



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude des propriétés de matériaux magnétiques nanostructurés

Frédéric Mazaleyrat

► **To cite this version:**

Frédéric Mazaleyrat. Contribution à l'étude des propriétés de matériaux magnétiques nanostructurés. Energie électrique. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. tel-00137137

**HAL Id: tel-00137137**

**<https://theses.hal.science/tel-00137137>**

Submitted on 16 Mar 2007

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0  
International License

Memoire présenté en vue d'obtenir l'habilitation à diriger les recherches de  
l'Université de Paris-Sud XI

# **Contribution à l'étude des propriétés de matériaux magnétiques nanostructurés**

Frédéric MAZALEYRAT

Soutenue le 15 février 2005 à Cachan

Systemes et Application des Techniques de l'Information et de l'Energie  
Ecole Normale Supérieure de Cachan



# Sommaire

<b>I. Curriculum vitae</b>	<b>9</b>
1. Renseignements biographiques	11
2. Résumé des activités scientifiques	13
3. Encadrement de chercheurs	17
3.1. Doctorants	17
3.2. Post-doctorants	18
4. Synthèse des activités de recherche	19
4.1. Thématiques abordées et développées	19
4.2. Matériaux nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe	19
4.3. Nanopoudres	22
5. Publications	25
5.1. Ouvrages collectifs	25
5.2. Articles en revues internationales avec comité de lecture	25
5.3. Conférences invitées	28
5.4. Communications dans des congrès internationaux	28
5.5. Communications dans des congrès nationaux	29
5.6. Rapport à diffusion interne	29
5.7. Diffusion de connaissances	30
5.8. Mémoires	30
6. Activités d'enseignement	33
6.1. Détails des cours	33
6.1.1. Université de Paris Sud, Orsay	33

## Sommaire

6.1.2.	Conservatoire National des Arts et Métiers . . . . .	33
6.1.3.	Institut Universitaire de Formation des Maîtres de l'académie de Créteil, Saint Denis . . . . .	35
6.1.4.	Université d'Evry Val d'Essone . . . . .	36
6.1.5.	Ecole Spéciale de Mécanique et d'Electricité (Sudria) . . . . .	36
6.1.6.	Récapitulatif . . . . .	36
6.2.	Documents pédagogiques . . . . .	36
6.3.	Autres activités pédagogiques . . . . .	38
6.3.1.	Jurys d'examens . . . . .	38
6.3.2.	Suivi pédagogique . . . . .	39
<b>II.</b>	<b>Activités de recherche</b>	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>Approche scientifique dans les activités de recherche</b>	<b>43</b>
7.1.	Introduction . . . . .	43
7.2.	Le rôle du génie électrique dans le domaine de la recherche sur les matériaux magnétiques. . . . .	44
7.3.	Intérêt de la nanostructure dans le domaine des matériaux magnétiques doux . . .	44
7.4.	La recherche sur les matériaux magnétiques doux nanostructurés en France . . .	46
<b>8.</b>	<b>Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?</b>	<b>49</b>
8.1.	Nano ou micro ? . . . . .	49
8.2.	Effet d'échelle, ou taille critique ? . . . . .	50
8.3.	Dimensionnalité et topologie des matériaux nanostructurés . . . . .	56
8.4.	Utilisation des paramètres de la classification . . . . .	58
8.5.	Petite histoire du nano-magnétisme . . . . .	61
<b>9.</b>	<b>Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire</b>	<b>65</b>
9.1.	Diagramme de phases magnétiques . . . . .	65
9.2.	L'anisotropie dans les nanomatériaux magnétiques . . . . .	67
9.2.1.	Thermo-aimantation . . . . .	68
9.2.2.	Contribution de l'anisotropie magnétocristalline . . . . .	71
9.2.3.	Contribution de l'anisotropie magnétoélastique . . . . .	71
9.2.4.	Contribution de l'anisotropie de forme . . . . .	75

