction du temps :

$$\sigma_{\text{rms}}(t) \propto t^{\beta} \quad (\text{III.4c})$$

Nous avons choisi une valeur de $L = 25\mu\text{m}$ supérieure aux longueurs de corrélations L_C obtenues pour les différentes couches de nickel lors de la détermination des exposants de rugosité ($L_C = 17 \mu\text{m}$) car, au-delà de la longueur de corrélation L_C , les paramètres topographiques sont représentatifs des propriétés globales et non plus locales de la couche mince. Le choix d'une fenêtre d'analyse égale à $25\mu\text{m}$ permet également de valider l'équation (III. 4c). L'erreur sur les exposants de croissance verticale est évaluée inférieure à de $\pm 5 \%$.

D.2)- Corrélation avec la texture des couches de nickel.

La *figure III.9 (a-c)*, en double échelle logarithmique, montre l'évolution de la rugosité RMS des couches de nickel sur l'or, le cuivre et l'ITO (dont les exposants de rugosité sont représentés sur la *figure III.8*) en fonction du temps de dépôt. Cette évolution est linéaire, ce qui signifie que la rugosité suit une loi en puissance du type de la relation (III. 4). Les mesures de l'exposant de croissance β des couches de nickel élaborées par chronoampérométrie sont résumées dans le *tableau III. 5*. Ces résultats montrent que les couches électrodéposées sur l'or présentent les exposants de croissance les plus élevés. Par ailleurs, ces exposants β sont, pour chacun des substrats, supérieurs à leurs exposants de rugosité α respectifs. En dehors des couches déposées sur le cuivre, on remarque que β est toujours tel que $\beta > 1/2$. Cette valeur de l'exposant de croissance supérieure à $1/2$ a déjà été observée par Saitou et al. pour des couches électrodéposées de nickel sur ITO [10]. Plusieurs auteurs l'attribuent à la présence d'une barrière énergétique qui agit comme une barrière de Schwoebel. Les grains de nickel formés sur l'électrode forment un plan constitué de plusieurs marches. Ainsi, lorsqu'un atome de nickel impliqué dans un processus de diffusion surfacique arrive au bord d'une marche où se trouve une barrière de potentiel, la probabilité qu'il traverse celle-ci est très faible ; il sera donc repoussé dans la direction opposée à son mouvement. L'atome diffusant aura donc tendance à remonter la marche plutôt qu'à la descendre : c'est l'effet Schwoebel [25]. Des valeurs de $\beta > 1/2$ ne sont possibles que lorsque la diffusion « ascendante » est permise ; cela signifie que le processus de diffusion est asymétrique, c'est-à-dire que les atomes en

mouvement sur la surface auront tendance à remonter les marches plutôt qu'à les descendre [20, 27]. Expérimentalement, $\beta > 1/2$ est lié au fait qu'il existe sur les couches de nickel une orientation préférentielle suivant la direction [1 1 1] (cf. *Figure III.2*) telle que la diffusion des atomes à la surface du substrat n'est pas la même dans toutes les directions. C'est cette anisotropie de la diffusion de surface qui engendre un exposant de croissance $\beta > 1/2$ comme l'effet Schwoebel. Cette anisotropie de la diffusion de surface est bien connue sur le silicium monocristallin ainsi que sur le GaAs [28].

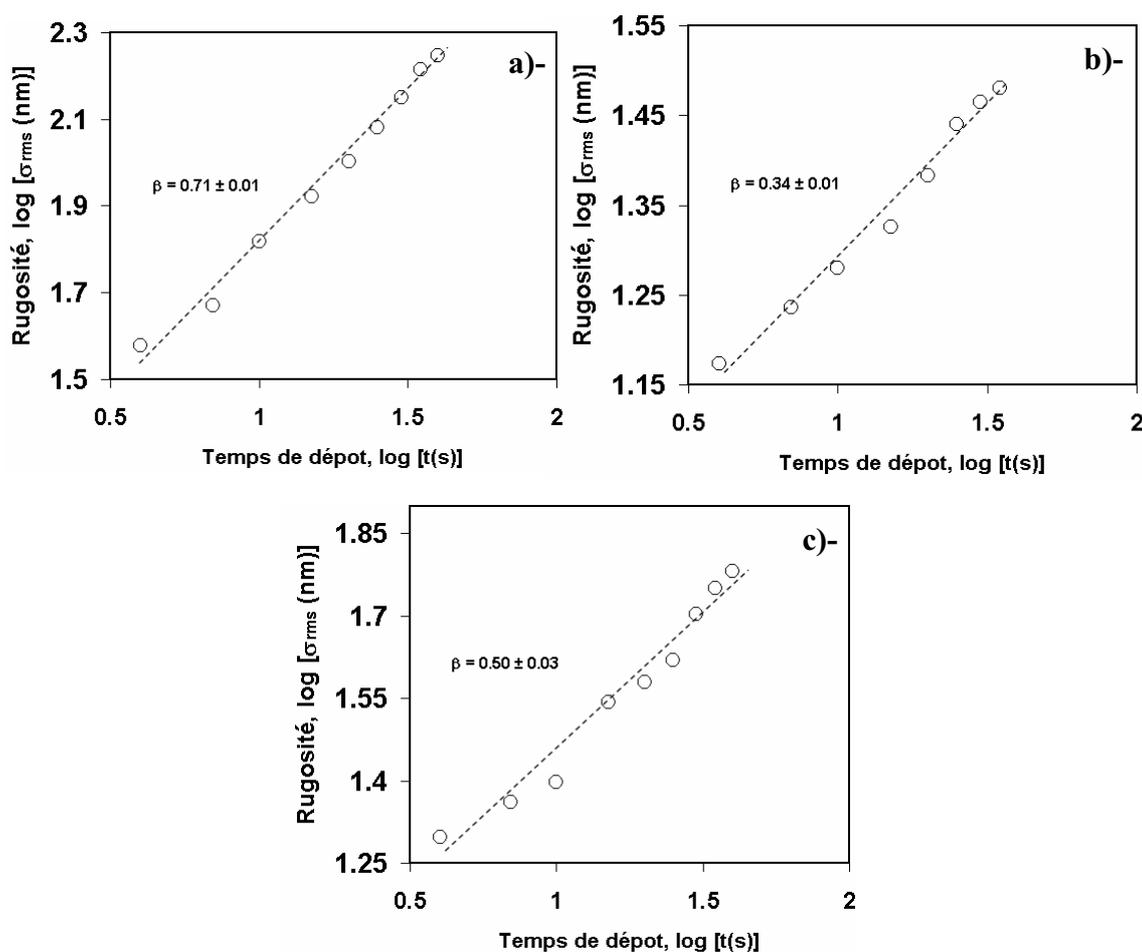


Figure III.9: Evolution de la rugosité en fonction du temps de dépôt des couches de nickel élaborées à $J = 18 \text{ mA/cm}^2$ sur: a) l'Or, b) le cuivre, et c) l'ITO.

E- Discussion

Le *tableau III.4* montre que, de façon globale, les exposants de rugosité expérimentaux sont bien supérieurs (sauf pour quelques échantillons) à ceux des modèles théoriques, tant sur le cuivre que sur l’ITO. Des résultats similaires ont été observés pour des couches de ZrO₂ sur substrat de verre [32]. Sur l’or, ces valeurs sont proches de celles obtenues par les modèles d’Eden et KPZ.

	α	β	<i>Modèles théoriques</i>	α_{Th}	β_{Th}
Ni/Au	0.19 ± 0.01	0.70 ± 0.01	KPZ	0.30	0.18
Ni/Cu	0.80 ± 0.01	0.26 ± 0.01	DB	0.30	0.21-0.24
Ni/ITO	0.57 ± 0.01	0.86 ± 0.01	RSOS	0.33	0.2
			Eden	0.25	0.14

Tableau III.4: Paramètres topographiques et dimensions fractales des échantillons élaborés par chronoampérométrie (à potentiel fixé) pour $J = 18 \text{ mA/cm}^2$ (figures III. 7).

On peut expliquer ces différences en émettant un certain nombre d’arguments :

- Les modèles de croissance présentés reflètent mal la croissance d’une couche électrodéposée, vu le nombre de processus électrochimiques impliqués dans l’électrocristallisation des espèces actives [11, 29].
- Par ailleurs, plusieurs analyses fractales montrent qu’il est possible d’obtenir des exposants α_{th} et β_{th} théoriques équivalents à ceux obtenus dans le cadre de nos expériences, si l’on prend en considération la densité de courant J (la force motrice F) et la présence d’un terme de bruit stochastique (indépendant du temps de dépôt).

Ainsi, l’équation caractérisant la croissance est de la forme [11] :

$$\frac{\partial h(r, t)}{\partial t} = F + v\nabla^2 h(r, t) + \frac{\lambda}{2} \times |\nabla h(r, t)|^2 + \eta \tag{III.5}$$

avec η le terme de bruit stochastique, v la tension superficielle et λ , le terme de non linéarité de plus bas ordre. Cette équation peut être résolue numériquement [19] et conduit à des

valeurs de α dans l'intervalle **0.75-0.85** et β dans l'intervalle **0.22-0.25**. Ce modèle permet d'expliquer les grandes valeurs de α obtenues pour les couches de nickel électrodéposées par chronoampérométrie sur le cuivre. Les valeurs de α obtenues sur le cuivre sont typiques d'une croissance régie par l'équation KPZ sans relaxation de surface ($\alpha \approx 0.4$) [31].

En outre, des travaux récents mettent en évidence l'influence de la *forme* et de la *taille* des grains (diamètre) ainsi que la présence d'*inhomogénéités* tant au sein de la couche mince (trous dont la taille (profondeur) est bien supérieure à celle des grains, clivages) qu'au niveau des grains du fait qu'ils présentent de grandes différences de hauteur les uns par rapport aux autres [33, 34].

Un autre modèle de croissance qui prend en compte l'anisotropie des couches électrodéposées permet d'obtenir des exposants plus petits que ceux prédits par le modèle KPZ ; c'est le modèle AKPZ [11, 31].

III.5 Etude des propriétés de transport surfacique

A)- Relation rugosité-coefficient de diffusion.

Afin de déterminer les propriétés de transport, nous avons utilisé un formalisme qui lie la cinétique des ad-atomes des métaux de transition à la rugosité des couches qui en résultent, via une analyse topographique de ces couches minces nanostructurées [20, 24] :

$$\frac{1}{\sigma} = \left[3 \left(\frac{2\gamma a^4 D_s}{\varepsilon_T} \right)^{1/4} \left(\frac{zF\rho}{\pi Mq} \right) \right] t^{1/4} \quad (\text{III.6a})$$

avec

σ , la rugosité RMS

γ , la tension superficielle : 1700 erg/cm²

a , le paramètre de maille du nickel : 3.524 10⁻⁸ cm

D_s , le coefficient de diffusion surfacique des ad-atomes de nickel

$\varepsilon_T = k_B T$ l'énergie thermique, k_B la constante de Boltzmann et T la température (ambiante)

$\varepsilon_T = 4.14 \cdot 10^{-13}$ erg

z , le nombre de charges du nickel : 2

ρ , la densité du nickel : 8.3 g/cm³

M , la masse molaire moléculaire du nickel : 58.71 g/mol

q , la densité de charges : 0.05 C/mol

F , le nombre de Faraday : 96500 C/mol

B)- Détermination du coefficient et de la longueur de diffusion

La représentation graphique de $1/\sigma = f(t^{1/4})$ (pour des temps dépôt > 10 secondes) conduit à une courbe dont la pente est :

$$B = 3 \left(\frac{2\gamma\alpha^4 D_s}{\varepsilon_T} \right)^{1/4} \left(\frac{z\rho F}{\pi Mq} \right) \quad (\text{III.6b})$$

De l'équation (III.2b), on obtient l'expression du coefficient de diffusion surfacique :

$$D_s = \frac{\varepsilon_T}{2\gamma\alpha^4} \left(\frac{B\pi Mq}{3z\rho F} \right)^4 \quad (\text{III.6c})$$

Les longueurs de diffusion Λ ont été déterminées à partir de la relation d'Einstein :

$$\Lambda = (D_s \cdot t_m)^{1/2} \quad (\text{III.6d})$$

où t_m est le temps moyen de dépôt.

Le *tableau III.4* montre l'évolution du coefficient de diffusion des couches de nickel sur or, cuivre et ITO en fonction de la densité de courant.

	J (mA/cm²)	Valeur absolue de la pente de $\frac{1}{\sigma} = f(t^{1/4})$	D_s (cm²/s)	Λ (nm)
Ni/Au	18	0.443	4,87 10⁻¹⁰	17,10
	22	2.110	2,32 10⁻⁰⁹	37,32
	34	2.500	2,75 10 ⁻⁰⁹	40,62
	43	2.690	2,96 10 ⁻⁰⁹	42,13
Ni/Cu	9	0.072	7,92 10 ⁻¹¹	6,89
	11	0.192	2,12 10 ⁻¹⁰	11,27
	18	0.123	1,3810⁻¹⁰	9,11
	22	0.215	2,37 10⁻¹⁰	11,92
Ni/ITO	10	0.175	1,92 10 ⁻¹⁰	10,74
	14	1.405	1,54 10 ⁻⁰⁹	30,45
	18	0.630	6,93 10⁻¹⁰	20,39
	22	0.310	3,41 10⁻¹⁰	14,30

Tableau III.4: Evaluation des coefficients et longueurs de diffusion via une étude topographique des couches minces de nickel.

On constate que sur chacun des substrats, l'évolution des coefficients de diffusion avec la densité de courant présente un maximum (forte densité de sites actifs de nucléation qui implique au niveau morphologique une surface dense dont la rugosité augmente avec le temps de dépôt à densité de potentiel fixé). Les couches de nickel sur cuivre présentent les valeurs de coefficients de diffusion les plus importantes (qui favorisent une croissance latérale confirmée par les dimensions fractales D_f proches de 2 pour les couches de nickel sur cuivre). Le coefficient de diffusion moyen est plus faible sur l'or ($D_{\text{moy}} = 1.66 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que sur l'ITO ($D_{\text{moy}} = 6.93 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et le cuivre ($D_{\text{moy}} = 2.13 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ces différences confirment que les processus de nucléation et croissance des couches de nickel sont fonctions du substrat et des conditions d'élaboration. Ces valeurs de coefficients de diffusion surfacique sont en accord avec celles obtenues pour des ad-atomes d'or et de Pt sur substrats métalliques (Pt, Au ; $[10^{-8}-10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}]$ [24].

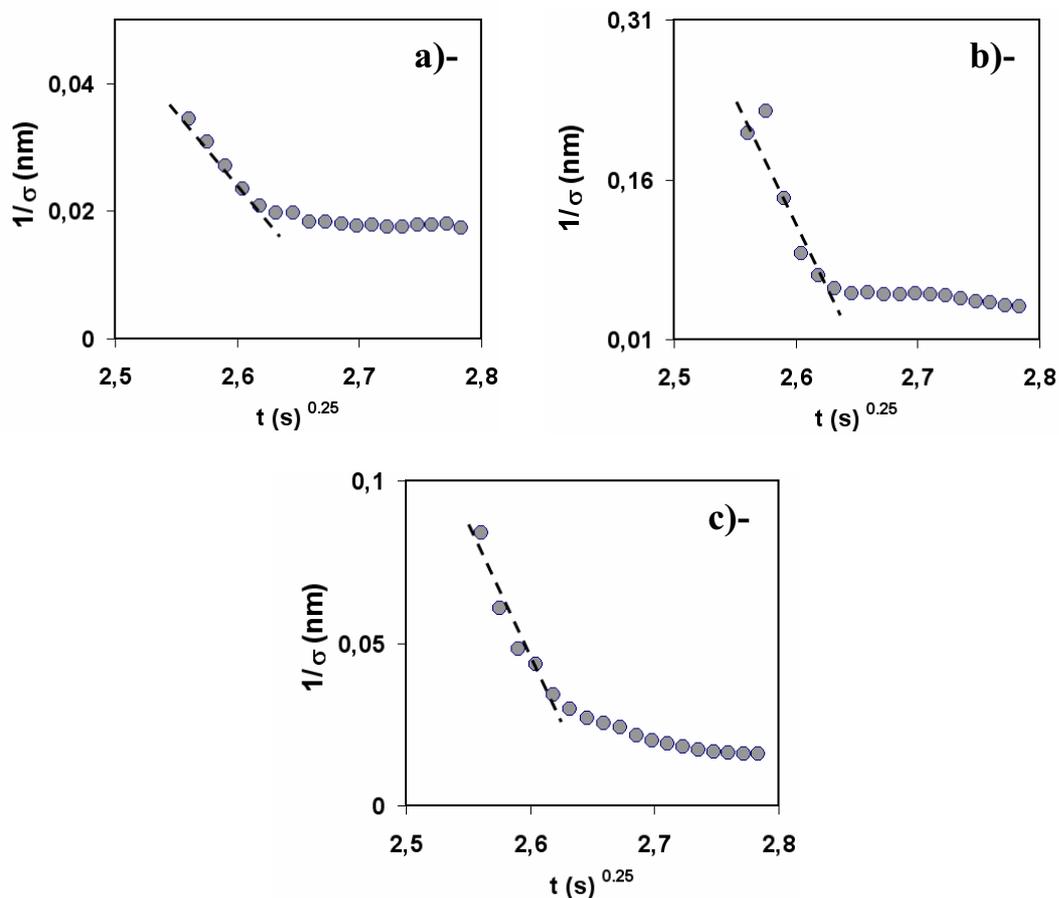


Figure. III.10: Détermination de la constante B pour le calcul du coefficient de diffusion du nickel des couches minces élaborées à $J = 18 \text{ mA/cm}^2$ sur: a)- l'or, b)- le cuivre et c)- l'ITO.

Ces résultats montrent également que les longueurs de diffusion *sont globalement les plus petites sur l'or*. On pourrait l'expliquer en considérant les états de surfaces des substrats, en l'occurrence la densité de sites actifs n_s et la densité des ad-atomes n_a migrant vers la surface du substrat, qui dépend de la densité de courant appliquée J . Ainsi, aux faibles valeurs de J , on a un flux modéré d'espèces actives migrant vers la surface du substrat, d'où une faible valeur de la densité des ad-atomes n_a . La condition $n_a \ll n_s$ implique un libre parcours moyen des ad-atomes relativement grand (un grand coefficient de diffusion de même qu'une longueur de diffusion importante) avant leur immobilisation sur des sites particuliers du réseau du substrat. Une augmentation de la densité de courant J a pour effet l'augmentation de n_a , de sorte que $n_a \approx n_s$, réduisant ainsi le libre parcours moyen des ad-atomes et, de facto, leurs coefficients et longueurs de diffusion.

Dans le cas du substrat d'or et des ad-atomes de nickel, il semblerait que la condition $n_a \gg n_s$ soit réalisée, ce qui signifie qu'il existe une grande activité au niveau des sites de nucléation. En outre, les paramètres de mailles du cuivre (3.615 Å) et du nickel (3.524 Å) étant proches, cette condition devrait favoriser la formation de structures denses. Cette approche basée exclusivement sur la densité des ad-atomes peut donc expliquer la valeur minimale de la longueur de diffusion $\Lambda = 6.9$ nm (et du coefficient de diffusion) observé sur *le substrat d'or* à densité de courant minimale.

Les différentes morphologies observées sur la *figure III.4* montrent bien qu'il y a des modifications du processus de formation de la couche mince au niveau de la nucléation (instantanée ou progressive) et/ou au niveau de l'étape suivante qu'est la coalescence. La structure granulaire de la *figure III.4 (a-b)*, relative aux couches de nickel sur substrat d'or, résulte d'un compromis entre les effets de l'instabilité de Mullins-Sekerka qui contrôle la largeur de la colonne (du grain), et l'impact de la cinétique locale qui contrôle la croissance latérale et la rugosité de surface [21].

La morphologie (grains denses et homogènes ; dimensions fractales proches de 2) des couches de nickel relatives au substrat de cuivre (*figure III.4 (c-d)*) suppose la prédominance d'une croissance latérale qui implique donc une grande mobilité des particules de nickel, et de surcroît, des valeurs de coefficients ($D_{\text{moy}} = 2.13 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et longueurs de diffusion ($\Lambda_{\text{moy}} \approx 35$ nm) les plus élevées (*Tableau III.4*).

La diffusion des ad-atomes de nickel lors du processus de croissance est minimale sur le substrat d'or et plus prononcée sur le substrat de cuivre (*cf. tableau III.3*). Ainsi, il est

possible d'établir une corrélation claire entre la topographie des couches minces de nickel (en l'occurrence la rugosité RMS) et l'impact de la diffusion sur leur croissance.

III.6 Conclusion

L'électrochimie combinée à la microscopie à force atomique est une approche expérimentale satisfaisante pour l'étude des phénomènes de transport impliqués dans la croissance des couches minces de nickel. Ainsi, nous avons pu établir une corrélation claire entre la topographie des couches minces de nickel (rugosité, taille de grains) et leurs conditions d'élaboration. La densité de courant ainsi que les substrats de dépôt influencent à la fois la texture et la morphologie des couches minces de nickel. En effet, les dépôts de nickel sur les substrats métalliques (or et cuivre) présentent des morphologies différentes de celles observées sur l'ITO qui présentent un aspect général moins rugueux du fait des coefficients de diffusion plus importants. Les méthodes topographique et électrochimique du calcul des coefficients de diffusion conduisent au même résultat qualitatif, à savoir que la diffusion du nickel lors du processus de croissance est minimale sur le substrat de cuivre et plus prononcée sur le substrat d'ITO. L'augmentation de la densité de courant engendre l'apparition de grains denses aux sommets arrondis ou en forme d'aiguille selon le substrat de dépôt.

Les couches minces de nickel élaborées par chronoampérométrie, du fait qu'elles présentent toutes un exposant de rugosité α tel que $0 < \alpha < 1$, sont fractales auto-affines. En effet, sur le cuivre, les couches de nickel ont des exposants de rugosité en accord avec le modèle de croissance dynamique décrit par l'équation de KPZ tenant compte du processus de diffusion surfacique limité qui varie lentement quand la densité de courant augmente .

Le facteur topographique $K = \sigma_{\text{sat}} / L_C$ (σ_{sat} est la rugosité à saturation et L_C , la longueur d'autocorrélation) présente un minimum pour les couches de nickel sur or et ITO tandis qu'il décroît quand la densité de courant J augmente, ce qui montre à la fois un changement du mode de croissance des couches minces de nickel sur un même substrat ainsi que d'un substrat à l'autre.

Références bibliographiques

- [1]. D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 2901-2912
- [2]. Emery S. B, Hubbery J. L, Roy D, 2004 *J. Electroanal. Chem.* 568 121
- [3]. F. Family, T. Vicsek, *Dynamics of Fractal Surfaces*, World Scientific, Singapore, 1991.
- [4]. Gomez E, Pollina R, Valles E, 1995 *J. Electroanal. Chem.* **397** 111.
- [5]. Chopra K L and Das S R, 1983 *Thin Solar Cells* (New York Plenum)
- [6]. O'M. Bockris, J. Reedy, A. K. N 1970, *Modern Electrochemistry V. 2*, Ed. A. Plenum/Rosetta (New York Plenum Press)
- [7]. R. A. Swalin, 1962, *Thermodynamics of solids V. A* Ed. J. E. burke, B. Chalmers, J. A. Krumhansl (J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto).
- [8]. S.Hope, et al., *Phys. Rev.*, **B 55** (1997)11422
- [9]. M. Saitou, W. Okama, M. Mori, and W. Oshikawa, *Appl. Surf. Sci.* **185** (2001) 79-83.
- [10]. M. Saitou, W. Oshikawa, M. Mori, and A. Makabe, *J. Electrochem. Soc.* **148** (12) (2001) C-780-C-783.
- [11]. A.L. Barabasi, H.E. Stanley, *Fractal concept in surface growth* (Cambridge University Press, New york 1995).
- [12]. J. Ebothé, El Hichou A, Vautrot P, Addou M, 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 632.
- [13]. J. Ebothé, S. Vilain, *J. Phys. D* **32** (1999) 2342.
- [14]. F.A. Moller, O.M. Magnussen, and R.J. Behn, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3166.

- [15]. D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4719-4732.
- [16]. S. Singh, S. Basu, *Surf. And Coat. Technol.*, 201(2006) 952-957.
- [17]. J. Vilain, *J. Phys. I.* (1992) 19.
- [18]. R. Julien, P. Meakin, *Europhys. Lett.* **4** (1987) 1385.
- [19]. J. T. Drotar, T. P. Zhao, T. M. Lu, G. C. Wang, *Phys. Rev. E* **59** (1999) 177.
- [20]. M. Hiane, J. Ebothé, *Eur. Phys. J. B* **22** (2001) 485-495.
- [21]. H. Jeong, B. Kahn et D. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (25) (1996) 5094.
- [22]. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications", Masson, Paris (1983).
- [23]. D. Vaufrey, thèse de l'école centrale de Lyon, 2003.
- [24]. E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, 1995 *J. Electroanal. Chem.* **386** 45.
- [25]. R.L Schwoebel and E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37** (1996) 3682.
- [26]. H.-J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts, and J. Lapujoulade, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 112.
- [27]. L. Vazquez, J.M Albella, R.C. Salvarezza, A.J. Arviz, R.A. Levy, and D. Peresse, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1285.
- [28]. D.T.J. Hurle, *Handbook of crystal growth 3, Part B: Growth Mechanism and Dynamics*, Elsevier Science B.V., Amsterdam (1994).
- [29]. J.F. Gouyet, *Physique et Structures fractales*, Masson, Paris 1992.

- [30]. J. Asikainen, *Statistical Properties of Random Fractals: Geometry, Growth and Interface Dynamics*, PhD Helsinki University of Technology, Finland 2002
- [31]. P. Meakin, P. Ramanlal, L.M. Sander, and R.C. Ball, *Phys. Rev. A*, **34** (1986)5091.
- [32]. H.J. Qi, L.H. Huang, Z.S. Tang, C.F. Cheng, J.D. Shao, Z.X. Fan, *Thin Solid Films* 444 (2003) 146-156.
- [33]. T.J. Oliveira, F.D.A. Araao Reis, *Surf. Sci* (2007) (sous presse)
- [34]. T.Paiva, F.D.A. Araao Reis, *Surf. Sci.* 601 (2007) 419-424.
- [35]. L. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. vara, A.J. Arvia, L Vazquez, A. Bartolome, A.M. Baro, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 7 (1990) 2161-2166.
- [36]. E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, 1995 *J. Electroanal. Chem.* **397** (1995) 111-118

Chapitre IV: Effet de la vitesse de balayage voltampérométrie cyclique sur la topographie et la morphologie des couches minces de nickel

IV.1 Introduction	91
IV.2. Conditions d'élaboration des couches minces	92
A. Processus de croissance cathodique et substrats de dépôt	94
B. Analyse des voltammogrammes de dépôt des couches minces de nickel	94
IV.3 Analyse de la structure et de la morphologie des couches de nickel	96
A. Propriétés cristallines (structurales) des couches de nickel	96
A.1 Structure cristalline des couches de nickel	96
A.2 Texture des couches de nickel	96
B. La morphologie	98
IV.3. Analyse topographique des couches minces de nickel	99
A. La rugosité RMS	99
B. La taille et la densité des grains	101
C. Etude du caractère fractal de la surface	102
C.1) Détermination de l'exposant de rugosité α et de la dimension fractale locale D_f .	102
C.2) Le facteur topographique $\kappa = \sigma_{\text{sat}}/L_C$	106
IV.4 Conclusion	108
Références bibliographiques	109

IV.1 Introduction

La méthode électrochimique généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces est la chronoampérométrie (potentiostatique, galvanostatique) car elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces, comme la nucléation ou la diffusion. En outre, elle est précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation. Elle a déjà été utilisée pour le dépôt de métaux à partir de solutions dont certains paramètres comme le pH ou la concentration variaient [1, 2]. Certains auteurs ont montré que la vitesse de balayage en potentiel r a beaucoup d'influence aux premiers stades de la formation de la couche électrodéposée (nucléation) [1, 2]. En effet, Grujicic et al montrent que la diminution de r conduit à une augmentation de la taille des grains de nickel sur substrat de *carbone vitreux*. De fait, la densité des sites de nucléation augmente à mesure que r augmente [1, 24, 25]. Cet effet de r sur la densité des sites de nucléation est plus prononcé à pH acide que basique. A l'heure actuelle, aucune étude ne fait état de l'influence de la vitesse de balayage r sur la topographie et la morphologie de couches minces totalement formée (coalescées). Dans ce chapitre, après avoir précisé les conditions d'élaboration des couches de nickel, nous étudierons les effets de la vitesse de balayage en potentiel r :

○ sur la structure cristalline ainsi que sur la texture des couches de nickel sur les trois substrats de dépôt.

○ sur la topographie (via la rugosité RMS et la taille des grains) et la morphologie des couches minces

○ sur le caractère fractal de couches de nickel du point de vue du modèle de croissance théorique de Family-Viscek [3, 9, 16] et du facteur topographique κ qui représente, d'une certaine façon, le rapport d'aspect global de la couche mince, en ce sens qu'il est obtenu en faisant le rapport de la rugosité à saturation σ_{Sat} (dimension verticale) sur la longueur de corrélation L_C (dimension latérale), qui marque la transition entre information locale et globale [20].

IV.2. Conditions d'élaboration des couches minces

Les dépôts sont réalisés par voltampérométrie cyclique en faisant varier la vitesse de balayage en potentiel r (*sur un seul cycle*) dans l'intervalle $1.67-0.167 \text{ mV/s}$ afin de suivre l'évolution de la topographie et de la morphologie des couches minces de nickel sur différents substrats. Le choix de cette gamme de valeurs pour r nous a été dicté par le fait qu'à ces valeurs, on obtient des dépôts nanostructurés. Par ailleurs, nous avons choisi la valeur limite de l'intervalle de potentiels de dépôt en voltampérométrie cyclique entre -1 V et -1.4 V/ECS car, au-delà, le dégagement d'hydrogène gazeux devient perceptible (apparition d'un deuxième pic de réduction sur la courbe de voltampérométrie cyclique) et altère la qualité du dépôt [4]. Nous avons étudié les effets de la vitesse de balayage en potentiel r dans l'intervalle de potentiel $-1000 \leq E \leq 0 \text{ (mV/ECS)}$ sur la morphologie et la topographie des couches de nickel sur Or, cuivre et ITO. La *figure IV. 2* montre les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues avec, respectivement, l'Or (a-d), le cuivre (e-h) et l'ITO (i-l). Pour chacun des substrats, le potentiel de réduction E_C (début du changement de pente cathodique) du nickel varie avec la vitesse de balayage en potentiel r (*figure IV. 1*), indiquant ainsi un changement au niveau de la cinétique de réduction. En outre, force est de constater que dans tous les cas, le pic de réduction du nickel correspond simplement au changement de pente de la courbe cathodique de voltampérométrie. Le dépôt de nickel n'est pas (ou très peu) influencé par la réduction d'hydrogène car on constate l'absence d'un second pic de réduction proche de celui correspondant à la réduction du nickel [1, 4, 5]. Ces différences observées sur les courbes de voltampérométrie cyclique peuvent laisser augurer des changements (notables) des points de vue morphologique et topographique des couches obtenues.

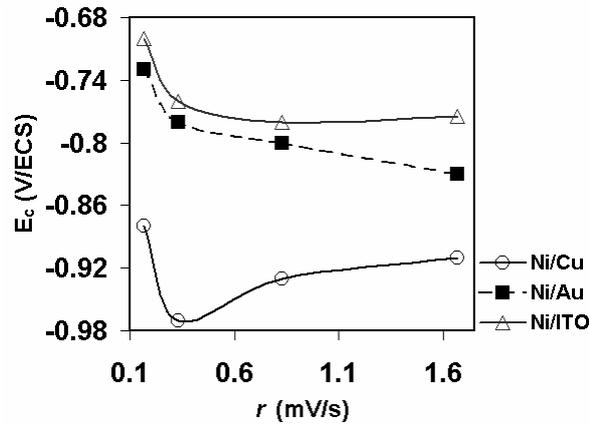


Figure. IV 1: évolution du potentiel (initial) de réduction du nickel E_C en fonction de la vitesse de balayage en potentiel r sur l'Or, le cuivre et l'ITO.

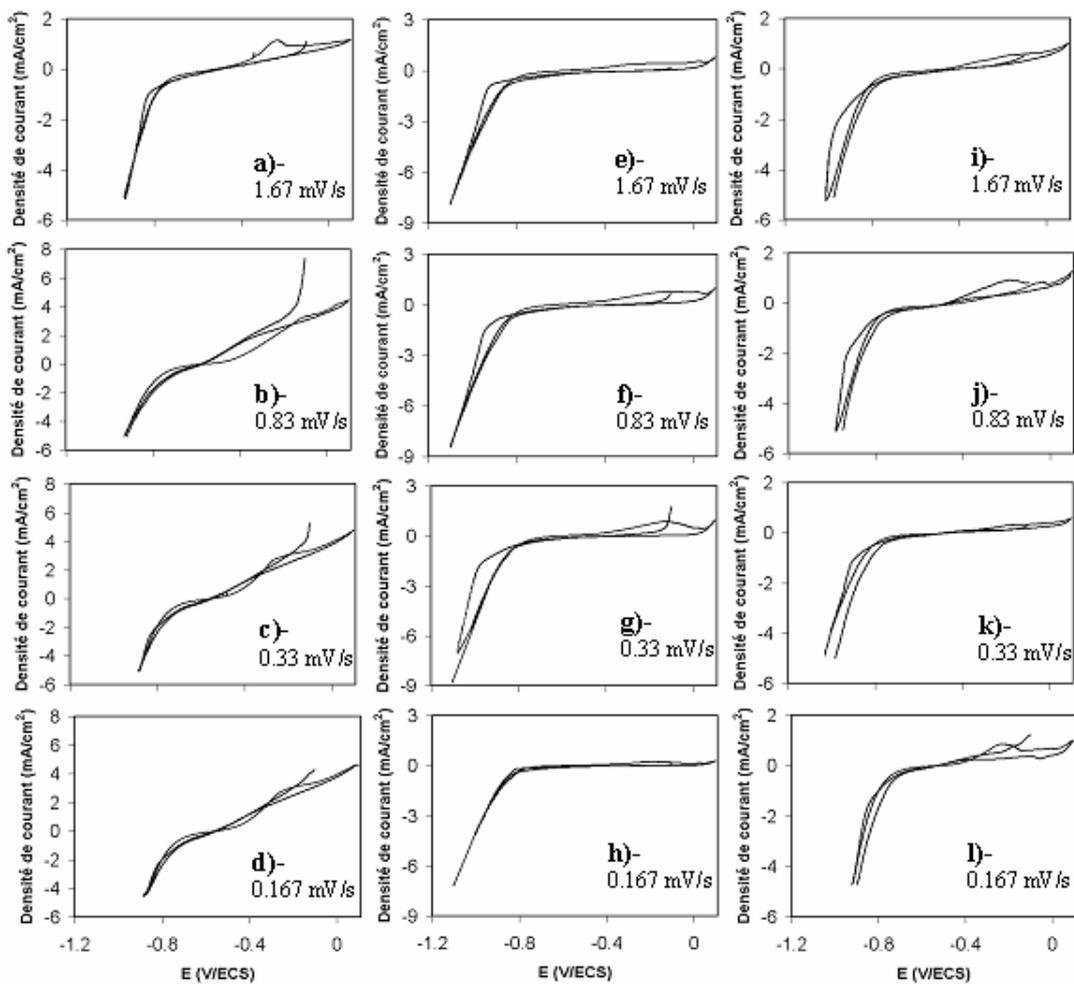


Figure. IV 2: Courbes de voltampérométrie cyclique sur électrodes d'Or (a-d), de cuivre (e-h) et d'ITO (i-l) pour différentes vitesses de balayage en potentiel r

A. Processus de croissance cathodique et substrats de dépôt

En dépit du fait que les couches de nickel sont déposées sur les trois substrats dans les mêmes conditions expérimentales, des différences subsistent au niveau du potentiel de réduction du nickel en fonction de la vitesse de balayage et du substrat de dépôt, comme le montrent les *figures IV.1* et *IV.2*. En effet, la *figure IV.1* montre l'évolution du potentiel de réduction E_C en fonction de r sur les substrats d'or, de cuivre et d'ITO. On constate que les courbes $E_C = f(r)$ présentent globalement la même allure indépendamment du substrat de dépôt : *à mesure que la vitesse de balayage en potentiel augmente, le potentiel de réduction E_C diminue*. En outre, les valeurs de E_C sont (en valeur absolue) les plus faibles sur l'ITO. La cinétique de réduction du nickel est donc plus rapide sur les *substrats métalliques*, et quelle que soit la valeur de r , le potentiel de réduction E_C est tel que : $(E_C)_{ITO} < (E_C)_{Au} < (E_C)_{Cu}$. On suppose que E_C est principalement sensible à l'énergie libre de surface des substrats, étant donné que la concentration de l'électrolyte ainsi que les autres paramètres de déposition sont identiques. Cette hypothèse est corroborée par la relation $(E_C)_{Au} < (E_C)_{Cu}$, en accord avec les énergies libres de surface de l'or et du cuivre [6, 7]. En revanche, le fait que l'on ait toujours $(E_C)_{ITO} < (E_C)_{métaux}$ semble être le fait de sa composition chimique. Pour $r \leq 0.6$ mV/s, le potentiel de réduction décroît de façon plus abrupte sur le cuivre que sur l'or et l'ITO. Des résultats similaires ont été obtenus par Grujicic et al. [1] pour des couches de cobalt électrodéposées sur du carbone vitreux. En outre, le fait que la réduction de nickel sur les différents substrats se déroule avec une réduction d'hydrogène négligeable signifie que la formation de nickel jusqu'au changement de pente cathodique dépend entièrement des propriétés des substrats.

B. Analyse des voltammogrammes de dépôt des couches minces de nickel

La *figure IV 2* présente les voltammogrammes relatifs aux dépôts de nickel sur les différentes électrodes de travail. Sur l'or, *figure IV 2 (a-d)*, pour une vitesse de balayage en potentiel $r = 1.67$ mV/s, on note la présence d'un pic anodique localisé à un potentiel $E \approx - 235$ mV/ECS, caractéristique de l'oxydation de la couche de nickel [1, 4]. Pour des vitesses de balayage r en dessous de 1.67 mV/s, le pic d'oxydation du nickel n'est plus visible ; la forme des voltammogrammes est différente et les pentes cathodiques du dépôt de nickel ne varient que très légèrement. Le processus de formation de la couche de nickel sur or évolue avec la diminution de la vitesse de balayage en potentiel r .

Sur l'électrode de cuivre, (*figure IV 2 (e-h)*), le pic d'oxydation du nickel n'est visible que pour une vitesse de balayage de $r = 0.33$ mV/s localisé à un potentiel $E \approx - 118$ mV/ECS. Le potentiel de réduction du nickel sur le cuivre évolue avec r de la même façon que sur le

substrat d'or en ce sens qu'il diminue à mesure que r diminue (cf. *Figure IV 1*). On peut noter également qu'à $r = 0.33 \text{ mV/s}$, la courbe de voltampérométrie cyclique présente un décalage en densité de courant entre la mi-cycle ($J = -7.64 \text{ mA/cm}^2$) et la fin du cycle ($J = -8.77 \text{ mA/cm}^2$). Ce décalage pourrait être le fait d'une modification du mode de croissance au sein de la couche mince.

Le substrat d'ITO a ceci de particulier que, pour chaque voltammogramme, le décalage entre la mi-cycle et la fin du cycle ne se fait pas en densité de courant comme sur le cuivre pour $r = 0.33 \text{ mV/s}$, mais en potentiel (cf. *tableau IV.1*), et ce, quelle que soit la vitesse de balayage en potentiel r . A mesure que r diminue, cet écart ΔE diminue également. Cette particularité des voltammogrammes des couches de nickel sur ITO pourrait traduire un mode de croissance propre à ce substrat. De plus, on n'observe un pic d'oxydation du nickel clairement défini localisé à un potentiel $E \approx -223 \text{ mV/ECS}$ que lorsque la vitesse de balayage en potentiel r est minimale.

Dans tous les cas, il semblerait que la vitesse de balayage en potentiel r influence de manière significative la formation des couches minces de nickel au même titre que le substrat de dépôt. Pour une même valeur de r , les différentes formes des voltammogrammes (*figure IV.2*) dénotent les particularités de chacun des substrats. Toutefois, la *figure IV. 3* illustre le fait que la densité de courant maximale J_{MAX} (*densité de courant du changement de pente cathodique*) de réduction du nickel est peu sensible à la variation de r , excepté sur l'Or où on note une légère décroissance à mesure que r diminue. Le seul trait commun aux voltammogrammes, quel que soit le substrat, est que la valeur la plus importante de J_{MAX} correspond à la vitesse de balayage en potentiel la plus faible ($r = 0.167 \text{ mV/s}$).

Vitesse de balayage en potentiel r (mV/s)	Potentiel à la mi cycle (mV/ECS)	Potentiel en fin de cycle (mV/ECS)	$ \Delta E $
1.67	-1000	-974	26
0.83	-978	-950	28
0.33	-1000	-983	17
0.167	-915	-900	15

Tableau IV.1 Evolution du décalage en potentiel des courbes de voltampérométrie cyclique des couches de nickel sur ITO en fonction de r .

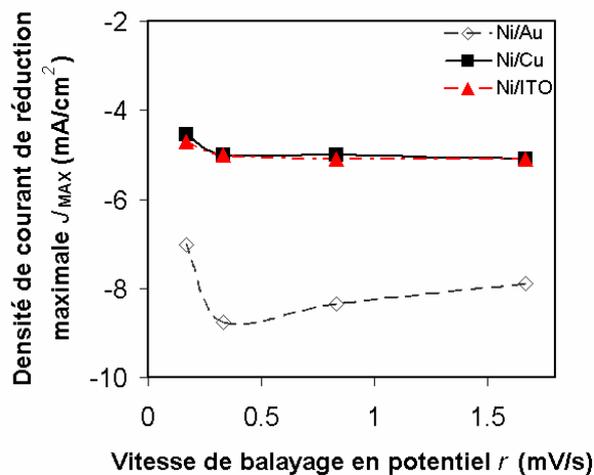


Figure. IV 3: Evolution de la densité de courant de réduction maximale J_{Max} en fonction de la vitesse de balayage en potentiel r sur les différents substrats de dépôt.

IV.3 Analyse de la structure et de la morphologie des couches de nickel

Nous avons réalisé des expériences de diffraction X dans le but de corréler les effets de la vitesse de balayage en potentiel r avec la microstructure des couches de nickel élaborées par voltampérométrie cyclique.

A. Propriétés cristallines (structurales) des couches de nickel

A.1 Structure cristalline des couches de nickel

La *figure IV 4 (a-c)* montre les spectres de diffraction X obtenus sur les échantillons d'Or, de cuivre et d'ITO. Les différents pics identifiés sur chacun des substrats correspondent à la structure cubique à faces centrées (cfc) du nickel, avec un paramètre de maille de 3.52 Å. Les raies identifiées occupent des positions angulaires très proches de celles fournies par les fichiers JCPDS. Quel que soit le substrat de dépôt et la vitesse de balayage en potentiel, les couches de nickel sont polycristallines.

A.2 Texture des couches de nickel

Sur l'Or et l'ITO, quelle que soit la valeur de r , la raie (1 1 1) est la plus intense indiquant ainsi la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (1 1 1). En revanche, sur le cuivre, les raies (1 1 1) et (2 2 0) sont les raies les plus intenses. La croissance se fait donc

suivant deux directions privilégiées. Hope et al. [8] ont montré que des couches épitaxiées de nickel sur cuivre avaient subi une dilatation de sorte que leur paramètre de maille (3.52 Å) coïncide avec celui du cuivre (3.62 Å) et qu'au niveau du spectre de diffraction X on ne distingue aucune raie de nickel. Dans notre cas, la présence des raies de nickel et de cuivre sur les spectres de diffraction suggère que les couches de nickel sur cuivre n'ont pas subi de distorsion (contrainte) de leur réseau cristallin qui aurait pu être causée par les différents processus impliqués dans la nucléation et la croissance de ces couches par voltampérométrie cyclique. Idem pour les couches de nickel sur substrat d'or ($a = 4.072 \text{ \AA}$). Les résultats obtenus sur l'ITO ont déjà été observés par Saitou et al. [9, 10] pour des dépôts de nickel élaborés en mode potentiostatique sur substrat d'ITO. Il semblerait donc que ce résultat soit une caractéristique du substrat d'ITO.

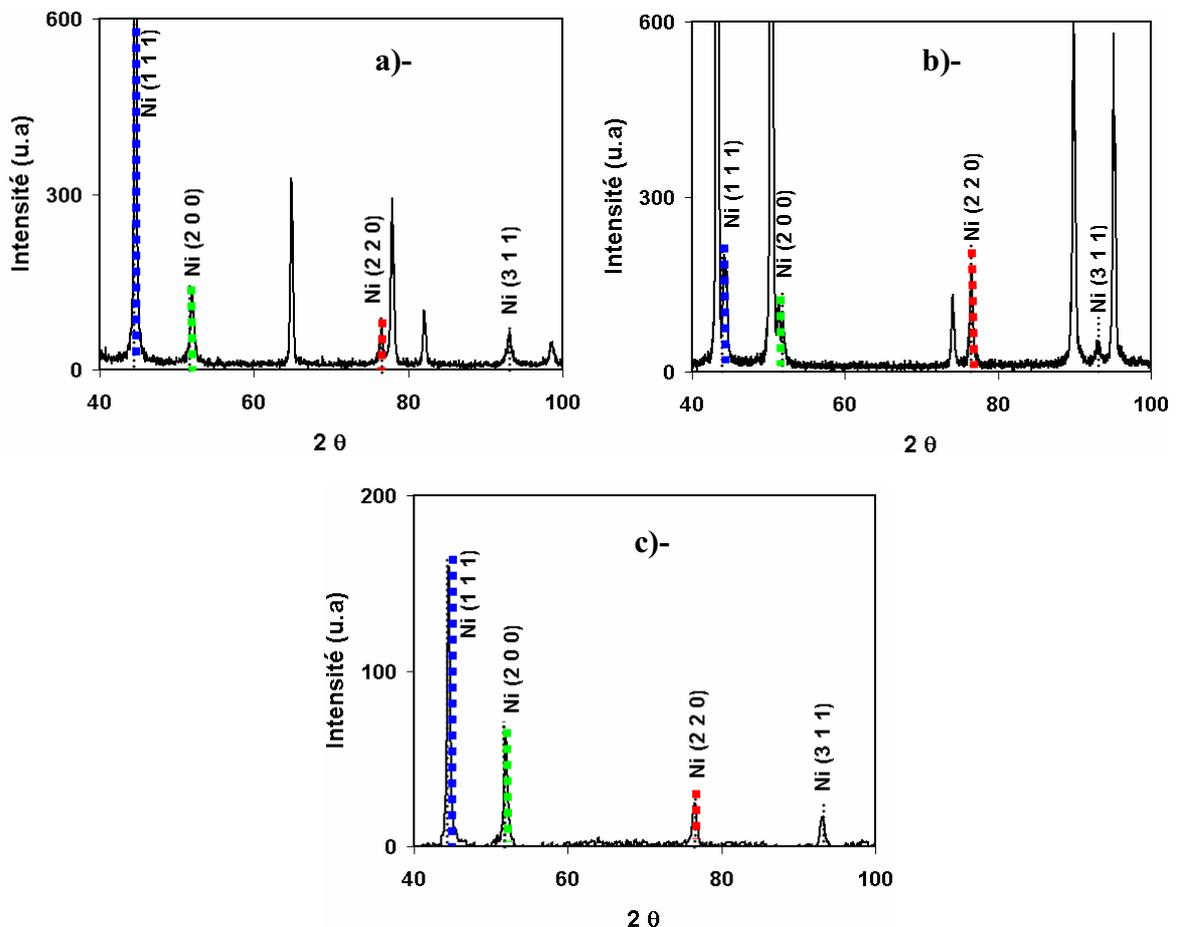


Figure.IV 4: Spectres de diffraction X des couches de nickel élaborées à différentes vitesses de balayage en potentiel sur: a) l'or, b) le cuivre, et c) l'ITO. Les traits en pointillés bleu, vert et rouge montrent la position des pics 111 200 et 220 du nickel dans le massif.