9.3. Modèles phénoménologiques . . . . .	75
9.3.1. Hypothèse de l'anisotropie magnétocristalline . . . . .	75
9.3.2. Hypothèse de l'anisotropie de forme . . . . .	76
9.4. Conclusion . . . . .	77
<b>10. Alliages nanocristallins à base de FeCo</b>	<b>79</b>
10.1. Le consortium Européen de recherche « Hi-TF CORE » . . . . .	79
10.2. Nouveaux alliages à base de FeCo, structure et propriétés. . . . .	80
10.3. Etude des changements de phases magnétiques pendant la cristallisation. . . . .	81
10.4. Conclusion . . . . .	88
<b>11. Nanocomposites métal-ferrite</b>	<b>91</b>
11.1. Pourquoi étudier des nanocomposites ? . . . . .	91
11.2. Elaboration . . . . .	92
11.3. Conclusion . . . . .	94
<b>12. Nanomagnétisme à l'échelle locale</b>	<b>99</b>
12.1. Visualisation de vortex de spin dans les nanosphères . . . . .	99
12.2. Interprétation des profils de phases . . . . .	102
12.3. Simulation micromagnétique des cycles d'hystérèse de vortex . . . . .	111
12.4. Simulation du comportement collectif d'un ensemble de nanoparticules . . . . .	116
12.5. Conclusion . . . . .	117
<b>13. Instrumentation</b>	<b>119</b>
13.1. Mesures thermo-magnétiques . . . . .	119
13.2. Magnétomètre à échantillon vibrant . . . . .	120
13.3. Mesure du coefficient de magnétostriction . . . . .	120
13.4. Mesure du coefficient d'anisotropie uniaxiale . . . . .	120
13.5. Logiciel de traitement des spectres de diffraction de rayons X . . . . .	123
<b>14. Conclusions et perspectives</b>	<b>129</b>
14.1. Matériaux nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe . . . . .	129
14.2. Nanomagnétisme . . . . .	130
14.3. Composites métal-ferrite . . . . .	131
14.4. Nanoparticules superparamagnétiques pour les applications de diagnostic biologique	132
<b>Bibliographie</b>	<b>133</b>
<b>15. Glossaire</b>	<b>137</b>

## Sommaire

# Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au LESiR/SATIE, dirigé successivement par Charles Sol, Jean Paul Louis puis Sylvain Allano. Je leur suis redevable, ainsi qu'à Claire Dupas, directrice de l'ENS de Cachan, de m'avoir offert les moyens de mener ce travail à bien.

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ma profonde gratitude à Richard Barrué, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, qui a dirigé ma thèse ainsi que celles des étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer à plein temps. Qu'il me pardonne d'avoir souvent mis à contribution l'étendue de ses connaissances scientifiques, sa rigueur inflexible et surtout sa profonde humanité, pour canaliser mes ardeurs.

Je dois rendre à Jean François Riolland, Professeur au Conservatoire National de Arts et Métiers, les mérites qui lui reviennent pour avoir eu la perspicacité de me pousser très tôt dans le nanomonde. Puisse-t-il trouver dans ce manuscrit le "souffle épique" qu'il attendait que j'y mette.

Je suis redevable à mon mentor transylvanien, Lajos Karoly Varga, chercheur à l'Académie des Sciences de Hongrie, de m'avoir offert, outre les kilomètres de rubans de toutes sortes de compositions, sa confiance et un brillant étudiant.

Je remercie Pierre Beauvillain, Directeur de Recherche à l'Institut d'Electronique Fondamentale, pour avoir assumé avec magnanimité sa responsabilité de président de jury.

Je tiens à présenter mes excuses à José-Manuel Barandiaran, Professeur à l'Universidad del Pais Vasco, pour n'avoir pas pu soutenir dans les délais qui lui auraient permis d'être présent à la soutenance. Je le remercie particulièrement de s'être acquitté de sa tâche de rapporteur avec diligence. Malgré sa grande maîtrise de la langue française, je sais la difficulté que représente la lecture d'un tel ouvrage dans une langue étrangère.

Je remercie Jacques Miltat, Directeur de Recherche au Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay, pour avoir accepté la lourde charge de rapporteur et pour avoir mis toute sa sagacité au service de la lecture de ce manuscrit.

Je suis reconnaissant à Orphée Cugat, Chargé de Recherche au Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble, pour avoir accepté d'être rapporteur et d'avoir plongé à cette occasion son oeil affuté dans les matériaux doux.

Je remercie particulièrement Giorgio Bertotti, Directeur de Recherche à L'Istituto Electrotecnico di Torino, pour m'avoir fait l'honneur de sa présence dans ce jury et pour l'effort supplémentaire que lui a demandé la lecture du manuscrit en français.

Ma gratitude va également à Francis Piriou, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour avoir accepté de participer à ce jury et apporté un regard extérieur et pertinent sur ce travail.



## Sommaire

Je sais gré à Jean-Marc Grenèche, Directeur de recherche au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé du Mans, pour avoir accepté sans frilosité un électrotechnicien parmi la troupe nombreuse de ces collaborateurs et pour sa présence en tant qu'invité.