B. La morphologie

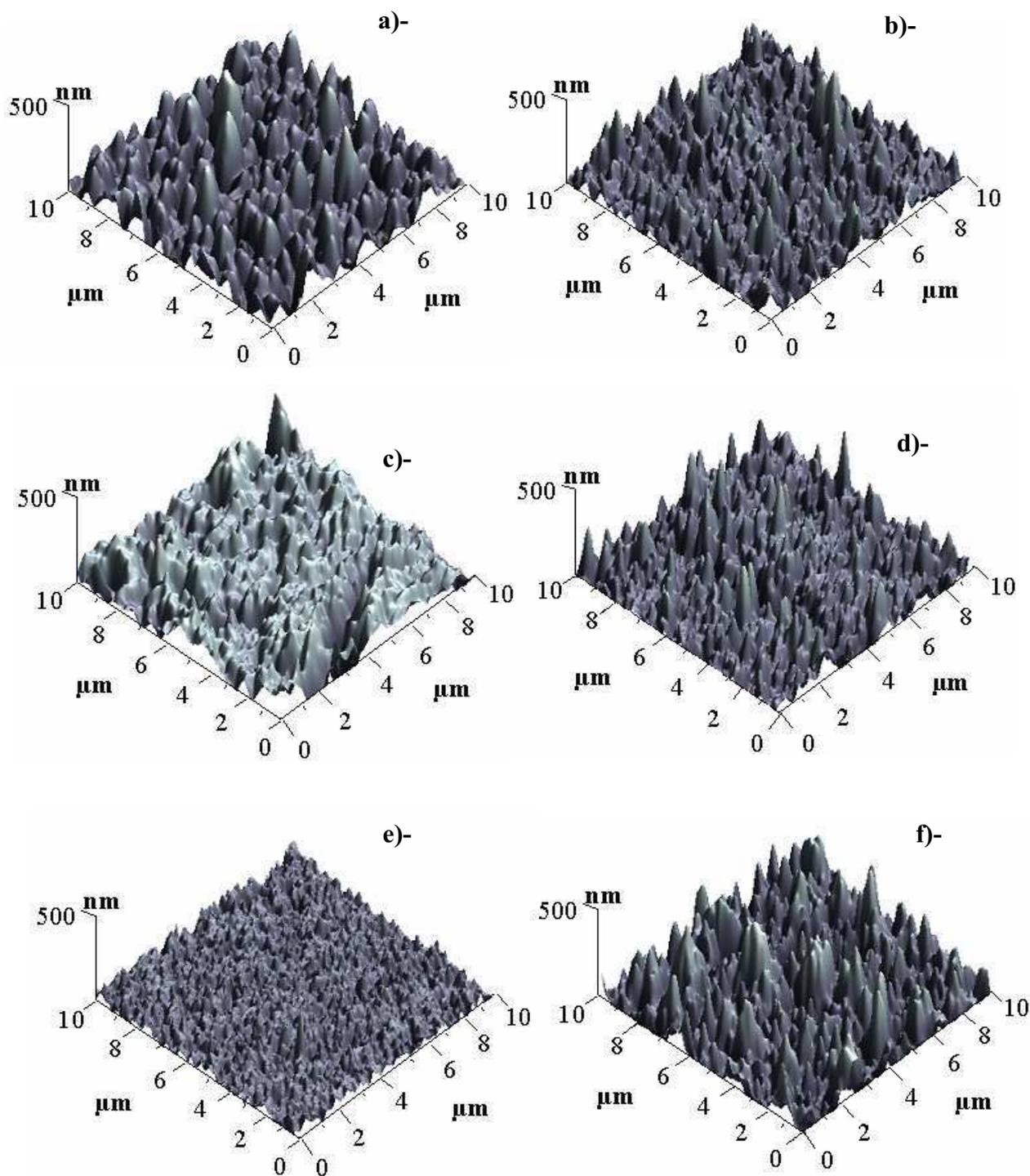


Figure. IV 5: Images AFM 10μm*10μm réalisées en mode contact des dépôts de nickel à vitesses de balayage en potentiel v respectivement de -1.67 mV/s et -0.167 mV/s sur l'Or (a-b), le cuivre (c-d) et l'ITO (e-f).

La *figure IV. 5* montre les différentes morphologies des couches de nickel élaborées par voltampérométrie cyclique sur respectivement l'or, le cuivre et l'ITO. On remarque que la morphologie évolue différemment selon le substrat de dépôt et la vitesse de balayage en potentiel. En effet, sur l'or, certes l'aspect granulaire persiste, mais la taille des grains diminue à mesure que r diminue. Idem pour les couches de nickel sur cuivre. En revanche, sur l'ITO, la taille de grains augmente à mesure que r diminue. Ainsi, dans la même gamme de potentiels, on constate que la diminution de la vitesse de balayage en potentiel r engendre une modification de la morphologie (et probablement de la topographie) des couches minces de nickel. Par ailleurs, aux grandes vitesses de balayage, les couches de nickel sur Au présentent des grains en forme de cônes aux sommets arrondis en forte densité. Cette morphologie contraste totalement avec la morphologie observée sur l'ITO où la granulométrie est dense et homogène à tel point que les joints de grains ne sont pas perceptibles. Sur le cuivre, on peut dire que la morphologie est intermédiaire entre celles observées sur l'or et l'ITO, dans la mesure où on note la présence de grains colonnaires certes, mais inhomogènes avec des joints de grains visibles par endroit. Il semblerait donc que les faibles vitesses de balayage en potentiel r conduisent à des couches minces granulaires indépendamment du substrat de dépôt (*Figure IV. 5 (b-f)*). À partir de ces résultats, on peut dire qu'aux grandes valeurs de r les conditions de la croissance de la couche mince de nickel sont dictées par le substrat de dépôt, ce qui pourrait expliquer la présence du minimum observé quel que soit le substrat de dépôt sur les courbes montrant l'évolution de la densité de courant de réduction maximale J_{MAX} en fonction de r (*Figure IV. 3*).

IV.3. Analyse topographique des couches minces de nickel

L'analyse topographique des couches de nickel élaborées par voltampérométrie cyclique ne comporte qu'une étude statique (détermination de l'exposant de rugosité α indépendamment du temps de dépôt cf. chapitre III) car ce procédé d'élaboration ne permet pas de maîtriser le temps de dépôt cathodique comme en chronoampérométrie pour l'évaluation de l'exposant de croissance verticale β . Ainsi, nous présenterons le caractère fractal des couches minces de nickel à travers leurs exposants de rugosité et dimensions fractales.

A. La rugosité RMS

La *figure IV. 6* représente les distributions des hauteurs des grains de nickel en fonction de la vitesse de balayage en potentiel r et du substrat de dépôt. Force est de constater que la topographie des couches de nickel est très sensible aux variations de r . En effet, sur l'ITO, les

distributions des hauteurs s'élargissent et diminuent en amplitude (nombre de coups) à mesure que la vitesse de balayage en potentiel r diminue, ce qui se traduit au niveau morphologique par l'apparition de grains de plus en plus gros (*figure IV. 5*). Par ailleurs, ces échantillons présentent les rugosités les plus faibles (pour $r > 0.33 \text{ mV/s}$) en comparaison aux autres substrats, ce qui indique une surface dont les aspérités (grains) présentent sensiblement les mêmes hauteurs. Cette observation est confirmée par le fait que les histogrammes des hauteurs des couches de nickel sur ITO (*figure IV. 6c*) sont centrés autour de profils moyens qui augmentent certes avec la diminution de r , mais qui restent très proches, ce qui traduit une légère augmentation de la rugosité des couches minces de nickel sur ITO à mesure que r diminue. La diminution de la vitesse de balayage en potentiel semble favoriser sur l'ITO un mode de croissance plus latéral que vertical.

Sur l'or, les distributions de hauteurs sont regroupées par 2 ; on a donc sur le substrat d'or deux types de morphologie à mesure que r diminue. On passe ainsi de grains en forme de cônes arrondis à des grains en forme d'aiguilles. Le processus de croissance est modifié par r . Du point de vue de la topographie, aux faibles valeurs de r , on observe des dépôts moins rugueux possédant des grains plus fins qu'à des valeurs de r plus importantes. En effet, dans l'intervalle $0.33-0.167 \text{ mV/s}$, les histogrammes des hauteurs des couches minces de nickel correspondantes sont centrés sensiblement autour du même profil moyen ($h_{moyen} \approx 44 \text{ nm}$). Dans l'intervalle $1.67-0.83 \text{ mV/s}$, la largeur des histogrammes topographiques des couches minces de nickel s'élargissent et sont symétriques par rapport à un même profil moyen ($h_{moyen} \approx 175 \text{ nm}$), indiquant ainsi une augmentation de la rugosité et de la taille des grains. Ainsi, les faibles valeurs de r conduisent à des dépôts de nickel sur or aux grains fins et peu rugueux.

Sur le cuivre, la rugosité augmente d'abord puis diminue. A $r = 0.83 \text{ mV/s}$, la distribution des hauteurs se fait autour de deux valeurs moyennes ($h_{moyen1} \approx 130 \text{ nm}$ et $h_{moyen2} \approx 163 \text{ nm}$) ; le processus de croissance a changé au cours du dépôt de la couche de nickel. La présence de ces deux maxima dénote également la présence de grains au sein de la couche de nickel avec de fortes différences de hauteurs et en densité équivalente. Ainsi, la morphologie obtenue à cette vitesse de balayage est intermédiaire entre celles obtenues à 1.67 mV/s (inhomogènes) et 0.167 (granulaire). Comme sur le substrat d'or, les faibles valeurs de r conduisent à des couches minces de nickel aux grains fins et peu rugueuses, comme peut l'illustrer l'histogramme topographique de la couche de nickel sur cuivre élaborée à 0.167 mV/s (*figure IV. 6b*) centré autour de $h_{moyen} \approx 56 \text{ nm}$.

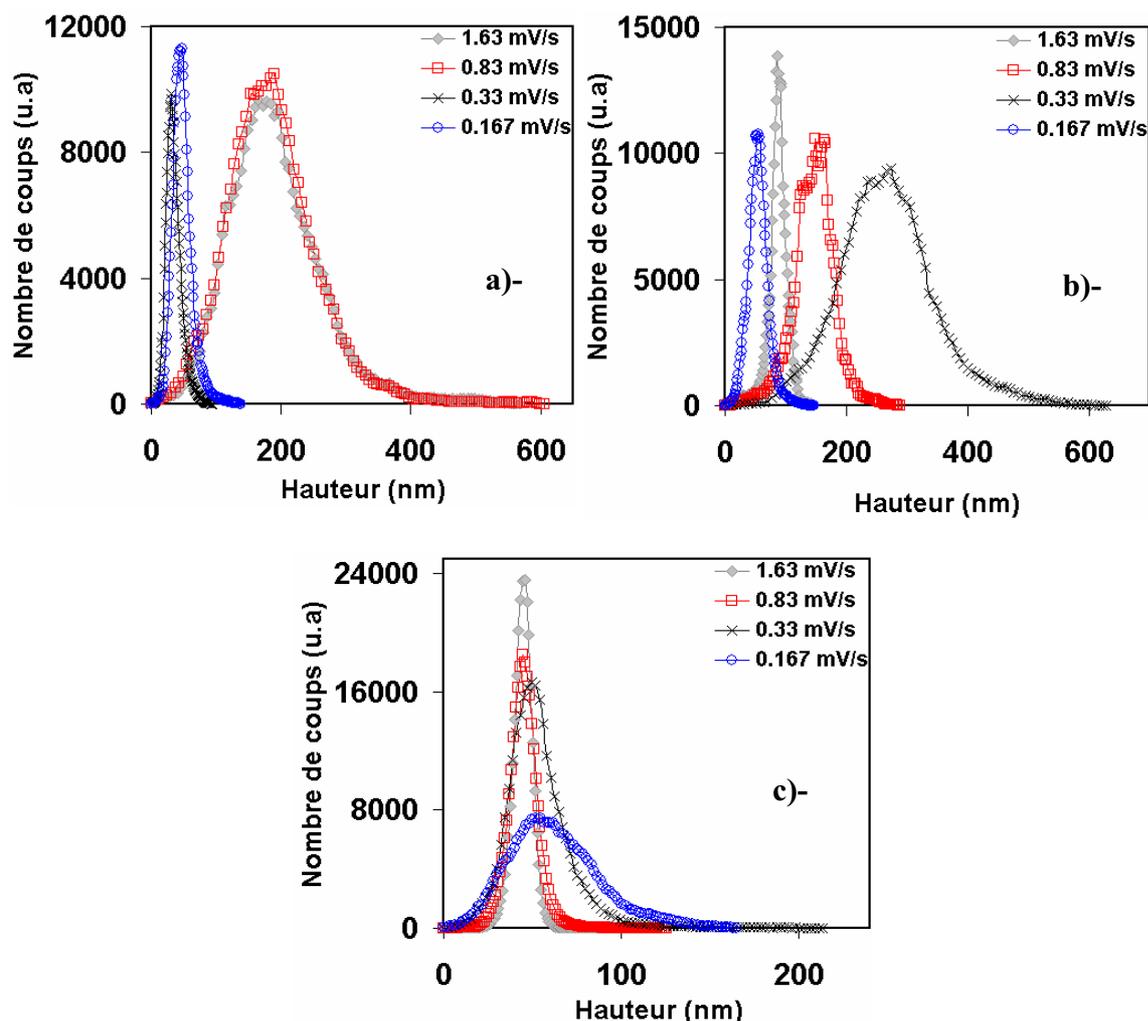


Figure. IV 6: Histogrammes des hauteurs des grains à la surface des dépôts de nickel à différentes vitesses de balayage en potentiel à fenêtre d'analyse $L = 10 \mu\text{m}$ sur: a) -Au, b) -cuivre, et c) ITO.

B. La taille et la densité des grains

La taille et la densité des grains de nickel ont été déterminées directement à partir du logiciel de quantification de notre microscope à force atomique.

La *figure IV. 7* montre que sur les trois substrats de dépôt, la taille latérale des grains augmente (et leur densité diminue) lorsque r diminue. Les grains les plus gros sont obtenus sur les deux substrats métalliques que sont l'or et le cuivre, l'or possédant des grains dont le diamètre peut atteindre 400 nm. Sur l'ITO, la taille de grains augmente très vite au fur et à mesure que r diminue et la taille maximale de grains est obtenue pour r minimale ($r = 0.167 \text{ mV/s}$; l'histogramme topographique correspondant, *Figure IV. 6c* est le plus large à cette valeur de r).

Les résultats de la *figure IV. 7* indiquent les effets de la vitesse de balayage en potentiel r sur la dimension latérale des grains de nickel. Ainsi, on note que, quel que soit le substrat de dépôt, réduire la valeur de r conduit à des couches minces de nickel granulaires.

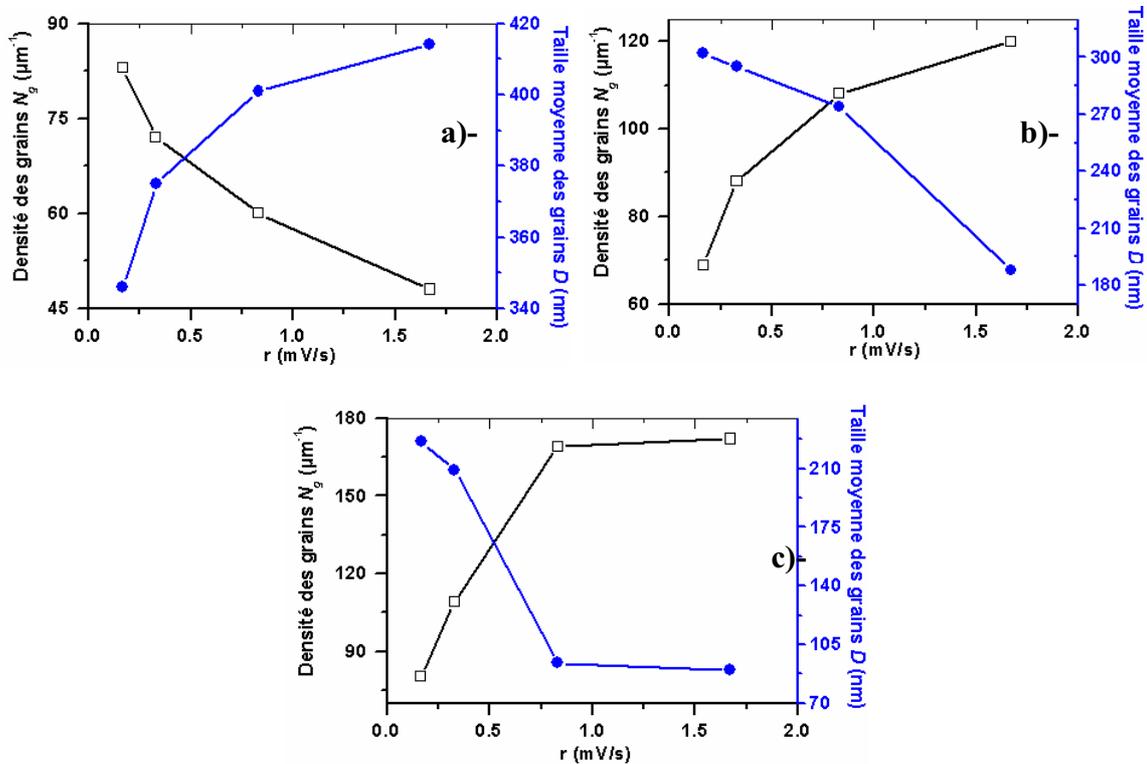


Figure. IV 7: Evolution en double échelle de la densité et de la taille des grains de nickel en fonction de la vitesse de balayage en potentiel r sur: a)- l'or, b)- le cuivre et c)- l'ITO.

C. Etude du caractère fractal de la surface

C.1) Détermination de l'exposant de rugosité α et de la dimension fractale locale D_f .

Le principe de la méthode qui permet l'étude du caractère fractal [8, 13] des couches de nickel a été exposé au chapitre III §.4.2.

La *figure IV. 8 (a-c)* présente en double échelle logarithmique l'évolution de la rugosité RMS des couches de nickel sur respectivement l'Or, le Cuivre et l'ITO élaborées avec une vitesse de balayage en potentiel $r = 0.83$ mV/s en fonction de la largeur de la fenêtre d'analyse. Les résultats obtenus avec les autres valeurs de r sont reportés dans le *Tableau IV. 2*.

	r (mV/s)	α	L_C (μm)	σ_{Sat} (nm)	Dimension fractale $D_f = 3 - \alpha$
Ni/Au	1.67	0.19 ± 0.01	7.41	108.48	2.81
	0.83	0.17 ± 0.02	9.82	94.19	2.83
	0.33	0.40 ± 0.04	4.93	85.85	2.6
	0.167	0.13 ± 0.05	18.08	95.5	2.87
Ni/Cu	1.67	0.15 ± 0.07	16.49	38.46	2.85
	0.83	0.31 ± 0.02	12.85	32.86	2.69
	0.33	0.68 ± 0.05	13.99	95.5	2.32
	0.167	0.65 ± 0.03	14.18	91.2	2.35
Ni/ITO	1.67	0.39 ± 0.05	19.83	44.66	2.61
	0.83	0.36 ± 0.02	10.63	22.18	2.64
	0.33	0.13 ± 0.09	10.87	63.7	2.87
	0.167	0.22 ± 0.01	12.02	75.16	2.78

Tableau IV.2: Récapitulatif des paramètres topographiques et des dimensions fractales des échantillons élaborés par voltampérométrie cyclique (*Figures IV. 3*).

Les résultats montrent que les courbes $\log(\sigma_{rms}) = f(\log(L))$ présentent toutes la même allure (linéarité suivie d'une rupture de pente), et ce, indépendamment du substrat de dépôt et de la vitesse de balayage en potentiel r . Les couches de nickel sur or présentent une fois encore les rugosités les plus importantes ainsi que des dimensions fractales proches de $D_f = 3$; la conclusion faite à propos des couches de nickel élaborées par Chronoampérométrie sur substrat d'or restent valables ici. Sur le cuivre, la diminution de r conduit à une augmentation de la valeur des exposants de rugosité α et de fait, la valeur de la dimension fractale baisse. Ainsi, à mesure que r diminue, la rugosité des couches de nickel sur cuivre diminue. Comme pour les couches de nickel sur or, les conclusions faites sur les couches de nickel sur cuivre élaborées par chronoampérométrie restent valables ici. **Sur l'ITO**, la diminution de r engendre des surfaces de *plus en plus granulaires, caractéristiques d'un mode de croissance 3D* à en juger par la décroissance des exposants de rugosité et l'augmentation de la dimension fractale. La croissance des couches de nickel sur ITO se rapproche ainsi de celle observée sur l'or. Ces résultats sur la topographie des couches de nickel sont en accord avec les différentes morphologies observées aussi bien en voltampérométrie cyclique qu'en chronoampérométrie. Du fait que $0 < \alpha < 1$ pour toutes les couches de nickel élaborées par voltampérométrie

cyclique, celles-ci sont bien fractales auto-affines [11]. En outre, on note que sur les substrats d'or et d'ITO, pour des valeurs de r respectivement égales à 0.33 mV/s et 1.67 mV/s , les exposants de rugosité α sont dans l'intervalle $0.4-0.5$ caractéristique du mode de croissance décrit par l'équation de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ). Pour $0.60 \leq \alpha \leq 1$ obtenus sur le cuivre notamment pour $r = 0.167 \text{ mV/s}$ et 0.33 mV/s , le mode croissance suit le modèle de croissance dicté par l'équation de KPZ stochastique, incluant une restriction de la diffusion de surface [12]. Les autres situations, où $0 < \alpha < 0.39$ sont à mettre à l'actif de processus plus complexes que les différents modèles de croissance théorique, ne prennent pas en considération comme la formes des grains [22] ou *l'anisotropie des couches minces*. Ainsi, le modèle de croissance AKPZ [11,23] qui prend en compte *l'anisotropie* des couches électrodéposées permet d'obtenir des exposants de rugosité α plus petits que ceux prédits par le modèle décrit par l'équation de KPZ.

La *figure IV. 9* montre l'évolution locale (fenêtre d'analyse $L = 10\mu\text{m} < L_{\text{Cmoyen}} = 14\mu\text{m}$) de la rugosité RMS en fonction de la vitesse de balayage en potentiel. On constate que, quel que soit le substrat de dépôt, pour $r = 0.83 \text{ mV/s}$, on a une zone transition qui correspond à l'apparition de couches minces moins rugueuses respectivement sur l'or et le cuivre, tandis que sur l'ITO elle correspond à l'apparition de couches minces granulaires plus rugueuses que celles obtenues pour $r > 0.83 \text{ mV/s}$.

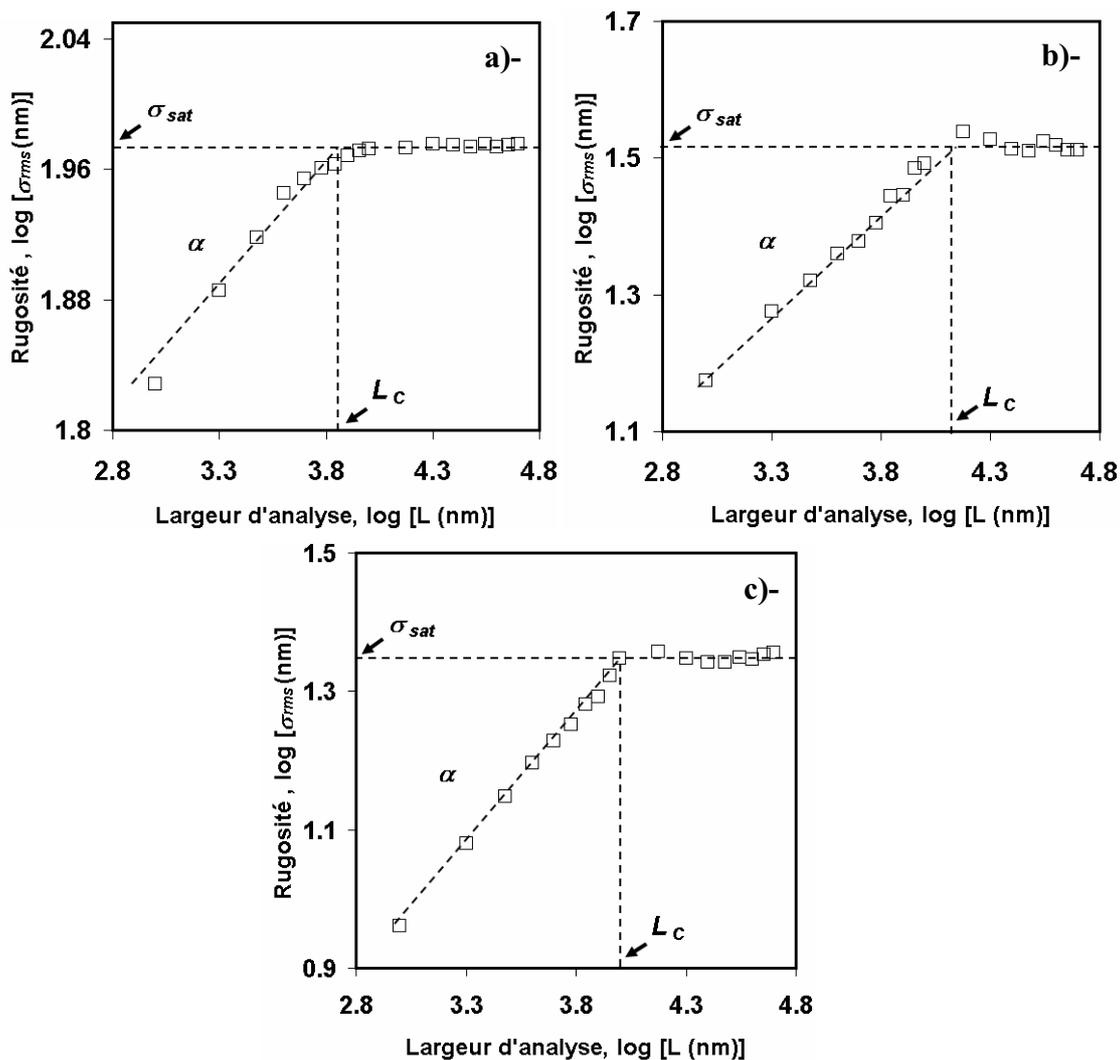


Figure.IV 8: Evolution de la rugosité en fonction de la fenêtre d'analyse des couches de nickel élaborées à $r = 0.83 \text{ mV/s}$ sur: a) l'or, b) le cuivre, et c) l'ITO.

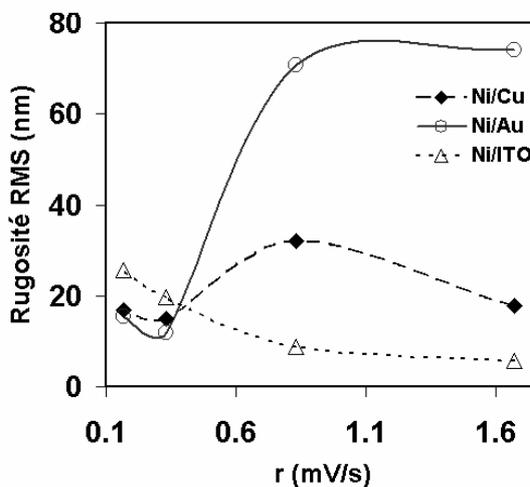


Figure.IV 9: Rugosité RMS en fonction de la vitesse de balayage en potentiel r .

C.2) Le facteur topographique $\kappa = \sigma_{\text{sat}}/L_C$

Il se définit comme le rapport de la rugosité à saturation sur la longueur d'autocorrélation $\kappa = \sigma_{\text{sat}}/L_C$ [12, 13]. La *figure IV. 10* montre clairement que la rugosité à saturation σ_{sat} et la longueur de corrélation sont fonctions du substrat de dépôt et de la vitesse de balayage en potentiel r . Mais ces caractéristiques topographiques prises séparément ne décrivent que partiellement la topographie à l'échelle nanométrique des couches de nickel. Ainsi, le facteur topographique κ est plus significatif dans la mesure où il représente d'une certaine façon le rapport d'aspect global des aspérités à la surface des couches étudiées. De façon générale, aux grandes valeurs de κ correspondent des surfaces perturbées (rugueuses), tandis que les valeurs plus faibles décrivent des surfaces peu rugueuses. La *figure IV.10* montre que les courbes $\kappa = f(r)$ ont globalement la même allure quel que soit le substrat. Les valeurs les plus importantes de κ sont obtenues dans l'intervalle $0.25 < r < 0.42$ mV/s, où l'on note également une décroissance suivie d'un état d'équilibre à mesure que r augmente. Les couches de nickel élaborées à $r = 0.33$ mV/s sur substrats de cuivre et d'ITO présentent des topographies similaires du point de vue de κ ($\kappa \approx 6.5$) tandis que, sur l'or, κ est quasiment trois fois plus élevé ($\kappa \approx 18$). Cette différence de comportement sur l'or est à mettre à l'actif de la croissance préférentielle des couches de nickel mentionnée plus haut. Cependant, il faudrait mener des expériences complémentaires pour expliquer l'allure similaire des courbes $\kappa = f(r)$ sur des substrats différents. Dans cette optique, la stabilité de l'électrode durant le processus d'électrodéposition semble être un paramètre crucial. On admettra toutefois que, lors du processus de déposition, les sites de nucléation sont le lieu privilégié de fixation des ad-atomes qui, dans des conditions stables de croissance vont s'accumuler pour donner naissance à des couches à croissance verticale. L'augmentation de r augmente également la force convective qui accélère la diffusion surfacique des ad-atomes ainsi que la coalescence qui a pour effet de diminuer les fluctuations des hauteurs des aspérités à la surface des couches étudiées.

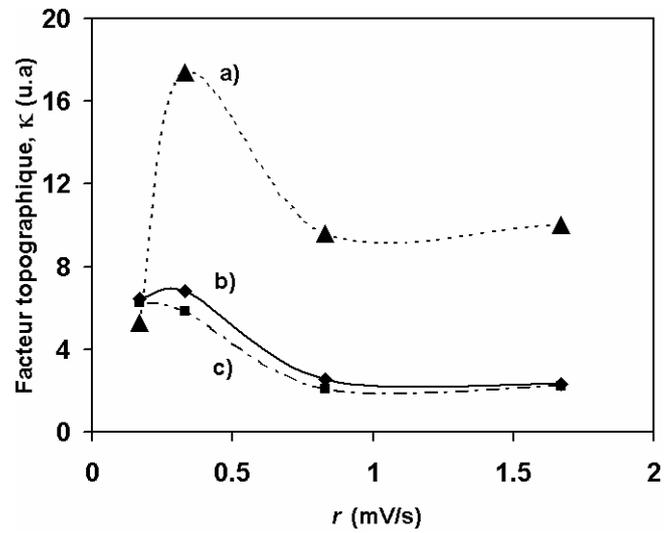


Figure.IV 10: Evolution du facteur topographique en fonction de la vitesse de balayage en potentiel r pour les couches de nickel déposées sur: a) l'Or, b) le cuivre, et c) l'ITO.

IV.4 Conclusion

Force est de constater que la morphologie et la topographie des couches de nickel électrodéposées par voltampérométrie cyclique évoluent considérablement suivant les conditions d'élaboration et le substrat de dépôt. En effet, la forme, la distribution, la taille et la hauteur des grains en surface dépendent de la vitesse de balayage en potentiel r . Ainsi, les résultats montrent que les couches de nickel, quels que soient le substrat de dépôt et la valeur de r , sont polycristallines. Les rugosités σ_{rms} obtenues sont inférieures à 100 nm et sont les plus importantes sur le substrat d'or. Ces rugosités vérifient la loi de Family-Viscek (Chapitre I) avec des exposants de rugosité α dans l'intervalle $0 < \alpha < 1$. Les surfaces des couches de nickel élaborées par voltampérométrie cyclique présentent donc un caractère fractal auto-affine dont les dimensions fractales sont les plus élevées pour les substrats **d'or** et **d'ITO typique d'une croissance 3D**. Les valeurs du facteur topographique $\kappa = \sigma_{\text{sat}}/L_C$ corroborent ces résultats dans la mesure où ils sont les plus élevés sur l'or. Ainsi, une surface possédant une topographie particulière peut être obtenue en choisissant les conditions d'élaboration optimales (valeur de r) ; de ce fait, ces couches minces peuvent être utilisées pour diverses applications allant de la tribologie au stockage magnétique de l'information.

Le comportement fractal des surfaces de ces couches de nickel implique une notion d'invariance par changement d'échelle ce qui permet d'envisager la relation entre la topographie de surface et d'autres propriétés comme le ferromagnétisme du point de vue local et macroscopique.

Références bibliographiques

- [1]. D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901-2912
- [2]. Emery S. B, Hubbery J. L, Roy D, 2004 *J. Electroanal. Chem.* 568 121
- [3]. F. Family, T. Vicsek, *Dynamics of Fractal Surfaces*, World Scientific, Singapore, 1991.
- [4]. Gomez E, Pollina R, Valles E, 1995 *J. Electroanal. Chem.* 397 111.
- [5]. Chopra K L and Das S R, 1983 *Thin Solar Cells* (New York Plenum)
- [6]. O'M. Bockris, J. Reedy, A. K. N 1970, *Modern Electrochemistry V. 2*, Ed. A. Plenum/Rosetta (New York Plenum Press)
- [7]. R. A. Swalin, 1962, *Thermodynamics of solids V. A* Ed. J. E. burke, B. Chalmers, J. A. Krumhansl (J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto).
- [8]. S.Hope, et al., *Phys. Rev.*, B 55 (1997)11422
- [9]. M. Saitou, W. Okama, M. Mori, and W. Oshikawa, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2001) 79-83.
- [10]. M. Saitou, W. Oshikawa, M. Mori, and A. Makabe, *J. Electrochem. Soc.* 148 (12) C-780-C-783 (2001).
- [11]. A.L. Barabasi, H.E. Stanley, *Fractal concept in surface growth* (Cambridge University Press, New york 1995).
- [12]. Ebothé J, El Hichou A, Vautrot P, Addou M, 2003 *J. Appl. Phys.* 93 632.
- [13]. J. Ebothé, S. Vilain, *J. Phys.* D 32 (1999) 2342.
- [14]. P. Meakin, *Phys. Rep.* 235 (1993) 189.

- [15]. Otsuka I, Iwasaki T, 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 1153.
- [16]. S. Singh, S. Basu, *Surf. And Coat. Technol.*, 201(2006) 952-957.
- [17]. J. Vilain, *J. Phys. I* 1 (1992) 19.
- [18]. R. Julien, P. Meakin, *Europhys. Lett.* 4 (1987) 1385.
- [19]. J. T. Drotar, T. P. Zhao, T. M. Lu, G. C. Wang, *Phys. Rev. E* 59 (1999) 177.
- [20]. M. Hiane, J. Ebothé, *Eur. Phys. J. B* 22 (2001) 485-495.
- [21]. H. Jeong, B. Kahn et D. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (25) (1996) 5094.
- [22]. T.J. Oliveira, F.D.A. Aarao Reis, *Surf. Sci* (2007) (sous presse)
- [23]. P. Meakin, P. Ramanlal, L.M. Sander, and R.C. Ball, *Phys. Rev. A*, **34** (1986)5091
- [24]. D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4719-4732.
- [25]. D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2678-2690

**Chapitre V: Caractérisations
magnétiques des couches minces
électrodéposées de nickel**

V.1 Introduction	113
V.2 Propriétés magnétiques macroscopiques des couches minces de nickel	114
A. Symétrie de l'anisotropie magnétique	114
B. Paramètres intrinsèques du matériau	115
B.1)-Variation de l'aimantation à saturation, M_s	115
B.2) La constante d'échange A .	116
C. Caractérisation magnétique des couches de nickel en champ perpendiculaire	117
○ Résultats et discussion	117
a)- Effet de l'épaisseur	118
• Sur le champ de saturation perpendiculaire H_{sat}	118
• Sur l'aimantation rémanente perpendiculaire	119
• Sur le champ coercitif perpendiculaire	120
b)- Influence de la topographie de surface	122
• Effet de la RMS sur les propriétés magnétiques en champ perpendiculaire.	122
c)-. Discussion	122
D. Caractérisation magnétique des couches de nickel en champ parallèle	124
○ Résultats et discussion	124
a)- Effet de l'épaisseur	125
• Sur le champ coercitif H_C	125
• Sur le champ de saturation H_{Sat}	126
• Sur l'aimantation rémanente parallèle	127
b)- Influence de la topographie de surface	128
• Effet de la taille des grains sur le champ de saturation parallèle.	128
• Effet de la taille des grains sur le champ coercitif parallèle.	129
• Effet de la taille des grains sur l'aimantation rémanente parallèle.	130
c)-. Discussion	130
E. Retournement de l'aimantation des couches de nickel	132
E.1)- Retournement de l'aimantation en champ parallèle	132
E.2)- Retournement de l'aimantation en champ perpendiculaire	132
V.3 Propriétés magnétiques locales des couches minces de nickel	134
A. formation des domaines magnétiques	134
B. Evolution de la configuration magnétique	135
A) avec l'épaisseur	135
Résultats et discussion	135
B) avec la taille des grains.	139
Résultats et discussion	139
V.4 Conclusion	143
Références bibliographiques	145

V.1 Introduction

Les propriétés magnétiques statiques et dynamiques des couches minces peuvent être mesurées à différentes échelles. Dans le cadre de notre travail, nous avons dans un premier temps étudié le magnétisme « technique », c'est-à-dire macroscopique, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). A cette échelle, nous obtenons le comportement magnétique global de l'échantillon. Puis le magnétisme local a été étudié à l'aide d'un microscope à force magnétique (MFM). Dans la majorité des cas, les renseignements tirés de l'étude de la microstructure magnétique permettent d'expliquer le comportement magnétique macroscopique comme nous allons le voir au cours de ce chapitre.

Les couches minces faisant l'objet de notre étude magnétique sont celles élaborées par voltampérométrie cyclique. En effet, plusieurs études ont montré que la vitesse de balayage influence le processus de nucléation lors de la formation de la couche mince [30, 31] ; mais il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur l'effet de la vitesse de balayage en potentiel r sur la morphologie et de la topographie des couches minces de nickel. Ainsi, l'objectif de notre étude à travers ce chapitre est de corrélérer les effets de la topographie aux propriétés magnétiques des couches de nickel.

- La symétrie de l'anisotropie magnétique sera étudiée par des cycles d'aimantation planaire et perpendiculaire. L'influence de l'épaisseur et de la topographie (diamètre des grains et rugosité RMS) des couches minces de nickel sur les propriétés magnétiques du système sera considérée.
- Le mécanisme de retournement de l'aimantation sera analysé dans les deux géométries de mesure.
- Finalement, la dépendance de la périodicité des domaines magnétiques vis-à-vis de l'épaisseur des couches de nickel sera considérée.

V.2 Propriétés magnétiques macroscopiques des couches minces de nickel

A. Symétrie de l'anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique des couches de nickel a été déterminée, à température ambiante, par mesure magnétométrique via un VSM, au laboratoire de physique des matériaux (LPM) de l'université Henri Poincaré de Nancy. Lors des mesures d'aimantation de la couche, nous avons mesuré l'ensemble de l'échantillon, entre -15 et +15 kOe en champs parallèle et perpendiculaire au plan de la couche mince.

Après soustraction du signal diamagnétique provenant du substrat, nous disposons de l'aimantation de la couche de nickel seule en fonction du champ magnétique appliqué. A titre d'illustration, la *figure V.1a-c* présente les aimantations corrigées en géométries perpendiculaire et parallèle pour des couches de nickel sur or, cuivre et ITO. Les mesures montrent que sur chacun des trois substrats, les couches minces de nickel sont d'axe perpendiculaire difficile, et de plan facile.

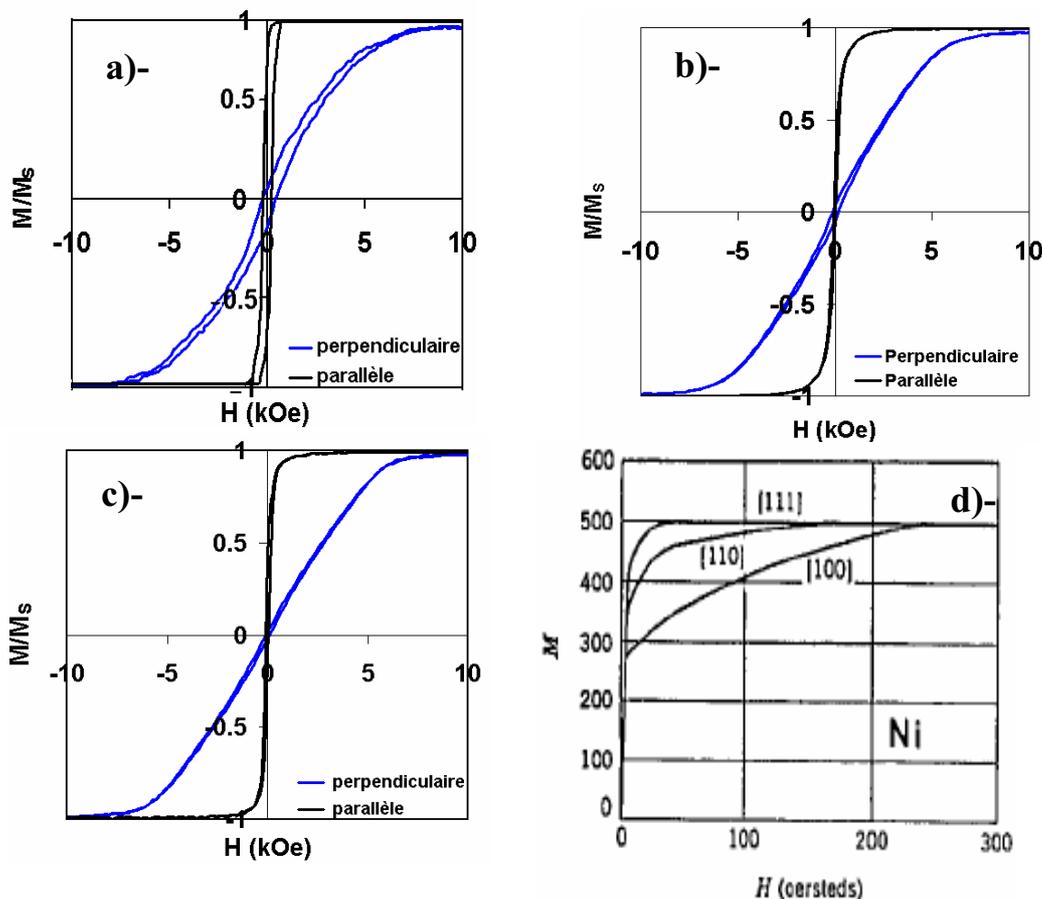


Figure V.1: Courbes d'aimantation en géométries parallèle et perpendiculaire des couches de nickel élaborées à $r = 0.167 \text{ mV/s}$ sur a)- l'or, b)- le cuivre et c)- l'ITO d) courbe d'aimantation du nickel massif suivant différentes directions cristallographiques (d'après Morrish, 1965).

B. Paramètres intrinsèques du matériau

Comme dans le cas du matériau massif, nous avons étudié l'évolution des paramètres intrinsèques des couches minces de nickel en fonction de **leur épaisseur** et de leur **rugosité**.

B.1)-Variation de l'aimantation à saturation, M_s

A partir des courbes d'aimantation en *champ perpendiculaire* qui seront présentées dans le *paragraphe C*, nous avons accès à la mesure de l'aimantation à saturation du nickel en fonction de **l'épaisseur de la couche** sur les substrats d'or, de cuivre et d'ITO. Les mesures auraient pu être réalisées en champ parallèle car *l'aimantation à saturation est sensible à l'épaisseur de la couche mince et à la taille des grains [26] indépendamment de la géométrie de mesure*. Nous avons opté pour cette géométrie de mesure car les mesures locales de l'aimantation des couches minces de nickel par MFM qui tiennent compte de la composante verticale du champ de fuite de l'échantillon seront comparées aux mesures macroscopiques en champ perpendiculaire. Les résultats sont reportés sur la *figure V.2*. On peut constater que les valeurs moyennes de l'aimantation à saturation M_s (**468**, **405** et **506 emu/cm^3** sur respectivement l'or, le cuivre et l'ITO) sont assez proches de la valeur de M_s massif (**484 emu/cm^3**).

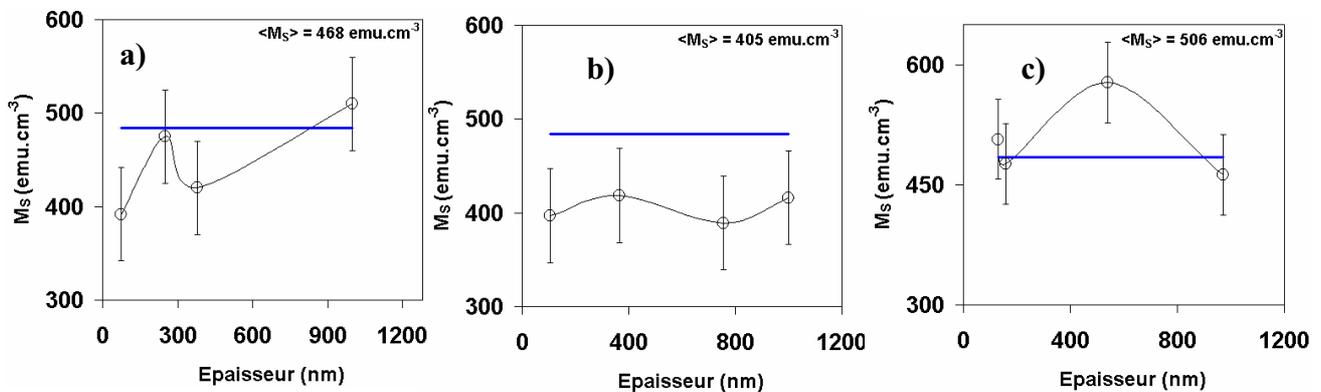


Figure V.2: Variation de l'aimantation à saturation avec l'épaisseur de la couche de nickel sur : a) l'or, b) le cuivre et c) l'ITO. La valeur du massif est indiquée par la ligne horizontale

Les mesures étant entachées essentiellement de deux erreurs: l'erreur de mesure du moment magnétique à l'aide du VSM qui est estimée à 5% et l'erreur de mesure du volume magnétique (incertitude sur la mesure d'épaisseur), nous pouvons dire, aux incertitudes de mesure près, que ces valeurs de M_s sont en bon accord avec celles obtenues pour le matériau à l'état massif (484 emu/cm^3) [1]. Par ailleurs, nous avons vu au *chapitre IV §A.2* que

l'épaisseur ne modifie pas la texture des couches minces de nickel qui sont texturées [1 1 1] sur les substrats d'or et d'ITO tandis que sur le cuivre les textures [1 1 1], [2 0 0] et [2 2 0] coexistent.

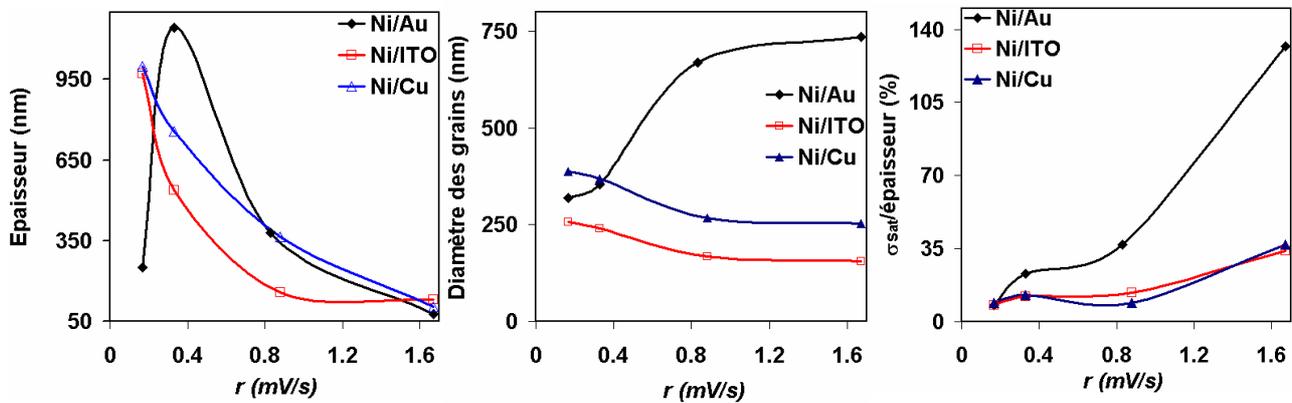


Figure V.3 : Evolution de la topographie des couches de nickel avec la vitesse de balayage en potentiel r sur chaque substrat.

La *figure V.3* montre qu'à mesure que r diminue, l'épaisseur de la couche de nickel et le diamètre des grains augmentent (pour Ni/Cu et Ni/ITO) alors que le rapport de la rugosité à saturation sur l'épaisseur de la couche de nickel diminue quel que soit le substrat. Toutefois, sur le substrat d'or on observe que le diamètre des grains diminue alors que l'épaisseur de la couche de nickel augmente.

B.2) La constante d'échange A.

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas fait de mesure expérimentale de la constante d'échange A du matériau. Dans les simulations utilisant les modèles de structures en domaines, sa valeur a été choisie parmi celles qui sont données dans la littérature et fixée à $A = 2.10^{-6}$ erg/cm [2, 3].

C. Caractérisation magnétique des couches de nickel en champ perpendiculaire

○ Résultats et discussion

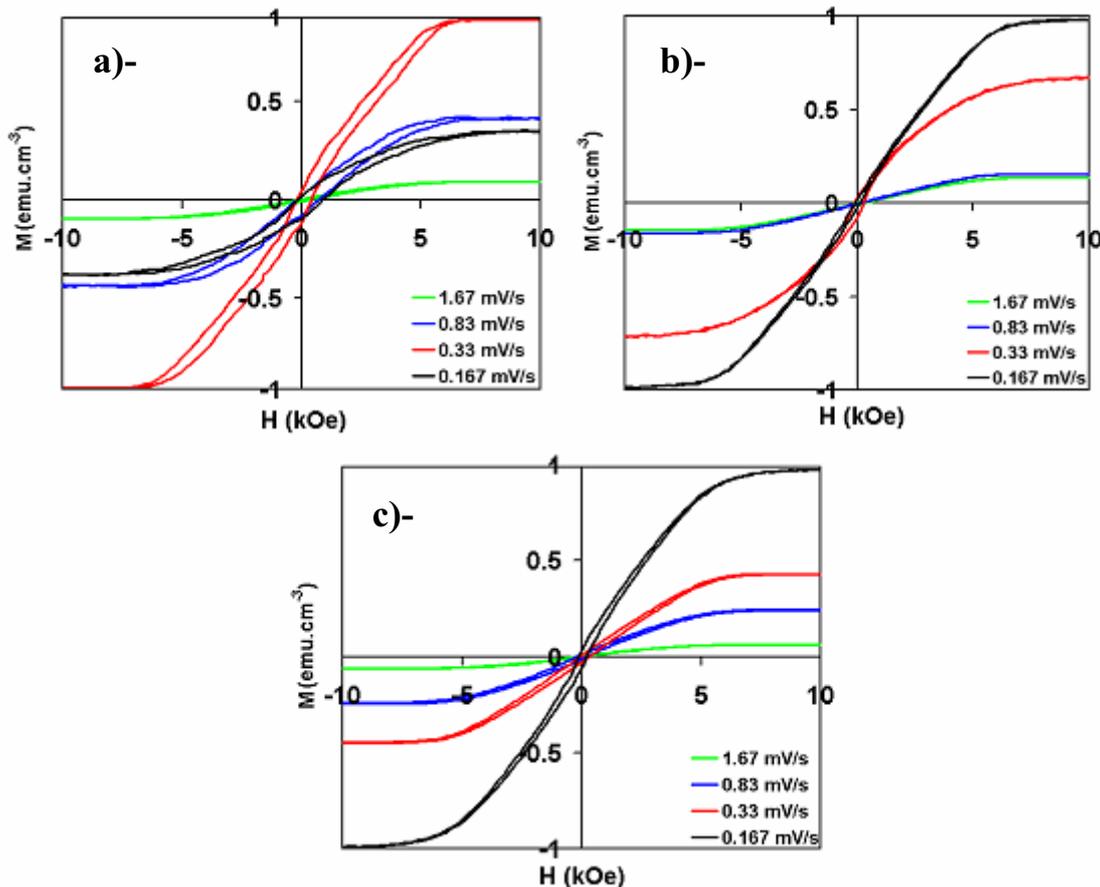


Figure V.4: Courbes d'aimantation en géométrie perpendiculaire des couches de nickel élaborées à différentes valeurs de r sur : a) l'or, b) le cuivre et c) l'ITO. Le moment mesuré a été normalisé au volume de la couche.

On constate que la forme des courbes d'aimantation perpendiculaire ont toutes globalement la même forme ; les processus de retournement d'aimantation *en champ perpendiculaire* sont a priori les mêmes comme nous tenterons de le vérifier par la suite. En dehors du substrat d'or, l'aimantation à saturation ainsi que le champ de saturation varient (augmentent) avec l'épaisseur (quand r diminue). Par ailleurs, le fait que les courbes d'aimantation sur l'ITO et le cuivre ne présentent presque pas d'hystérésis est le signe de la bonne qualité cristalline de ces échantillons [6] ; en effet, lorsque la couche mince ne présente pas de microstructure forte susceptible de bloquer significativement le déplacement des parois, la coercivité est réduite.

a)- Effet de l'épaisseur

- Sur le champ de saturation perpendiculaire H_{sat}

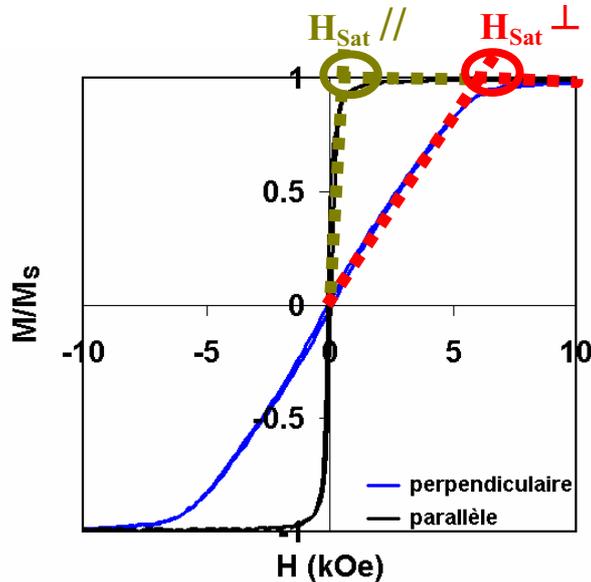


Figure V.5: Courbes d'aimantation en champs perpendiculaire et parallèle pour la couche de nickel élaborée à $r = 0.167$ mV/s. Illustration de la détermination des champs de saturation parallèles et perpendiculaires des couches minces de nickel.

La variation du champ de saturation perpendiculaire en fonction de l'épaisseur de la couche mince est présentée dans la *figure V.6*. Les résultats montrent que ce champ présente un maximum à entre 76 et 600 nm, quel que soit le substrat. Au-delà, il décroît indépendamment du substrat. Les valeurs des maxima de champ de saturation qui correspondent à la transition vers un mode de retournement de l'aimantation plus rapide peuvent être classées comme suit : $H_{\text{Sat}(\text{Au})} < H_{\text{Sat}(\text{Cu})} < H_{\text{Sat}(\text{ITO})}$. En fonction de l'épaisseur, le processus de retournement de l'aimantation reste le même, à en juger par la forme des courbes d'aimantation (*figure V.4*) ; cependant les différentes valeurs maximales du champ de saturation renseignent sur la cinétique du retournement de l'aimantation. En effet, lorsque l'épaisseur augmente, les parois de domaines deviennent plus mobiles et la valeur du champ de saturation diminue ; le processus de retournement de l'aimantation est rapide [5]. On peut penser que l'augmentation de l'épaisseur, à partir d'une valeur critique, contribue à diminuer les défauts susceptibles de gêner la mobilité des parois de domaines. C'est ce qui explique qu'à partir d'une certaine épaisseur le champ de saturation diminue. Ainsi, on peut dire que la cinétique du retournement de l'aimantation pour des couches de nickel d'épaisseurs supérieures à **600 nm** est plus rapide sur les substrats métalliques que sur l'ITO. En effet, pour les couches les plus

épaisses (élaborées à $r = 0.167 \text{ mV/s}$) on peut voir que les champs de saturation sont les moins élevés respectivement sur l'or ($H_{\text{sat}} \approx 6.43 \text{ kOe}$) et le cuivre ($H_{\text{sat}} \approx 7.1 \text{ kOe}$). De plus, l'épaisseur de transition dépend du substrat de dépôt en ce sens que sur l'or et le cuivre elle correspond à une vitesse de balayage $r = 0.83 \text{ mV/s}$ tandis que sur l'ITO elle apparaît pour $r = 0.33 \text{ mV/s}$. Ce résultat montre que la vitesse de balayage en potentiel peut servir à moduler les propriétés magnétiques des couches minces de nickel indépendamment du substrat. Par ailleurs, la vitesse de balayage $r = 0.83 \text{ mV/s}$ semble être une valeur critique du point de vue magnétique et topographique comme nous le confirmerons dans la suite de ce manuscrit. De plus, nous avons vu au chapitre précédent que les couches minces obtenues à $r = 0.167 \text{ mV/s}$ présentent la même morphologie granulaire sur les trois substrats de dépôt. On peut donc s'attendre à des comportements magnétiques similaires pour ces couches minces de nickel.

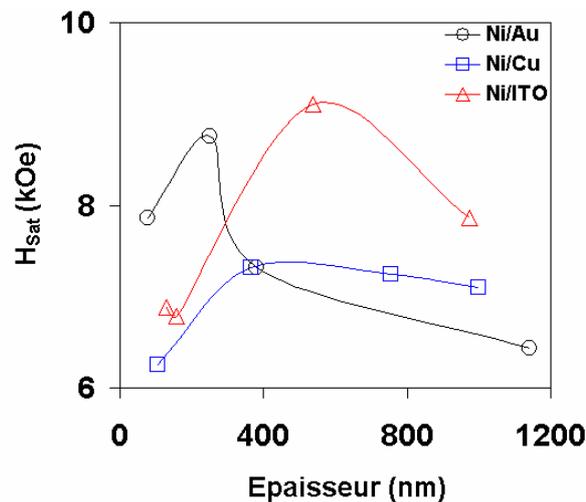


Figure V.6: Variation du champ de saturation perpendiculaire en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur l'or, le cuivre et l'ITO.

- **Sur l'aimantation rémanente perpendiculaire**

L'aimantation *rémanente perpendiculaire* est également une fonction de la vitesse de balayage en potentiel via l'épaisseur de la couche mince de nickel comme nous pouvons le constater sur la *figure V.7*. Cette *figure* montre que l'aimantation rémanente perpendiculaire présente le même comportement en fonction de l'épaisseur sur les trois substrats. En effet, elle présente un maximum dans l'intervalle **76 à 600 nm** comme le champ de saturation. De plus, on constate que ce maximum correspond sur chacun des substrats aux couches de nickel élaborées à $r = 0.83 \text{ mV/s}$. Il semblerait donc qu'en deçà de cette valeur de vitesse de

balayage (pour les couches les plus épaisses), on obtienne des couches minces de nickel à *faible aimantation rémanente perpendiculaire*. Ce résultat montre que la composante perpendiculaire de l'aimantation des couches minces de nickel s'intensifie (en l'occurrence pour les couches de nickel sur ITO où l'aimantation rémanente est quasi nulle) à partir d'une épaisseur de **600 nm** indépendamment du substrat de dépôt. Ce qui est en accord avec les résultats de H. Kockar et al qui montrent que la rémanence perpendiculaire de couches électrodéposées de NiFe sur cuivre diminue avec l'épaisseur [25]. Dans tous les cas, l'aimantation rémanente perpendiculaire en fonction de l'épaisseur est minimale pour les couches de nickel sur ITO qui présentent de ce fait une anisotropie perpendiculaire *plus marquée* que celles obtenues sur l'or et le cuivre dans les mêmes conditions d'élaboration.

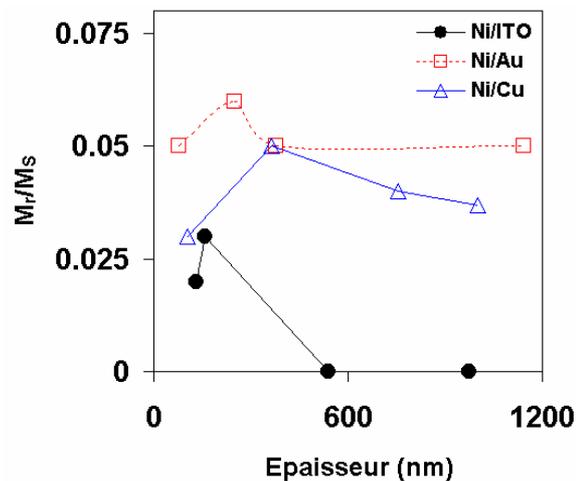


Figure V.7: Variation de l'aimantation rémanente perpendiculaire en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur les différents substrats.

- **Sur le champ coercitif perpendiculaire**

La *figure V.8* montre l'évolution du champ coercitif des couches de nickel sur l'or, le cuivre et l'ITO. Le comportement coercitif des couches de nickel diffère en fonction de l'épaisseur d'un substrat à l'autre. En effet, sur l'or, le champ coercitif augmente de manière quasi-linéaire avec l'épaisseur. Ce qui indique que les couches minces de nickel sur or perdent de leur « douceur ». On peut attribuer cette augmentation de la coercivité à une augmentation de la densité d'énergie des parois, due probablement à la présence de plus en plus marquée d'irrégularités ou de défauts (comme les joints de grains qui apparaissent avec la morphologie granulaire observée aux fortes épaisseurs) à la surface des couches de nickel qui peuvent

accrocher les parois ; le champ magnétique nécessaire pour les décrocher n'en sera que plus important, d'où une augmentation du champ coercitif. Cette augmentation de la coercivité avec l'épaisseur a déjà été observée sur des couches minces d'alliages de NiFe électrodéposées sur substrat de cuivre polycristallin [25].

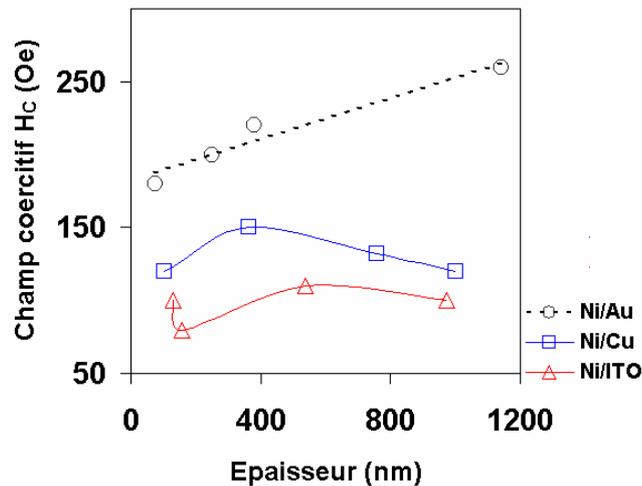


Figure V.8: variation du champ coercitif perpendiculaire en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur les différents substrats de dépôt.

Sur le cuivre et l'ITO, la tendance est différente ; l'évolution du champ coercitif avec l'épaisseur de la couche mince de nickel présente un maximum à mesure que l'épaisseur augmente. Nous avons vu au chapitre IV§.3 que la rugosité RMS ainsi que la taille de grains augmentent avec l'épaisseur jusqu'à une épaisseur limite, puis diminuent. Ce résultat est en accord avec ceux de Zhang et al [26] qui montrent que la coercivité d'une assemblée de nanocristaux de nickel augmente à mesure que leur taille diminue, et réciproquement, jusqu'à une taille critique qui correspond localement à une transition d'une configuration magnétique monodomaine à une structure en labyrinthe [27]. Il semblerait que sur l'or cette épaisseur limite se trouve au-delà de 1 μ m. En revanche, sur le **cuivre**, on note qu'à partir d'une épaisseur de **365 nm** ($r = 0.83$ mV/s) le **champ coercitif diminue** pour atteindre sa valeur minimale ($H_C = 120$ Oe) pour une épaisseur de 1 μ m. Sur le substrat d'ITO, l'épaisseur à partir de laquelle le champ coercitif décroît est égale à **539 nm** ($r = 0.33$ mV/s). Dans tous les cas, les valeurs des maxima du champ coercitif peuvent être classées comme suit : $H_{C(ITO)} < H_{C(Cu)} < H_{C(Au)}$. Le processus d'aimantation change en fonction de l'épaisseur sur chacun des substrats. Des résultats similaires ont été obtenus par Montsouka et al pour des alliages de FeNiPt₂ [23]. De plus, on peut dire que dans les mêmes conditions d'élaboration, les couches minces de nickel sur ITO semblent être les plus douces du point de vue magnétique en champ

perpendiculaire (car possédant les champs coercitifs les plus faibles). De plus, le choix de la valeur de r est déterminant car, mise à part l'épaisseur, c'est pour une valeur de $r = 0.83 \text{ mV/s}$ que la zone de transition topographique et magnétique apparaît quel que soit le substrat (*cf. chapitre IV*).

b)- Influence de la topographie de surface

- **Effet de la RMS sur les propriétés magnétiques en champ perpendiculaire.**

Dans le cadre de l'analyse topographique de couches minces de nickel, il n'est pas possible de dissocier les effets de la rugosité de ceux de l'épaisseur, dans la mesure où le rapport de la RMS sur l'épaisseur diminue à mesure que l'épaisseur augmente (*figure V.3*). L'influence de la topographie des couches de nickel sera analysée par le biais de l'épaisseur.

c)- Discussion

L'influence de la **topographie de surface en champ perpendiculaire** (à travers l'épaisseur) sur les caractéristiques ferromagnétiques peut être décrite par plusieurs phénomènes : l'augmentation du champ coercitif avec l'épaisseur des couches de nickel sur or peut être attribuée à l'isolement et à la présence de joints de grains. En effet, nous avons vu au *chapitre IV* que les couches de nickel sur or présentent une morphologie granulaire. Cette granulométrie implique une diminution du couplage d'échange inter granulaire qui donne ainsi naissance à de plus grands champs coercitifs [7, 8]. En effet, les joints de grains agissent comme des zones d'ancrage pour les parois de domaines qui gênent leur mobilité et affectent l'énergie d'échange.

Du point de vue cristallographique, l'augmentation de l'épaisseur des couches minces engendre une évolution progressive de l'axe d'anisotropie magnétique. Des résultats similaires ont été mis en évidence pour des couches de cobalt d'épaisseurs comprises entre 10 et 50 nm [9] ; ceci explique en partie l'évolution des courbes d'aimantation en champ perpendiculaire (*figure V.4*). En effet, dans le cas de couches texturées telles que les nôtres où les orientations de croissance [111] et [200] coexistent (notamment sur substrat de cuivre), l'axe de facile aimantation est planaire. En première approximation, on peut considérer que l'anisotropie observée est la somme des contributions des deux types de grains, [200] et [111], dont les constantes d'anisotropie sont différentes. Ces constantes d'anisotropie sont

influencées par des défauts comme la rugosité RMS [10]. Certaines variations des caractéristiques ferromagnétiques avec l'épaisseur ou la rugosité (diminution du rapport d'aimantation perpendiculaire) peuvent être dues à l'évolution de l'orientation de l'axe d'anisotropie.

La topographie influence différemment les caractéristiques ferromagnétiques (H_{sat} , H_C , M_r/M_s) en fonction du substrat. En effet, la rugosité RMS et la taille des grains différentes d'un substrat à l'autre peuvent influencer sur les propriétés des couches de nickel. De plus, la taille des grains détermine la décomposition en domaines magnétiques.

Lorsque les particules se rapprochent (i.e leur densité augmente tandis que leur taille diminue), elles commencent à interagir davantage par couplage dipolaire et / ou d'échange. Ainsi, plus *l'épaisseur* (la taille des grains) est grande, (croissance colonnaire) et **plus l'anisotropie de forme des grains de nickel détermine le renversement de l'aimantation**. De plus, pour la plupart des matériaux (exception faite des aimants permanents ou des couches ultraminces à anisotropie de surface), l'énergie mise en jeu est grande devant toutes les autres énergies, en particulier l'énergie magnétocristalline. C'est donc *l'énergie dipolaire* (l'énergie d'interaction mutuelle, qui agit entre tous les moments magnétiques d'un système cf. chapitre I) qui l'emporte et impose que les couches minces sont généralement d'axe perpendiculaire difficile, et de plan facile.

La rugosité RMS se comporte vis-à-vis des parois de domaine comme des inhomogénéités qui vont freiner leur processus de retournement. Ainsi, la présence de défauts augmente la valeur du champ de saturation et du champ coercitif [12]. Ceci explique le fait qu'aux faibles épaisseurs (rapport rugosité RMS/ épaisseur grand) le **champ de saturation** présente un maximum. Par ailleurs, la notion de transition magnétique n'est pas nouvelle. En effet de nombreux chercheurs, [13, 14] en l'occurrence Aharoni [2], ont montré l'existence d'une dimension critique pour des grains de forme ellipsoïdale au-delà de laquelle on observe un changement de configuration magnétique. Le passage de grains monodomains à des grains multidomains s'effectue vraisemblablement à cette dimension critique ; pour les matériaux doux on peut faire une *estimation* rapide du diamètre critique : on a $D_C \approx \pi\sqrt{3}\lambda_{ech}$; par exemple : pour le Fer on trouve $D_C \approx 15nm$ et le nickel $D_C \approx 20nm$ avec $\lambda_{ech} = \sqrt{A/K_d}$ (où $K_d = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2$) la longueur d'échange qui résulte de la compétition entre les énergies d'échange et d'anisotropie dipolaire [29], ce qui explique ce changement de comportement magnétique. Cette idée est renforcée par A. Herpin [15] qui indique que la décomposition en

domaines résulte de la minimisation de la somme des énergies magnétiques du système (*chapitre I*). Cette loi implique qu'au dessous d'une certaine taille qui sera présentée au *paragraphe V.3b*, un grain est *monodomaine* car la formation d'autres domaines est énergétiquement défavorable à la minimisation de l'énergie du système et de fait à sa stabilité. Ainsi, lorsque le grain grossit, les énergies de paroi et magnétostatique tendent à s'équilibrer, favorisant de la sorte la décomposition en plusieurs petits domaines. A partir de cette taille critique, le grain sera donc multidomaines car cette dimension correspond à la dimension de transition mono-multidomaines. Cette dimension critique dépend de la forme et de l'environnement (joints de grains) des grains. En conséquence, la transition mono-multidomaine implique un effet simultané sur les champs coercitif et à saturation et sur le rapport d'aimantation M_r/M_s .

Tous ces aspects des effets de la topographie de surface et de l'épaisseur seront corroborés par l'étude locale de la configuration magnétique de nos couches de nickel par microscopie à force magnétique (MFM).

D. Caractérisation magnétique des couches de nickel en champ parallèle

○ Résultats et discussion

Suivant l'axe de facile aimantation, nous étudierons les effets de *l'épaisseur* et de la taille latérale des grains *sur le champ coercitif, le rapport d'aimantation et le champ de saturation*.

La *figure V.12* montre les courbes d'aimantation obtenues en champ parallèle sur les couches minces de nickel déposées sur l'or, le cuivre et l'ITO. Lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan de la couche, le processus d'aimantation est complètement différent de celui évoqué au paragraphe précédent à en juger par la forme des cycles. En effet, la forme des courbes a changé et on peut remarquer que le champ coercitif ainsi que l'aimantation rémanente et varient avec l'épaisseur des couches de nickel.

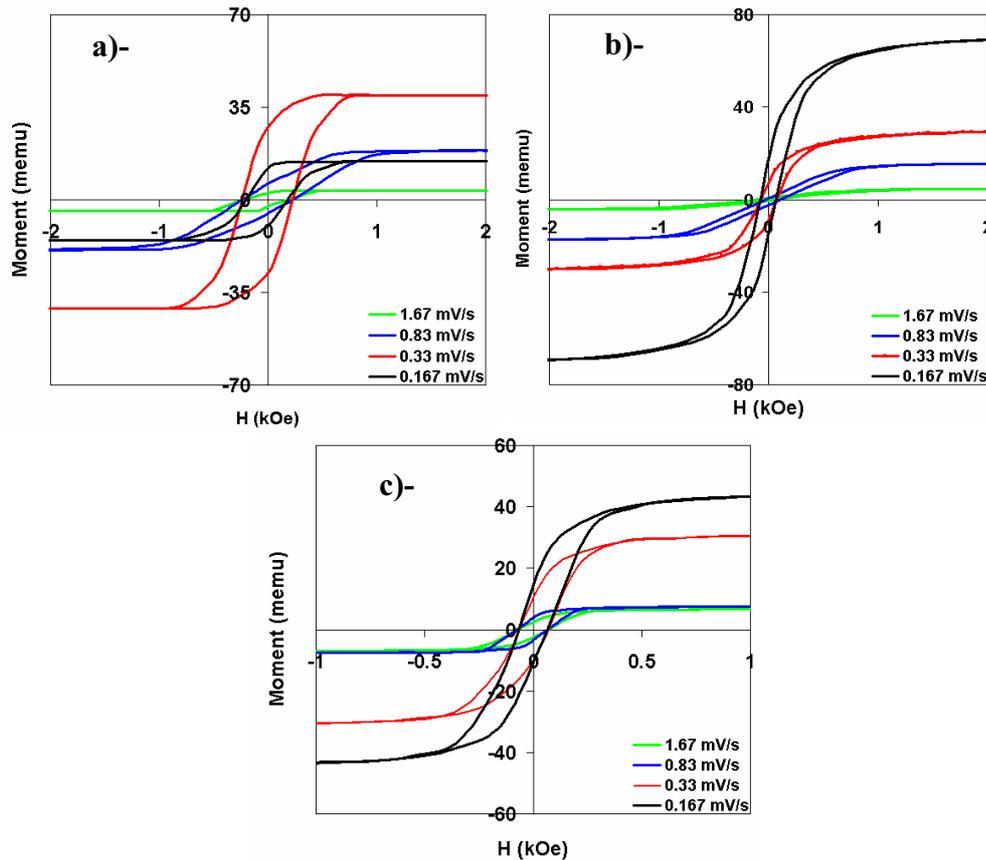


Figure V.12: Courbe d'aimantation en géométrie parallèle des couches de nickel élaborées à différentes valeurs de r sur : a) l'or, b) le cuivre et c) l'ITO.

a)- Effet de l'épaisseur

- Sur le champ coercitif H_C

La *figure V.13* montre que sur les substrats d'or et de cuivre, l'évolution du champ coercitif avec l'épaisseur présente un *minimum* à respectivement **251 nm** et **365 nm** d'épaisseur qui correspondent aux couches minces élaborées à $r = 0.83 \text{ mV/s}$. Pour les épaisseurs plus importantes obtenues avec $r < 0.83 \text{ mV/s}$, le champ coercitif augmente de la même façon sur l'or et le cuivre. L'augmentation du champ coercitif observée pour des épaisseurs avoisinant **251 nm** et **365 nm** pour les couches de nickel sur or et cuivre pourrait être liée à une augmentation importante de la densité d'énergie de paroi

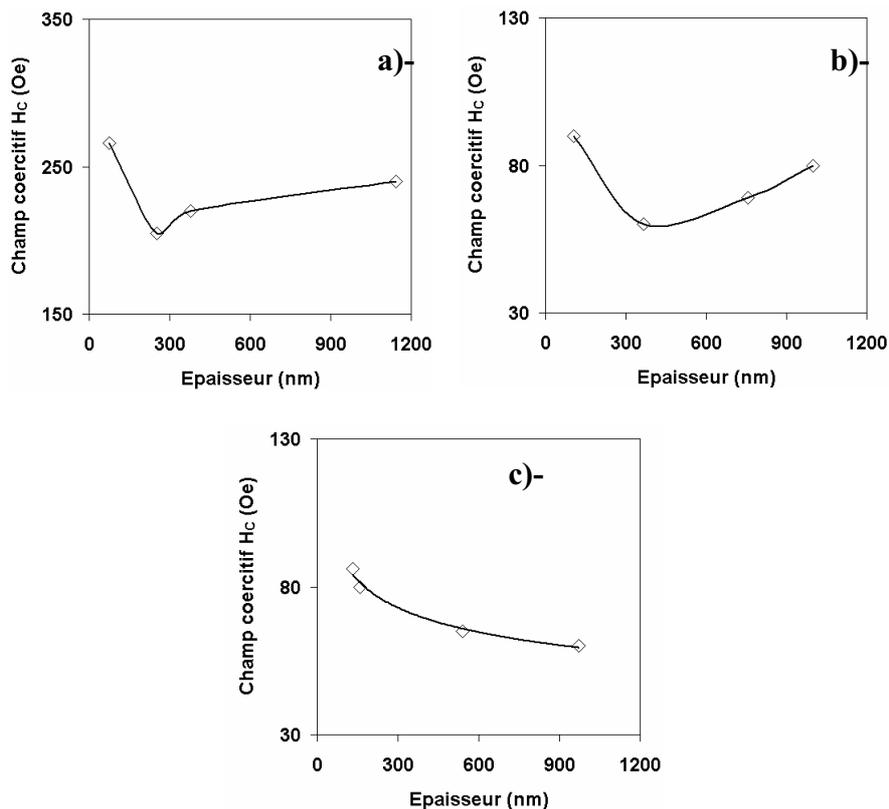


Figure V.13 Variation du champ coercitif en champ parallèle en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur : a) l'or, b) le cuivre et c) l'ITO.

Le choix de la vitesse de balayage r s'avère être un paramètre déterminant pour l'obtention d'une couche mince magnétiquement douce sur les substrats d'or et de cuivre

- Sur le champ de saturation H_{Sat}

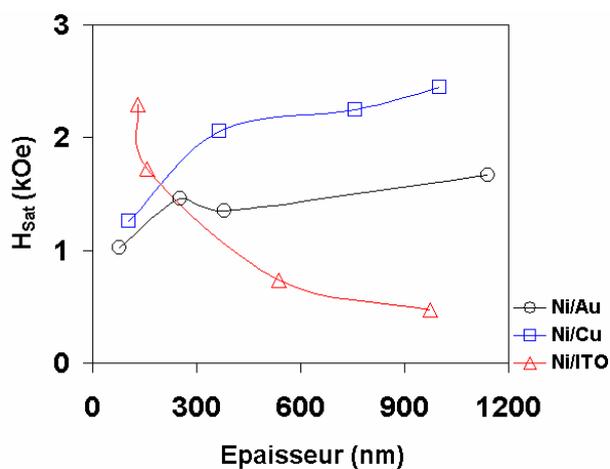


Figure V.14: Variation du champ à saturation en champ parallèle en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur les différents substrats.

Le champ de saturation planaire augmente (*figure V.14*) avec l'épaisseur sur l'or et le cuivre. Des résultats similaires ont été observés pour des couches minces d'alliages de nickel [23]. L'augmentation du champ de saturation parallèle avec l'épaisseur pourrait être le fait du découplage des grains (morphologie granulaire à mesure que l'épaisseur augmente). Les parois ne peuvent plus se propager de grains en grains mais doivent nucléer dans chaque grain.

Sur l'ITO, l'évolution du champ de saturation parallèle avec l'épaisseur est radicalement différente de celles observées sur les deux autres substrats en ce sens qu'il diminue à mesure que l'épaisseur augmente. En champ parallèle, les couches de nickel sur ITO présentent les champs de saturation les plus faibles.

- **Sur l'aimantation rémanente parallèle**

On peut voir sur la *figure V.15* que l'évolution de l'aimantation rémanente parallèle est différente sur chacun des trois substrats. En effet, le rapport d'aimantation en champ parallèle présente un *maximum* en fonction de l'épaisseur sur l'**or** tandis qu'il ne décroît que très légèrement sur le **cuivre**. Comme pour l'étude menée en champ perpendiculaire, on peut dire que le maximum observé sur la courbe d'aimantation rémanente parallèle en fonction de l'épaisseur correspond à une modification de l'orientation de la composante parallèle de l'aimantation des couches minces de nickel.

Sur le cuivre, on pourrait attribuer la légère variation de l'aimantation rémanente parallèle à l'existence de plusieurs orientations préférentielles dans le plan de la couche de nickel.

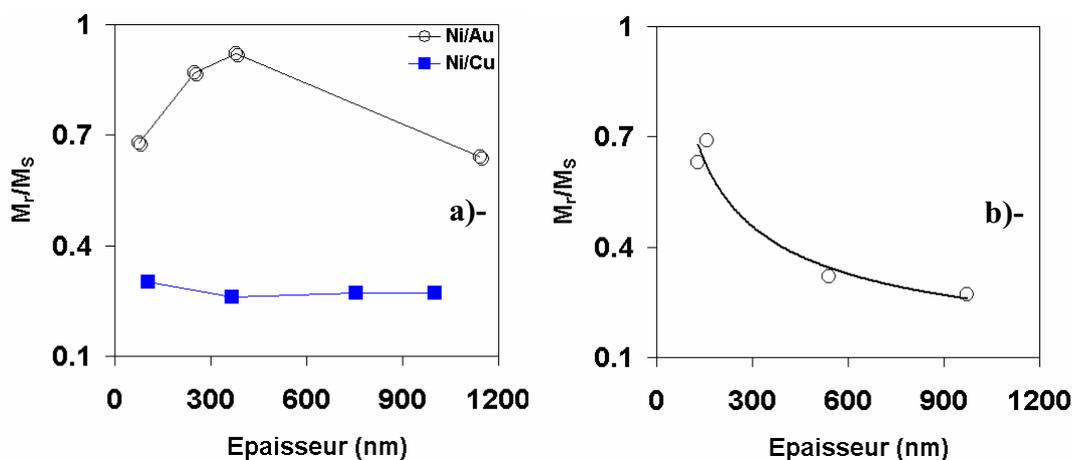


Figure V.15: Variation de l'aimantation rémanente parallèle en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur : a)-l'or et le cuivre et b) l'ITO.

b)- Influence de la topographie de surface

Dans ce paragraphe, nous étudions l'effet de la taille des grains sur les propriétés magnétiques des couches minces de nickel. Le champ magnétique appliqué étant parallèle au plan de la couche ferromagnétique, nous avons choisi le diamètre des grains (dimension latérale) car il rend mieux compte des effets de la topographie en champ parallèle dans la mesure où c'est une dimension latérale à l'inverse de la rugosité RMS qui est un paramètre topographique vertical.

- **Effet de la taille des grains sur le champ de saturation parallèle.**

Le diamètre des grains implique une augmentation du champ de saturation des couches de nickel sur les substrats d'ITO et de cuivre. Sur l'or, on remarque que le champ de saturation parallèle diminue à partir d'une certaine taille de grains ($\approx 360 \text{ nm}$). La cinétique du processus de retournement de l'aimantation est donc sensible à la taille latérale des grains et au substrat de dépôt. En effet, lorsque le *diamètre des grains* augmente, le champ de saturation augmente sur les substrats d'ITO et de cuivre ; on peut associer cette *augmentation* du champ de saturation parallèle à un ralentissement du processus de retournement de l'aimantation. On peut penser que l'augmentation du diamètre des grains va de pair avec celle de l'énergie de paroi. Ainsi, le retournement de l'aimantation est plus *lent* pour des couches de nickel dont le diamètre moyen des grains ne dépasse pas **360 nm**. Au-delà, la taille latérale des grains semble ne plus influencer le champ de saturation comme c'est le cas pour les couches de nickel sur or où il (*le champ de saturation*) qui diminue tandis que le diamètre des grains augmente.

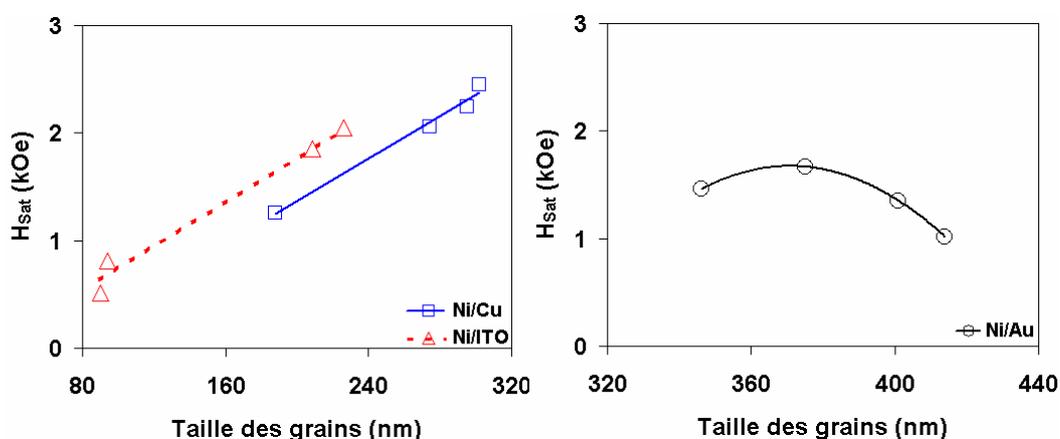


Figure V.16: Variation du champ de saturation parallèle en fonction de la taille des grains de la couche de nickel sur l'or, le cuivre et l'ITO

- **Effet de la taille des grains sur le champ coercitif parallèle.**

La *figure V. 17* montre l'évolution du champ coercitif des couches de nickel avec le diamètre des grains. On constate que sur l'or, le champ coercitif augmente à mesure que la taille des grains augmente. Sur le cuivre, l'évolution de la coercitivité avec la taille des grains présente un minimum à 275 nm ; au-delà de cette valeur, on retrouve un comportement similaire à celui observé sur les couches de nickel sur or. Le **champ coercitif diminue avec la taille de grains sur l'ITO**. Au vu de ces résultats, on peut dire qu'il existe une taille de grains de transition, à partir de laquelle le comportement coercitif des couches de nickel est modifié. En effet, au-delà d'une taille de grains de **275 nm** comme c'est le cas sur l'or et en partie sur le cuivre, le champ coercitif augmente. En revanche, pour des tailles de grains inférieures à **275 nm** (cf. substrat d'ITO) le champ coercitif diminue avec la taille de grains. Ce résultat est en accord avec celui de Zhang et al [26] qui montre que des grains de nickel avec des diamètres entre 20 et 60 nm possèdent une coercitivité qui diminue à mesure que leur taille augmente.. Ainsi, le choix du substrat et des conditions d'élaboration des couches minces est crucial pour l'obtention de couches minces de nickel magnétiquement douces.

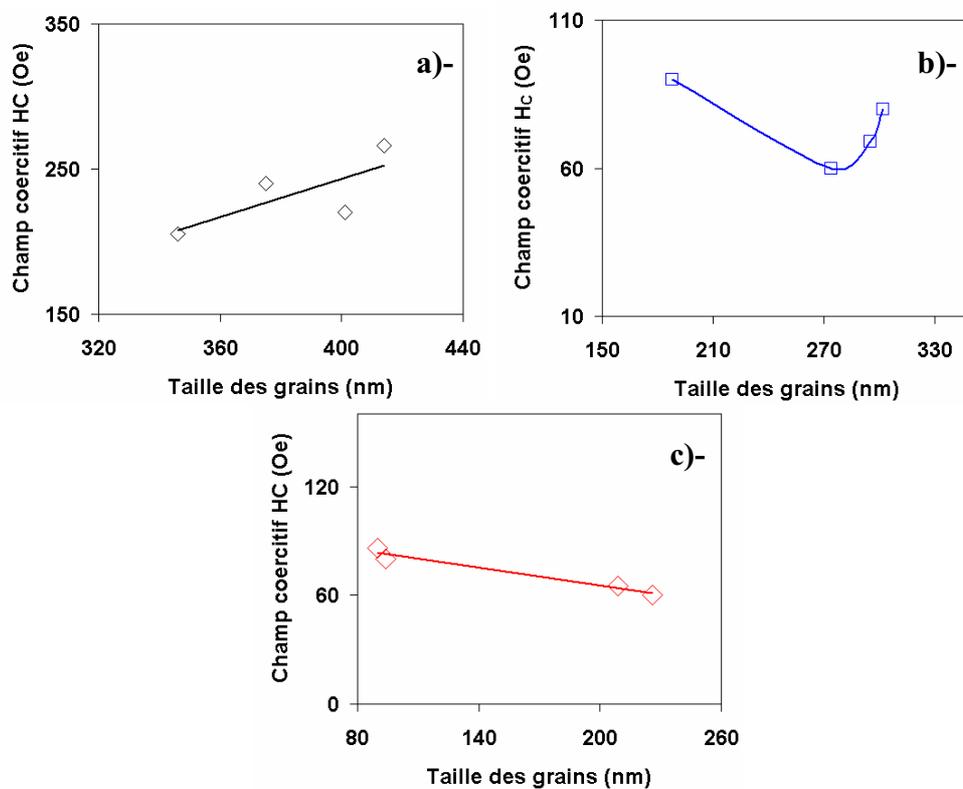


Figure V.17: variation du champ coercitif parallèle en fonction de la taille des grains de la couche de nickel sur : a)-l'Or, b)-le cuivre et c)- l'ITO

- **Effet de la taille des grains sur l'aimantation rémanente parallèle.**

La *figure V.18* montre que l'aimantation rémanente parallèle évolue différemment d'un substrat à l'autre en fonction de la *taille des grains*. En effet, sur l'ITO, l'aimantation rémanente parallèle des couches de nickel diminue avec le diamètre des grains. Sur le *cuivre*, l'aimantation rémanente des couches de nickel ne décroît que légèrement par rapport à celle des couches de nickel sur ITO à mesure que le diamètre des grains augmente. Il est clair que l'augmentation de la *taille de grains* engendre une modification de l'orientation de la composante planaire de l'axe de facile aimantation de façon plus ou moins prononcée en fonction du substrat. Les couches de nickel sur or présentent l'aimantation rémanente la plus importante. Cependant, la rémanence des couches de nickel sur or fluctue avec l'augmentation de la taille des grains de nickel. On peut penser que ces fluctuations sont le fait d'une dispersion de l'anisotropie planaire qui dépend du diamètre des grains. Ainsi, en champ parallèle, les effets de la topographie (via le diamètre des grains) sur les propriétés magnétiques dépendent du substrat et des conditions d'élaboration, notamment la vitesse de balayage en potentiel.

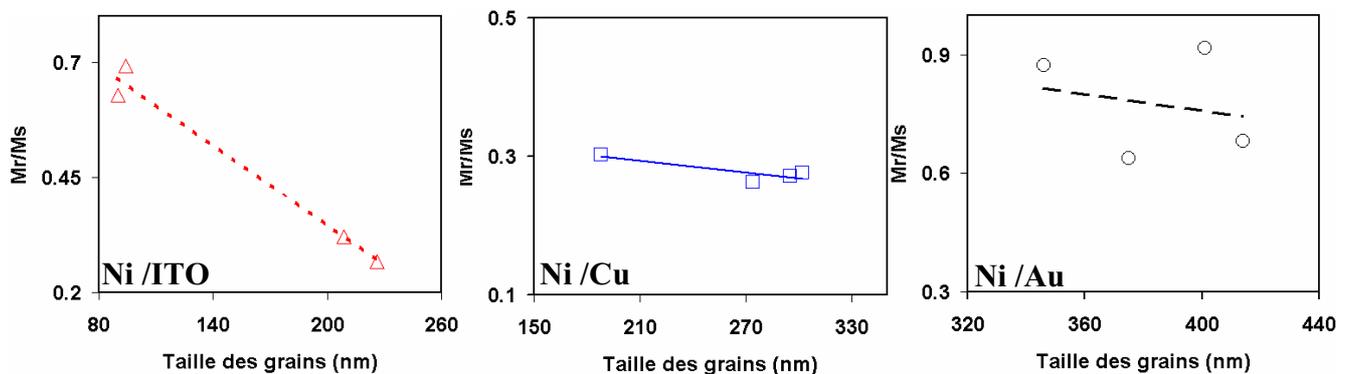


Figure V.18: Variation de l'aimantation rémanente parallèle en fonction de la taille des grains de la couche de nickel.

c)- Discussion

Un des résultats intéressants obtenus pendant la caractérisation magnétique des couches de nickel en champ parallèle est la diminution du champ coercitif avec l'épaisseur de la couche mince sur le substrat d'ITO. Cette dépendance doit être reliée d'une part aux champs de nucléation et de propagation des parois et / ou à la *dispersion de l'anisotropie*. Ces effets dépendent d'une manière générale de la composition de l'échantillon [4]. Or, dans nos

conditions d'élaboration des couches minces de nickel pur, seul le substrat change. Ainsi, nous pouvons émettre comme hypothèse que le comportement coercitif des couches minces de nickel sur ITO en champ parallèle est dû à la composition chimique de ce substrat. Mais dans la littérature, il n'y a pas de lois de variation précise pour décrire cette dépendance entre la composition du substrat et la coercivité de la couche mince ferromagnétique

Le processus de retournement étant corrélé au champ nécessaire pour déplacer les parois de domaine, il faut tenir compte de la modification de l'énergie des parois afin de déterminer la loi de variation de la dépendance du champ coercitif avec l'épaisseur des couches minces. Dans le cas d'un modèle simple, qui considère des parois de Bloch à 180°, la modification de l'énergie du système due au déplacement des parois conduit à une variation du champ coercitif, donnée par l'expression [16] :

$$H_c = ct^{-4/3} \quad (\text{V.1})$$

Ici, c représente un facteur de proportionnalité dépendant de l'énergie des parois et des paramètres de matériau (géométrie, microstructure) et t est l'épaisseur de la couche. Expérimentalement, une loi de variation de type :

$$H_c = ct^n \quad (\text{V.2})$$

a été vérifiée pour plusieurs systèmes (n varie entre -1.4 et 0 étant fortement lié aux conditions de préparation) [5]. Nos valeurs expérimentales sur l'ITO sont bien décrites par une loi de variation similaire, le paramètre n correspondant étant -0.175 (figure V.13 c)

Les couches de nickel sur Or présentent les valeurs de rapport d'aimantation les plus élevées (jusqu'à $M_r/M_s = 0.92$ pour une épaisseur de 379 nm), ce qui indique que pour ce substrat, la direction de l'axe de facile aimantation est *majoritairement* planaire. Il semblerait au vu de ces résultats que c'est le substrat qui influence les propriétés magnétiques des couches minces de nickel en champ parallèle dans la mesure où, dans les mêmes conditions d'élaboration, elles présentent des comportements magnétiques différents en fonction de l'épaisseur.

Comme le champ coercitif, le rapport d'aimantation parallèle sur l'ITO suit une loi en puissance en fonction de l'épaisseur de la couche ($M_r/M_s \approx c.t^{-n}$, avec t l'épaisseur ; ici, on obtient $n \approx 0.5$). Le rapport d'aimantation en champ parallèle est donc proportionnel à l'inverse de la racine carrée de l'épaisseur de la couche de nickel sur ITO. Des résultats similaires ont été obtenus sur des couches de cobalt d'épaisseurs inférieures à **500 nm** [4].

E. Retournement de l'aimantation des couches de nickel

E.1)- Retournement de l'aimantation en champ parallèle

Les cycles d'aimantation présentés sur la *figure V.12* indiquent que le champ coercitif correspondant au retournement de l'aimantation suivant l'axe facile (une centaine d'Oe) est bien inférieur à la valeur prédite par le modèle Stoner–Wohlfarth (égale au champ de saturation suivant l'axe difficile, H_{sat} qui varie entre 6.5 et 8 kOe). Ceci est indicatif d'un retournement de l'aimantation par **nucléation et propagation de parois** [4, 12]. Le processus démarre aux bords de l'échantillon ou sur un défaut, lorsque le champ appliqué atteint une valeur critique, nommée *champ de nucléation*. A ce moment-là, un petit domaine magnétique, orienté antiparallèlement à l'aimantation du reste de l'échantillon est séparé par une paroi de domaine. La dilatation de cette paroi démarre lorsque l'énergie Zeeman du système est suffisamment grande pour franchir la barrière correspondante à la différence d'énergie superficielle de la paroi ($\gamma \propto \sqrt{A_{éch}.K}$). Il faut préciser que l'expansion de la paroi est associée à une grande augmentation de sa surface (de la paroi). Le long de son parcours d'une extrémité à l'autre de l'échantillon, la paroi peut s'accrocher sur des inhomogénéités magnétiques, représentées par des défauts. Le décrochage demande à son tour une énergie égale à la différence d'énergie entre la paroi libre et la paroi piégée [5]. Par le déplacement des parois, la taille des domaines orientés antiparallèlement à la direction du champ diminue au profit des domaines dont l'aimantation est parallèle au champ. Cette diminution continue jusqu'à la disparition des domaines "antiparallèles" au champ coercitif. Ainsi, quel que soit le substrat, le processus de retournement de l'aimantation en champ parallèle se fait par nucléation et propagation des parois de domaine.

E.2)- Retournement de l'aimantation en champ perpendiculaire

Comme nous l'avons évoqué dans les paragraphes précédents, le mécanisme de retournement de l'aimantation dans cette situation est différent. En effet, en augmentant le champ appliqué, l'aimantation tourne progressivement et, lorsque le champ atteint sa valeur de saturation H_{Sat} elle est complètement renversée. Ce type de cycle, sans hystérésis, est indicatif d'une **rotation cohérente** de l'aimantation. En effet A.Khapikov et coll. [18] montrent que le processus de retournement de l'aimantation évolue en fonction de la topographie de surface (via la rugosité

RMS) et de l'épaisseur. Ainsi, si le retournement de l'aimantation se fait (majoritairement) par **rotation cohérente** des spins, on a la relation :

$$\frac{H_c^{SR} \cdot M_s}{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{M_r}{M_s}}\right)} \approx \text{Cste} \quad (\text{V.3})$$

En revanche, si la **nucléation-propagation** des parois de domaines est le processus impliqué lors du retournement de l'aimantation, on a alors la relation :

$$2 \cdot H_c^{DW} \cdot M_r \approx \text{Cste} \quad (\text{V.4})$$

La *figure V.19* est basée sur le modèle de l'équation V.3. Ainsi, cette figure montre pour les couches de nickel sur or et cuivre que le processus impliqué dans le retournement de l'aimantation en champ perpendiculaire est la **rotation cohérente des spins**. En effet, pour les *figure V.19 (a-b)*, l'évolution de l'équation V.3 en fonction de l'épaisseur montre une courbe de tendance linéaire qui confirme le fait que le processus majoritaire impliqué dans le retournement de l'aimantation en champ perpendiculaire est la rotation cohérente des spins comme le laissait présager la forme des cycles d'hystérésis. Pour les couches minces de nickel sur ITO, la rotation cohérente devient le processus majoritaire seulement à partir d'une épaisseur de *540 nm*. En deçà, il semblerait que le retournement de l'aimantation considère d'autres processus que le modèle de l'équation V.3 ne prend pas en considération. En champ perpendiculaire, le retournement de l'aimantation est dicté par la rotation de spins.

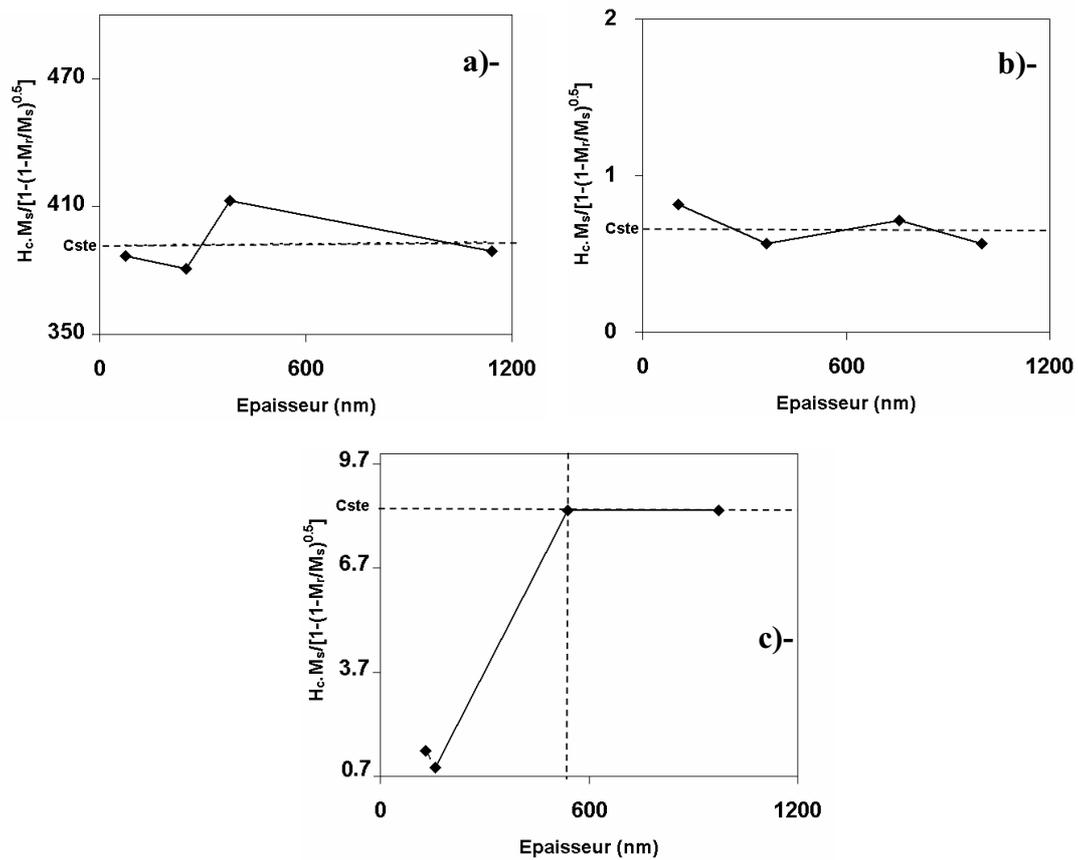


Figure V.19: Variation de la fonction représentant la rotation de spins en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel sur : a) l'Or, b) le cuivre et c) l'ITO.

V.3 Propriétés magnétiques locales des couches minces de nickel

Nous avons étudié la structure locale de l'aimantation dans les couches de nickel sur or, nickel et ITO par microscopie à force magnétique (MFM) en champ nul et avec une hauteur de survol constante égale à 100 nm. Cette étude locale du magnétisme des couches minces de nickel permet de voir que localement la composante verticale du champ de fuite de l'échantillon est non nulle. En outre, elle permet d'analyser la dépendance de la structure micromagnétique des parois vis-à-vis de l'épaisseur et de la topographie des couches comme nous tenterons de le montrer au cours de cette partie.

A. formation des domaines magnétiques

Dans le cas d'un système ferromagnétique idéal, outre l'interaction avec le champ extérieur, trois types d'interactions coexistent : les interactions d'échange, qui favorisent l'ordre ferromagnétique, les interactions magnétostatiques et les interactions avec le réseau cristallin, qui engendrent l'anisotropie magnétocristalline. A ces interactions correspondent les énergies

d'échange, magnétostatique, d'anisotropie magnétocristalline et Zeeman (cf. chapitre I). Ainsi, l'énergie totale du système s'écrit comme la somme de toutes ces énergies :

$$E_{tot} = E_{éch} + E_{ms} + E_{anis} + E_H \quad (V.5)$$

L'état d'équilibre du système est obtenu en minimisant son énergie totale ; c'est cette minimisation de l'énergie qui conduit généralement à la formation des domaines magnétiques. Ainsi, la configuration magnétique d'équilibre adoptée par le matériau magnétique résulte donc de la compétition entre les différents termes d'énergie que nous venons de présenter.

B. Evolution de la configuration magnétique

A) avec l'épaisseur

Résultats et discussion

Nous avons mesuré la période des domaines par transformée de Fourier des images MFM en fonction de l'épaisseur du film à partir des images MFM.

La période des domaines augmente avec l'épaisseur du film sur les substrats de cuivre et d'ITO comme le montre la *figure V.20*. Sur l'ITO, la période des domaines suit une loi en puissance de la forme : $d \propto bt^n$ avec $n = 0.25$. De nombreuses études sur la configuration magnétique locale de couches minces ferromagnétiques montrent que la période des domaines suit une loi de variation proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du film [20].

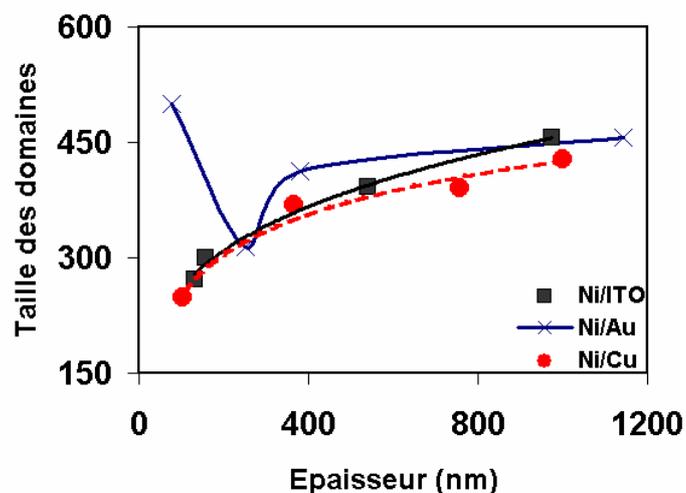


Figure V.20 Variation de la taille des domaines évaluée à partir des images MFM en fonction de l'épaisseur des couches de nickel sur l'or, le cuivre et l'ITO

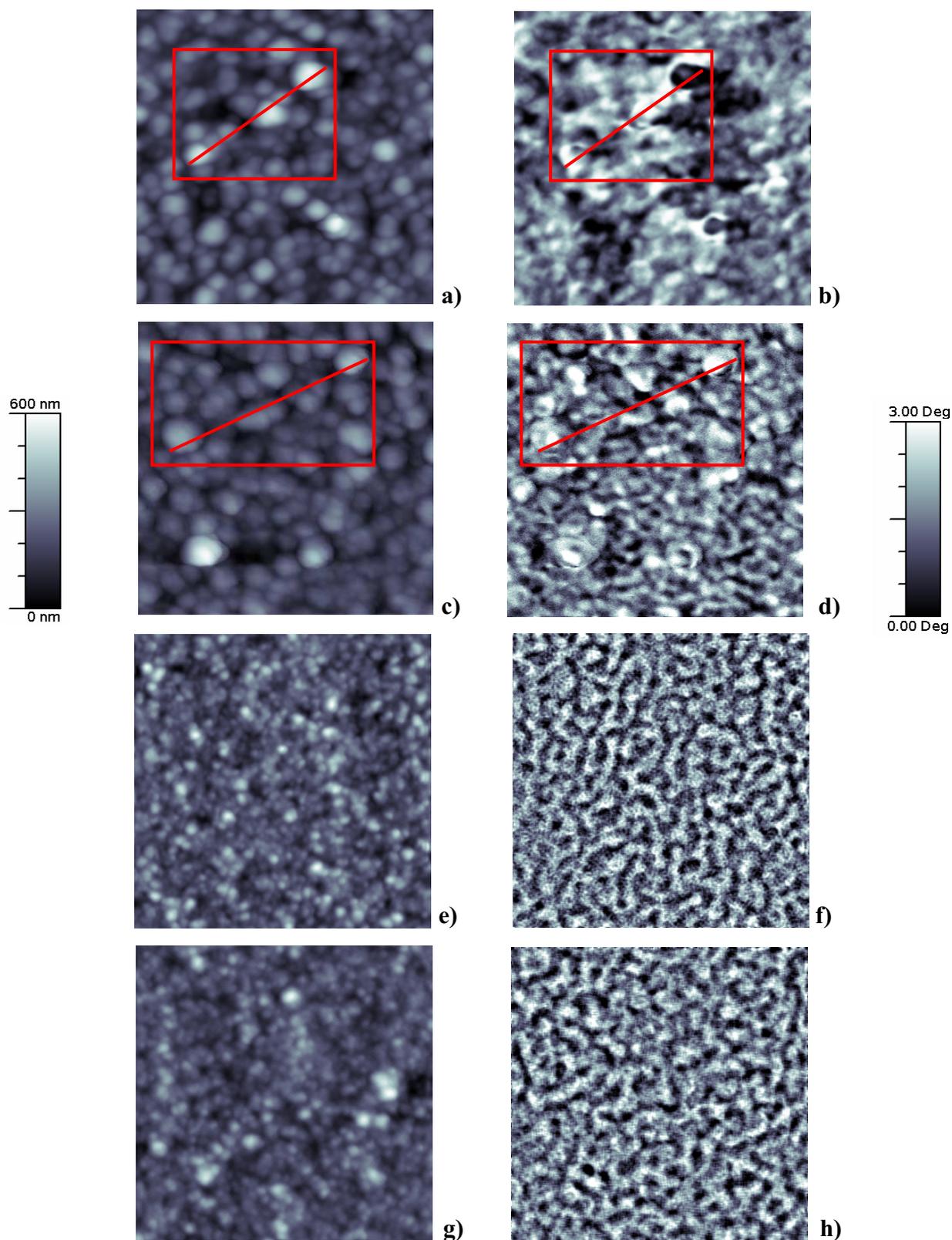


Figure V.21: Images topographiques (gauche) et magnétiques (droite) des couches de nickel sur or en fonction de r : 1.67 mV/s (a-b), 0.83 mV/s (c-d), 0.33 mV/s (e-f), 0.167 mV/s (g-h). La taille de chaque image est $10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}$.

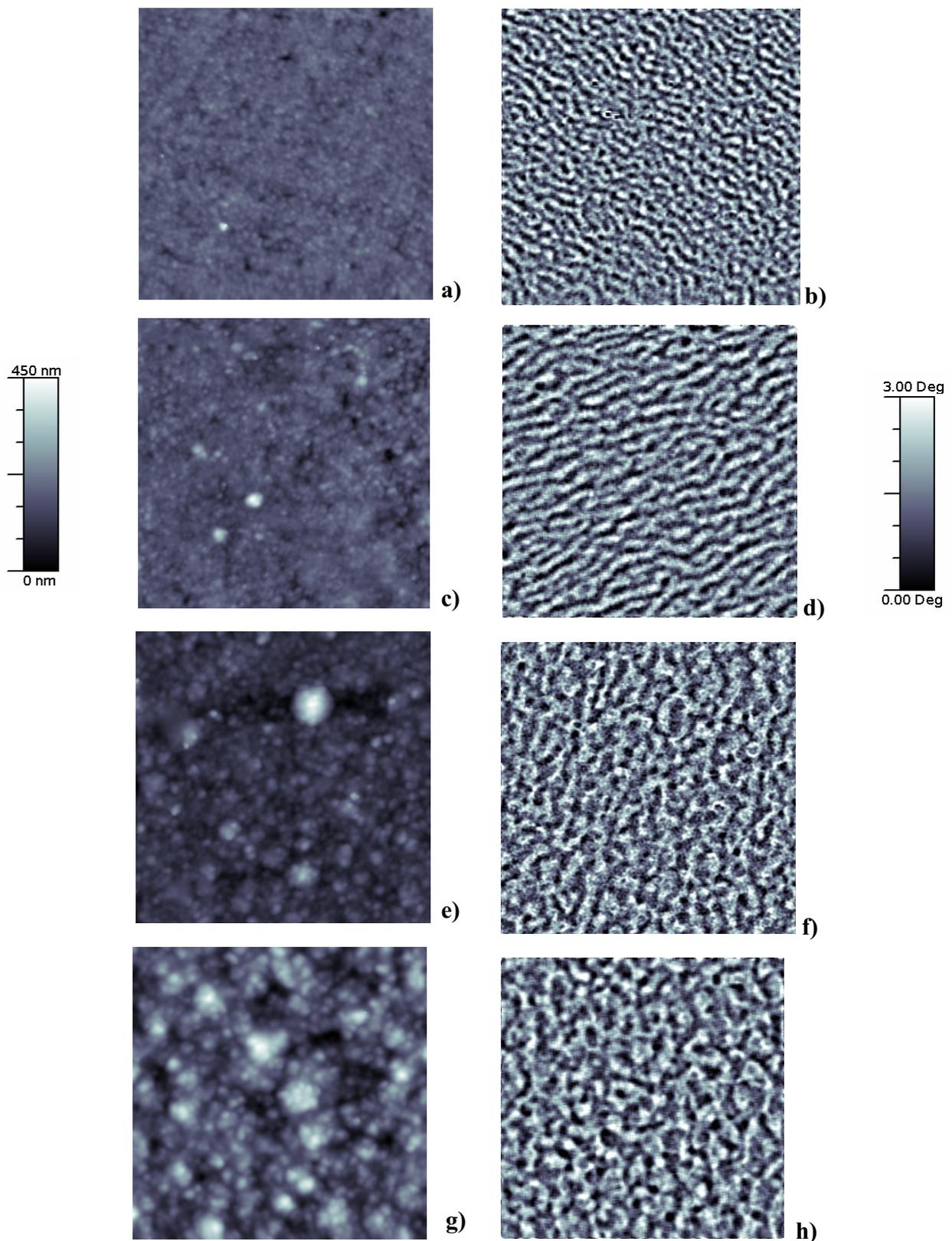


Figure V.22: Images topographiques (gauche) et magnétiques (droite) des couches de nickel sur ITO en fonction de r : 1.67 mV/s (a-b), 0.83 mV/s (c-d), 0.33 mV/s (e-f), 0.167 mV/s (g-h). La taille de chaque image est $10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}$.

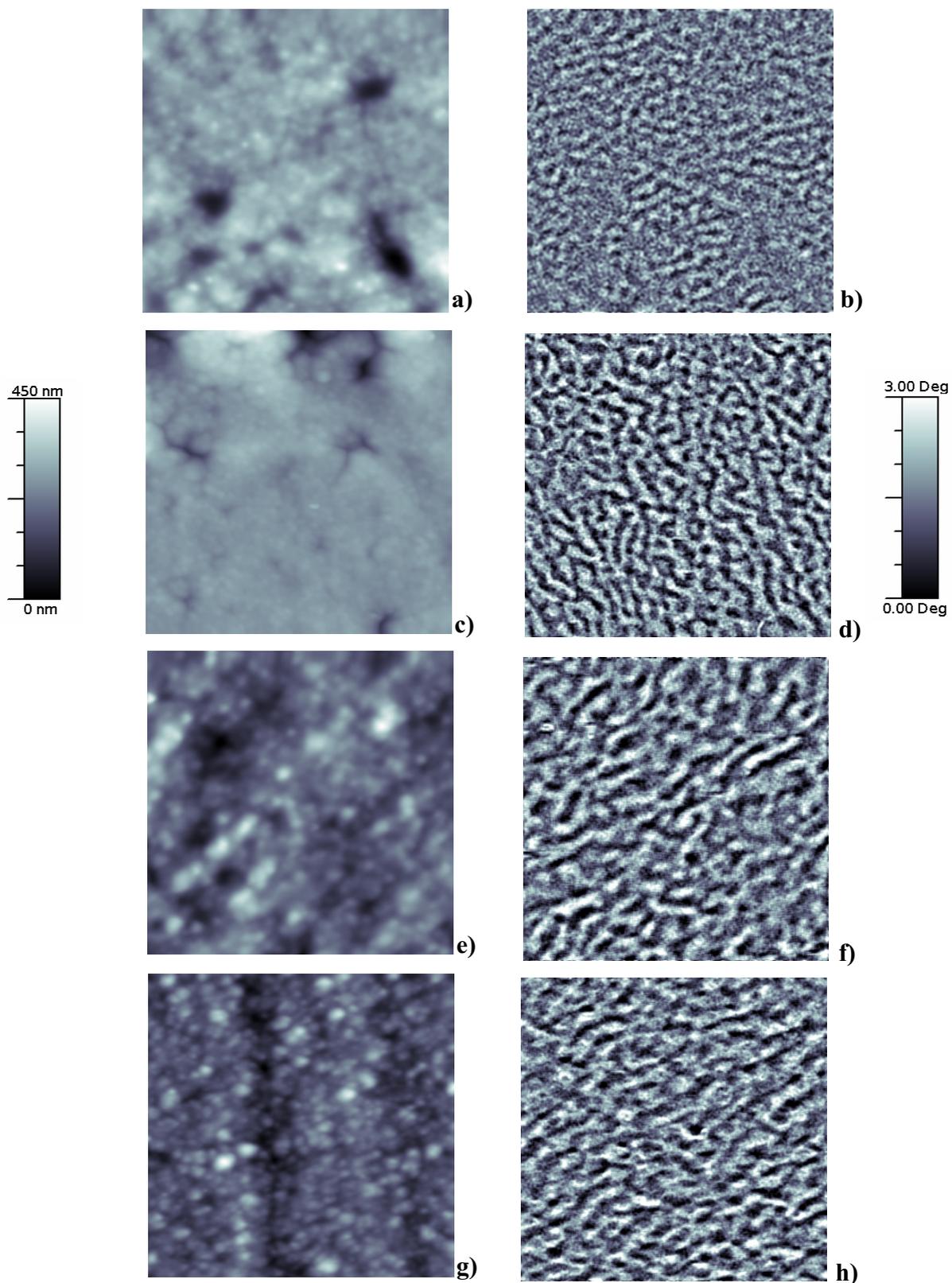


Figure V.23: Images topographiques (gauche) et magnétiques (droite) des couches de nickel sur cuivre en fonction de r : 1.67 mV/s (a-b), 0.83 mV/s (c-d), 0.33 mV/s (e-f), 0.167 mV/s (g-h). La taille de chaque image est $10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}$.

	Epaisseur (nm)	Tailles des domaines D (nm)
Ni/Au	76	500
	251	314
	379	413
	1142	456
Ni/Cu	104	248
	365	368
	756	390
	1000	428
Ni/ITO	131	272
	158	300
	539	392
	973	456

Tableau V.2 : Tailles des domaines magnétiques déduites des images MFM

Les figures V.21, 22 et 23 montrent que, globalement, la configuration magnétique locale des couches de nickel évolue avec la vitesse de balayage en potentiel r (et donc avec l'épaisseur) et la topographie de surface. En outre, ce n'est qu'aux grandes épaisseurs que l'on observe quasiment la même structure locale de l'aimantation (bulle-labyrinthe) d'un substrat à l'autre. Nous analyserons particulièrement le cas des couches de *nickel sur or* car, à l'inverse de celles obtenues sur les substrats de cuivre et d'ITO, on a pu constater que la configuration magnétique évolue considérablement en fonction de la taille des grains.

B) avec la taille des grains.

Résultats et discussion

A. Aharoni [2] montre qu'il existe une dimension critique h_0 (équation V.7) en dessous de laquelle la configuration magnétique d'une particule ferromagnétique est *monodomaine*. Dans le cas de nos couches de nickel sur or, cette dimension critique correspond à la hauteur des grains.

Sur la figure V.21 (a-b), les grains de nickel sont globalement **mono domaines** avec une aimantation tantôt « up » (interaction magnétique répulsive pointe-échantillon), tantôt « down » (interaction magnétique attractive pointe-échantillon). De plus, ces grains ont des hauteurs comprises dans l'intervalle $200 < h < 500$ nm. Les limites des domaines correspondent aux joints de grains (le profil de la phase reproduit celui de la topographie), ce

qui est synonyme d'une absence ou d'un très faible couplage entre grains de nickel comme l'illustre les profils de la *figure V.24* [21].

De même, sur la *figure V.21 (c-d)*, les grains de nickel sont globalement **mono domaines** avec une aimantation « up » (interaction magnétique répulsive pointe échantillon), la hauteur globale des grains a légèrement diminué (*cf. figure V.25*) et on note que pour une hauteur de grain $h < 140\text{nm}$, les limites de domaines ne correspondent pas aux joints de grains, ce qui signifie que le couplage intergranulaire s'est intensifié, d'où un début d'apparition de domaines en forme de labyrinthe.

Les images de la *figure V.21 (e-h)* présentent la même configuration magnétique en forme de labyrinthe (synonyme d'une forte anisotropie perpendiculaire et d'un fort couplage entre grains de nickel [21]) pour des topographies dont les joints de grains ne sont plus visibles et où la hauteur de grains est inférieure à 120 nm. Ainsi, le passage d'une configuration magnétique monodomaine à une configuration (multi domaine) en labyrinthe dépend de la taille et de la forme des grains de nickel. L'analyse des images topographiques et magnétiques indique que la hauteur limite entre les configurations labyrinthe et monodomaine est $h \approx 120\text{ nm}$.

En utilisant la formule théorique établie par A. Aharoni [2] donnant la hauteur critique en dessous de laquelle les énergies d'échange et dipolaire l'emportent sur l'énergie d'anisotropie pour conduire à la formation de domaines magnétiques en forme de labyrinthe, on trouve $h \approx 95\text{ nm}$ (*équation V.7*). Les histogrammes de la rugosité RMS *figure V.26b* suivent une distribution gaussienne qui indique que la hauteur des grains en surface est distribuée de façon symétrique autour d'une valeur moyenne. Ces histogrammes se décalent légèrement vers les petites hauteurs quand la vitesse de balayage en potentiel diminue, ce qui indique un changement de la topographie avec r .

$$h_0 = \frac{1.84}{M_s} * \left(\frac{A}{N_r} \right)^{1/2} \quad (\text{V.7})$$

avec :

- A : la constante d'échange du Ni évaluée à $2 \cdot 10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$ [2]
- M_s : l'aimantation à saturation du Ni massique à 20°C [2]
- N_r : facteur démagnétisant dont le calcul dépend du rapport d'aspect
 $m = \text{diamètre/hauteur}$ [2]

Donc, en dessous de $h \approx 95 \text{ nm}$, la configuration magnétique des couches électrodéposées par voltampérométrie cyclique de nickel sur or est en forme de labyrinthe. Dans tous les cas, la configuration magnétique passe, à mesure que la vitesse de balayage en potentiel r diminue (l'épaisseur augmente), d'une structure magnétique à une autre.

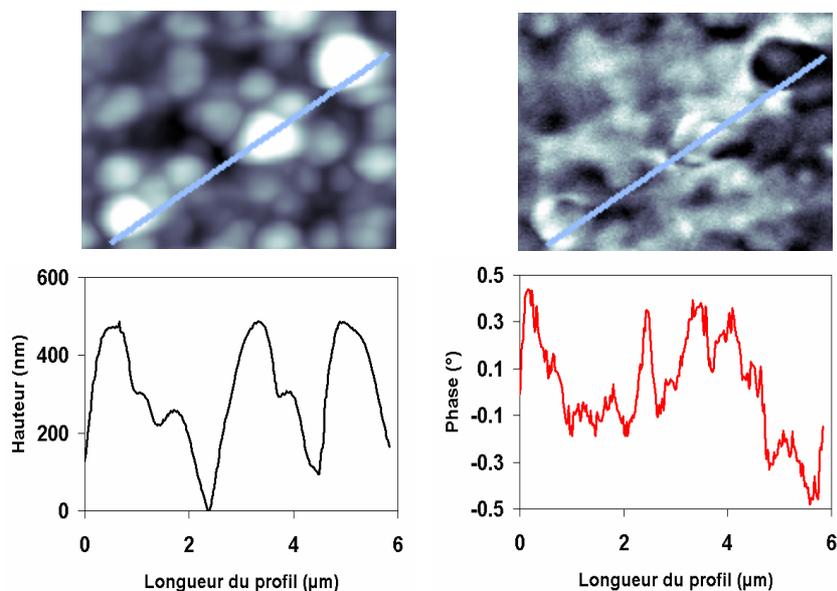


Figure V.24: Profils topographique et magnétique des grains de nickel sur or monodomains. Encart rouge figure V.21 (a-b).

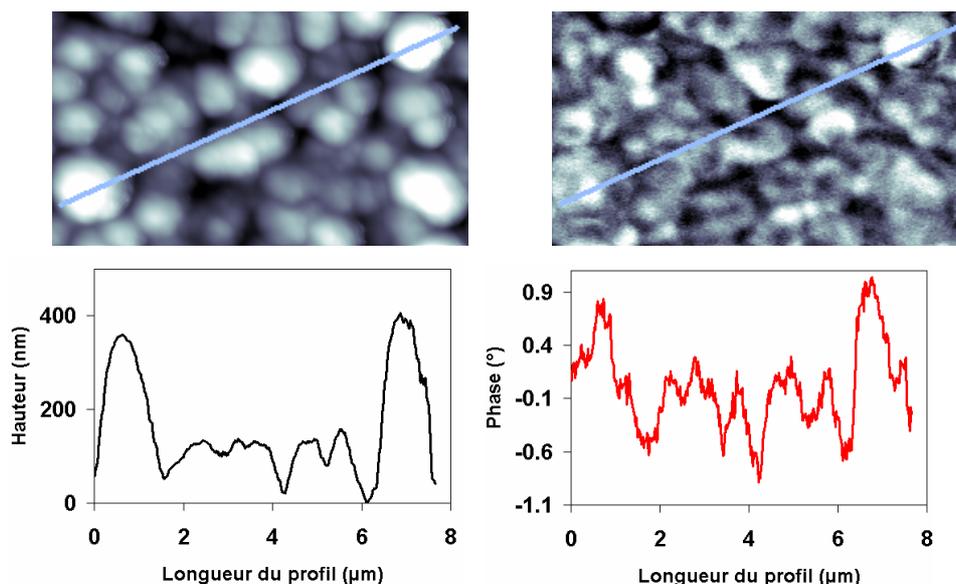


Figure V.25: Profils topographique et magnétique des grains de nickel sur or monodomains. Encart rouge figure V.21 (c-d).

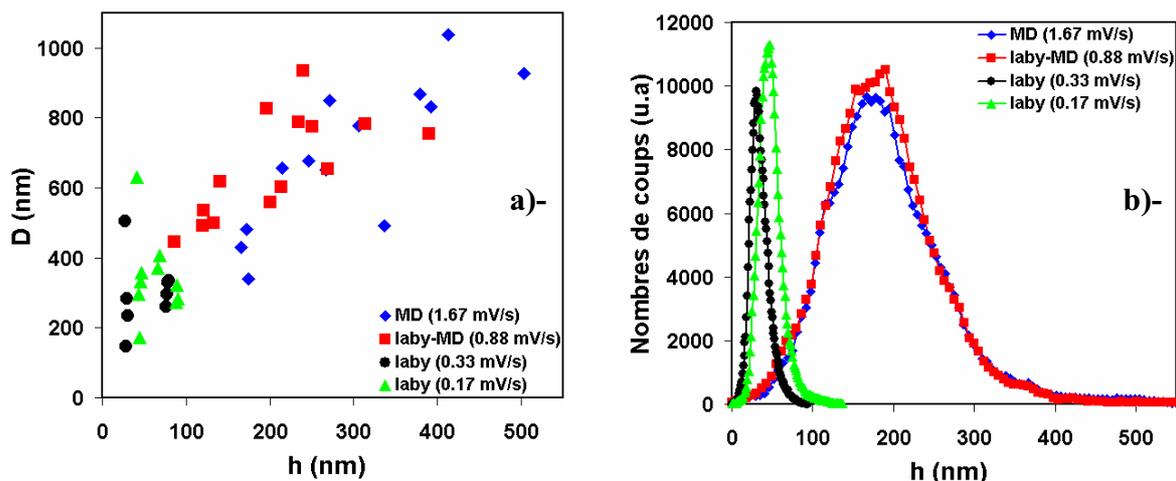


Figure V.26 : a)- Configurations magnétiques des couches de nickel sur Or en fonction de la hauteur et du diamètre des grains de nickel ; MD pour « monodomaine » et « laby » pour labyrinthe, b)- distribution des hauteurs des grains de nickel sur or.

Nous avons étudié la structure locale de l'aimantation des couches de nickel élaborées par voltampérométrie cyclique sur substrat d'or, de cuivre et d'ITO par microscopie à force magnétique dans le but de corrélérer leurs morphologies et leurs topographies à leurs configurations magnétiques. Cette étude montre que:

- pour les couches de nickel sur or, il existe une hauteur critique à partir de laquelle la configuration magnétique passe de la forme de bulle (monodomaine) à celle de labyrinthe.
 - la **taille des domaines magnétiques** augmente avec l'épaisseur du film (diminue avec la vitesse de balayage en potentiel v) et suit une loi de variation proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du film pour les couches de nickel sur ITO.
 - la **taille des domaines magnétiques**, observés par MFM, varie entre 250 et 500 nm.

V.4 Conclusion

L'étude globale du magnétisme des couches de nickel a permis de mettre en évidence que l'axe de facile aimantation est suivant la direction de croissance préférentielle [1 1 1]. Des résultats similaires ont été obtenus pour des couches minces de nickel sur GaAs [28] ; ainsi l'axe de facile aimantation possède une composante (majoritairement) planaire et une perpendiculaire. La composante parallèle est majoritaire car la cinétique du retournement de l'aimantation est plus rapide dans cette géométrie de mesure à en juger par la haute rémanence et les faibles champs de saturation obtenus en champ parallèle en comparaison à ceux obtenus en champ perpendiculaire.

L'anisotropie planaire est modifiée avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, le rapport d'aimantation diminue avec l'épaisseur pour atteindre des valeurs minimales comme celles obtenus en champ perpendiculaire ($M_r/M_s < 0.5$). A partir d'une certaine épaisseur, on peut dire que l'axe de facile aimantation bascule du plan vers une direction hors du plan de la couche mince de nickel et ce, indépendamment du substrat. Des résultats similaires ont été obtenus pour des couches de CoPt d'épaisseur inférieure à 50 nm. Localement, le maximum observé sur les courbes de *champ coercitif perpendiculaire* en fonction de l'épaisseur correspond à un changement de la configuration magnétique qui, comme l'illustrent bien les couches de nickel sur Or, passe de gros grains monodomains aux faibles épaisseurs à une configuration en forme de labyrinthe aux grandes épaisseurs. La vitesse de balayage est également un paramètre important dans la mesure où on observe sur chacun des substrats un changement de la topographie et des propriétés magnétiques.

La topographie influence également la coercivité et la rémanence des couches minces de nickel. En effet, la rugosité RMS comme l'épaisseur modifie l'orientation des composantes de l'axe de facile aimantation en les renforçant.

Le **retournement de l'aimantation** se fait par **nucléation-propagation** suivant la direction de facile aimantation et par **rotation cohérente** suivant la direction de difficile aimantation.

La **coercivité** des couches est dépendante des défauts structuraux, de la rugosité RMS, de l'épaisseur et de la taille des grains qui sont majoritairement orientés [111]. Un des résultats intéressants obtenus pendant la caractérisation magnétique des couches de nickel en **champ parallèle** est la **diminution du champ coercitif** lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente sur le substrat d'ITO. Cette diminution suit une loi en puissance similaire à la loi de Néel.

Le choix de la vitesse de balayage en potentiel et du substrat de dépôt est déterminant pour l'obtention de couches minces de nickel peu rugueuses à faibles champs coercitifs.

Du point de vue local, l'étude MFM des couches de nickel nous a permis de montrer que :

- la **taille des domaines magnétiques** augmente avec l'épaisseur du film (diminue avec la vitesse de balayage en potentiel v) et suit une loi de variation proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du film pour les couches de nickel sur ITO.
- la **taille des domaines magnétiques**, observés par MFM, varie entre 250 et 500 nm.

Références bibliographiques

- [1]. A. H. Morrish, J. Wiley, *The physical Principles of Magnetism*, New York, 1965.
- [2]. A. Aharoni, *Introduction to The Theory of Ferromagnetism*; Clarendon Press, Oxford, 1996
- [3]. P. E. Tannenwald et R. Weber, *Phys. Rev.* **121**, 715 (1961).
- [4]. M. Hehn, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1997).
- [5]. I. L. Prejbeanu, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (2001).
- [6]. P. Bruno, Thèse de l'Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, (1989)
- [7]. A. Tasakadi, *IEEE Trans. Magn.*, 16 (6) (1979) 1540.
- [8]. A. Brenner, *Electrodeposition of alloys*, Academic Press, New York, 1963, Vol I et II.
- [9]. M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela et J. P. Brucher, *Phys. Rev. B* (54) (5) (1996)3428.
- [10]. J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst, C. Van Haesendonck, *Solid State Communications* 131 (2004) 359–363
- [11]. R. Fang, Q. Fang, S. Zhang, C. Peng et D. Dai, *J. Appl. Phys.*, 77 (3)(1995) 1178.
- [12]. W. Wernsdorfer, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (1992).
- [13]. T. Miyakhara et K.Kawakami, *IEEE Trans. Magn.*, 23 (5) (1987) 2877.
- [14]. G. Zimmermann et K.A. Kempel, *J. Magn. Mat.*, 155 (1996) 98.
- [15]. A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, P.U.F., Paris, 1968.

- [16]. L. Néel, Ann. Univ. Grenoble **22** 299 (1946).
- [17]. J.P. Attané, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2003.
- [18]. A. Khapikov, L. Uspenskaia, J. Ebothé et S. Vilain, Phys. Rev.B....
- [19]. Y. Samson, Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I (2003).
- [20]. V. Parasote, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1998).
- [21]. F. Dumas-Bouchiat, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux, A. Catherinot, Appl. Surf. Sci. **247** (2005) 76-82.
- [22]. M. Alper, H. Kochar, H. Kuru, T. Meyden, *Sensors and Actuators A* **129** (2006) 184-187
- [23]. R.V.P. Montsouka, J. Arabski, A. Derory, J. Faerber, G. Schmerber, V. Pierron-Bohnes, *Mater. Sci. Eng.* **B** **126** (2006) 236-239.
- [24]. R. Desfeux, A. Da Costa, W. Prellier, *Surface. Science.* **497** (2002) 81-92.
- [25]. H. Kochar. Alper, H. Kuru, T. Meyden, *J. Magn. Magn. Matter* **304** (2006) e736-e738.
- [26]. H.T. Zhang, G. Wu, X.H. Chen, H.G. Qiu, *Mater. Res. Bull.* **41**(2006)495-501.
- [27]. T. Sugimoto, *Monodispersed Particles, Elsevier, Amsterdam, 2001, P. 606.*
- [28]. P. Evans, C. Scheck, R. Schad, G. Zangari, *J. Magn. Magn. Matter* **260**(2003)467-472.
- [29]. O. Fruchart, *Couches minces et nanostructures magnétiques (partie 1), Techniques de l'ingénieur, dossier E2 150 (2-15).*
- [30] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochem. Acta*, **49** (2004) 4719

[31] S. B. Emery, J. L. Hubbey, D. Roy, J. *Electroanal. Chem.* 568 (2004) 121

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était d'établir une corrélation entre le mode de croissance, la morphologie (*qualitatif*), la topographie (*quantitatif*), la microstructure et les différents paramètres de dépôt tels que la *densité de courant*, la *vitesse de balayage en potentiel* en étudiant le caractère fractal de couches de nickel sur substrats de cuivre, d'ITO et d'or. Le modèle dynamique de croissance qui sert de base à la caractérisation fractale de nos couches de nickel est celui de *Family-Viscek* (qui prend en compte la rugosité *rms* qui traduit de façon statistique les fluctuations de hauteur de surface en fonction de l'échelle d'observation ou d'analyse).

Ainsi, nous avons montré que dans les conditions d'élaborations que nous nous sommes fixées, les couches de nickel sont fractales *auto-affines* du fait qu'elles présentent toutes un exposant de rugosité α tel que $0 < \alpha < 1$ (invariante par changement d'échelle d'observation anisotrope) en dépit de leurs différentes morphologies et ce, quels que soient le substrat et les valeurs de J et de r .

La *densité de courant* ainsi que les substrats de dépôt influencent à la fois la texture et la morphologie des couches minces de nickel. En effet, les dépôts de nickel sur les substrats métalliques (or et cuivre) présentent des morphologies différentes de celles observées sur l'ITO.

Les couches de nickel ont des exposants de rugosité en accord avec le modèle de croissance dynamique décrit par *l'équation de KPZ* tenant compte du processus de diffusion surfacique limité qui varie lentement quand la densité de courant augmente. Le facteur topographique $K = \sigma_{\text{sat}} / L_C$ (σ_{sat} est la rugosité à saturation et L_C , la longueur d'autocorrélation) qui représente d'une certaine façon le rapport d'aspect global des couches minces, met en évidence les effets des substrats de dépôt en ce sens qu'il montre un *minimum* pour les couches de nickel sur Or

et ITO tandis qu'il décroît quand la densité de courant J augmente ; ce qui dénote à la fois un changement du mode de croissance des couches minces de nickel sur un même substrat ainsi que d'un substrat à l'autre.

De même la variation de la vitesse de balayage en potentiel r a un impact considérable sur la morphologie et la topographie des couches minces de nickel. En effet, à mesure que r diminue (à partir de $r < 0.83 \text{ mV/s}$), les couches minces de nickel possèdent une morphologie granulaire indépendamment du substrat. Cette valeur de vitesse de balayage critique marque la transition entre les effets du substrat et les conditions de dépôt. Ainsi, une surface possédant une topographie particulière peut être obtenue en choisissant les conditions d'élaboration optimales (valeur de r) ; de ce fait, ces couches minces peuvent être utilisées pour divers applications allant de la tribologie au stockage magnétique de l'information.

Dans le but de corréler le mode de croissance, la microstructure, la morphologie et la topographie aux propriétés magnétiques (configurations magnétiques, retournement d'aimantation, anisotropie magnétique) des couches de nickel (dont on a étudié le caractère fractal) nous avons étudié les propriétés magnétiques *locales* et *globales* via respectivement la microscopie à force magnétique (MFM, au sein de notre laboratoire), le VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

Du point de vue global, les couches de nickel élaborées par Voltampérommétrie cyclique, quels que soient le substrat et la vitesse de balayage en potentiel, possèdent un axe de facile aimantation planaire. Le retournement d'aimantation s'effectue par nucléation-propagation de parois de domaines magnétiques. Localement, on a pu observer un changement de la configuration magnétique en fonction de la hauteur des grains de nickel et du substrat. En effet, l'axe de facile aimantation possède une composante (majoritairement) planaire et une perpendiculaire. La composante parallèle est majoritaire à en juger par la haute rémanence et

les faibles champs de saturation obtenus en champ parallèle en comparaison à ceux obtenus en champ perpendiculaire.

L'anisotropie planaire est modifiée avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, la rémanence planaire diminue avec l'épaisseur pour atteindre des valeurs minimales comme celles obtenues en champ perpendiculaire ($M_r/M_s < 0.5$). A partir d'une certaine épaisseur, on peut dire que l'axe de facile aimantation bascule du plan vers une direction hors du plan de la couche mince de nickel et ce, indépendamment du substrat.

La **coercivité** des couches est dépendante des défauts structuraux, de la rugosité RMS, de l'épaisseur et de la taille des grains qui sont majoritairement orientés [111]. Un des résultats intéressants obtenus pendant la caractérisation magnétique des couches de nickel en **champ parallèle** est la **diminution du champ coercitif** lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente sur le substrat d'ITO. Cette diminution suit une loi en puissance similaire à la loi de Néel.

Le **retournement de l'aimantation** se fait par **nucléation-propagation** dans le plan et par **rotation cohérente** pour une aimantation perpendiculaire au plan de la couche de nickel. Du point de vue local, l'étude MFM des couches de nickel nous a permis de montrer que :

○ localement, le maximum observé sur les courbes de *champ coercitif perpendiculaire* en fonction de l'épaisseur correspond à un changement de la configuration magnétique qui, comme l'illustrent bien les couches de nickel sur Or, passe de gros grains monodomaines aux faibles épaisseurs à une configuration en forme de labyrinthe aux grandes épaisseurs.

○ la **taille des domaines magnétiques** augmente avec l'épaisseur du film (diminue avec la vitesse de balayage en potentiel r) et suit une loi de variation proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du film pour les couches de nickel sur ITO.

○ la **taille des domaines magnétiques**, observés par MFM, varie entre 250 et 500 nm,.

Il serait souhaitable de procéder à des études complémentaires du processus de retournement de l'aimantation en procédant à des mesures locales par microscopie à force magnétique en présence d'un champ magnétique. L'avantage de ce procédé est qu'il permet de visualiser à chaque étape du cycle d'aimantation la configuration en domaine magnétique des domaines, permettant ainsi d'identifier avec plus d'acuité le processus de retournement de l'aimantation des couches de nickel élaborées par Voltampérométrie cyclique.

Résumé :

Le rôle des imperfections de surface de matériaux en forme de couches minces est accru à mesure que leur épaisseur décroît. Cependant, le lien entre la formation de ces imperfections et la nature du substrat en jeu est un fait abondamment souligné dans la littérature. Son intérêt devient majeur à l'ère de la miniaturisation intensive des systèmes modernes d'application industrielle. Les couches minces électrodéposées de nickel possèdent une grande variété de morphologies de surface, suivant les conditions d'élaboration et le substrat de dépôt. A cet effet, le microscope à force atomique nous a permis d'étudier la morphologie (aspect qualitatif) et la topographie (aspect quantitatif) de surface des couches de nickel élaborées par *Chronoampérométrie* et *Voltampérométrie cyclique* à travers notamment les paramètres statistiques que sont la *rugosité RMS* et le *diamètre moyen des grains de nickel*, qui donnent respectivement une information verticale et horizontale sur la topographie de la surface. A travers ces paramètres, nous avons pu, d'une part, présenter l'évolution de la topographie de surface en fonction des conditions d'élaboration (la densité de courant et la vitesse de balayage en potentiel) et d'autre part, étudier la *fractalité* (*étude dynamique à travers la loi de Family-Viscek*) et le *mode de croissance* (*étude analytique à travers l'équation de KPZ*) des couches électrodéposées de nickel. Par ailleurs, nous avons montré que les caractéristiques ferromagnétiques macroscopiques (champ coercitif et aimantation rémanente et à saturation) de ces couches étaient influencées non seulement par leur épaisseur (contribution volumique) mais également par leur topographie (contribution surfacique) via la rugosité RMS et la taille des grains. De même, la topographie a un profond impact sur le processus de retournement de l'aimantation ainsi que sur la configuration magnétique locale des couches minces de nickel. En effet, leurs structures en domaines évoluent, sur chacun des substrats, avec l'épaisseur, la rugosité et la taille des grains de nickel

Mots clés : électrodépôts de nickel, topographie, AFM, rugosité à saturation, champ coercitif, aimantation rémanente, renversement d'aimantation, paroi de domaine.

NANOSTRUCTURED SURFACES OF NICKEL ELECTRODEPOSITS ON VARIOUS SUBSTRATES : STUDY OF THE INTERFACE GROWTH AND THE MAGNETIC CHARACTERISTICS

Abstract:

The role of surface irregularities on material thin films is enhanced while decreasing their thickness value. However, the dependence of their formation on the chemical nature of the film deposition substrate is not sufficiently investigated. This dependence becomes of prime interest in modern application fields associated with the intensive miniaturization trend. Nickel electrodeposits exhibit several morphologies according to the experimental setup and the substrate. Thus, the atomic force microscopy enabled us to study morphologies (qualitative aspect) and topographies (quantitative aspect) of nanostructured nickel thin films of nickel worked out by *Chronoamperometry* and *cyclic Voltametry* through statistical parameters such as *root mean square roughness (RMS)* and the nickel grains *mean diameter*, which respectively give vertical and horizontal information about surface's topography. Through these parameters, we could, on the one hand, point out the changes of the surface topography according to the experimental setup (*current density* and *scanning rate* during cycling) and on the other hand, study the *fractality* (*dynamic study lead according to the Family-Viscek law*) and the *growth mode* (*analytical study through the KPZ equation*) exhibited by the nanostructured thin nickel films on the substrates used in this work. In addition, we showed that the macroscopic ferromagnetic properties (coercitive and saturation fields, remanent magnetization) of these thin nanostructured nickel films were influenced both by their thickness (voluminal contribution) and their topography (surface contribution) according to the *root mean square roughness RMS* and the grains size. In the same way, topography has a deep impact on both magnetization reversal process and local magnetic configuration of nanostructured nickel thin films. Indeed, their domain walls show structures evolving, according to both the substrate and experimental setup, with the thickness, the roughness and the nickel grains size.

Key words: nickel electrodeposits, topography, AFM, saturation roughness, coercivity, remanent magnetization, reversal magnetization, domain wall