Je remercie aussi ceux sans qui rien ne se serait fait,

- \* les doctorants que j'ai odieusement exploités, Johan Moulin et Zsolt Gersci, qui m'ont trahi en rejoignant des petits laboratoires de la banlieue de Paris ou de Tokyo pour des raisons purement vénales,
- \* Jean Claude Faugières et Michel Lécrivain, ingénieurs d'études au CNAM, ainsi que Bruno Grioni, technicien au CNAM, qui ont participé à la conception et à la réalisation des instruments sans lesquels nos travaux n'auraient eu aucune originalité,
- \* tous les collègues enseignants ou chercheurs à qui je suis particulièrement redevable, Jean Bonal, Jean Bigot, Pabitra Chakrabarti, Yannick Champion, François Costa, Jean-Pierre Courrat, Jacques Degauque, Bernard Guillosoy, Shashank Kane, Patrick Langlois, Richard Lebourgeois, Stéphane Lefèbvre, Jean-Claude Perron, Kyonori Suzuki, Guy Thominet, Thierry Waeckerlé,
- \* tous les personnels techniques, administratifs et chercheurs qui contribuent ou ont contribué à faire SATIE ainsi que tous les collègues que j'ai cotoyé ou cotoie encore à l'IUFM de Créteil, à l'ENS de Cachan, au CNAM et à l'Université de Paris Sud.

Enfin je pense surtout à ceux qui me sont proches et qui me supportent vaillamment.

*Je dédie ce travail à Smaïn Hocini, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a rendu trop tôt son dernier souffle sous les assauts d'une horde de plusieurs centaines de milliers de gauloises.*

Partie I.  
Curriculum vitae



# 1. Renseignements biographiques

Nom, Prénom : Mazaleyrat Frédéric  
Date de naissance : 4 décembre 1966 à Saint Germain en Laye (Yvelines)  
Situation de famille : marié, un enfant  
Nationalité : française  
Adresse : 16, av. de l'épargne 91400 Orsay  
Téléphone : 01 47 40 28 00

## Cursus Universitaire

1986 : BTS d'électrotechnique, Lycée Jean Perrin, Saint Ouen l'Aumône (Val d'Oise)  
1991 : Licence EEA, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).  
1992 : Maîtrise EEA, UPMC. Option Electrotechnique, mention assez bien.  
1993 : D.E.A. de Génie Electrique, UPMC, mention assez bien.  
1996 : Doctorat de l'UPMC, spécialité Génie Électrique, mention très honorable avec félicitations.

## Expérience Professionnelle

1993-96 : Allocataire de Recherche, LESiR, École Normale Supérieure de Cachan. Sujet de thèse : "Contribution à l'étude de rubans ferromagnétiques nanocristallins". Moniteur de l'enseignement supérieur, Université de Paris Sud, Orsay, département de physique, filière électronique.  
1996-98 : ATER, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, département de physique-électronique, filière électrotechnique.  
1998-... : Maître de conférence à l'IUFM de Créteil, Centre Scientifique et Technique de Saint Denis.  
2001-03 : Délégation au CNRS SATIE.

## Stages en Entreprises

1986-93 : Stages et emplois temporaires divers, pendant les études universitaires (durée annuelle moyenne, 20 semaines)

## *1. Renseignements biographiques*

- 1991 : Technicien en informatique dans une PME (durée 2 mois).
- 1990 : Dessinateur projeteur dans un bureau d'études de mécanique, département machines spéciales (durée 2 mois).
- 1985 : Stage de BTS : dessinateur projeteur, conception et suivi de réalisation de systèmes automatisés (durée 2 mois).
- 1991-92 : Trésorier d'une association d'étudiants type "junior entreprise", réalisant des contrats d'électronique et d'informatique pour l'industrie.

## 2. Résumé des activités scientifiques

### Publications

- \* 3 chapitre dans un ouvrage collectif international
- \* 2 conférences invitées en congrès internationaux
- \* 8 articles réguliers en revues internationales avec comité de lecture
- \* 19 communications en congrès internationaux dont 18 publiées en revues et 1 en proceeding.
- \* 3 communications en congrès nationaux avec actes publiés
- \* 2 séminaires d'information/formation destinés aux industriels
- \* 50 citations au Science Citation Index (auto-citations et collaborateurs exclus)

### Encadrement

- \* Encadrement de 4 thèses
- \* Encadrement de 3 mémoires de DEA de génie électrique
- \* 3 mémoires d'ingénieur CNAM en électrotechnique
- \* 1 stage de licence de physique
- \* 1 mémoire de DUT de génie électrique
- \* Encadrement de 3 post-doc

### Responsabilités

- \* Coordinateur du consortium européen "HiT-Fcore" G5RD-CT-2001-03009.
- \* Responsable français du PAI Franco-Hongrois « Balaton » n°02792UC, janv. 2001-déc. 2003
- \* Responsable de l'atelier d'objectif HNS, Hétéro-Nano-Structures magnétiques
- \* Animateur de l'atelier de préparation aux concours de chargé de recherche et maître de conférences de SATIE depuis Octobre 2001.
- \* Organisateur des séminaires du LESiR de 1999 à 2002.
- \* Membre du comité de pilotage du projet immobilier de l'Institut Fédératif d'Alembert.

### Membre de commissions

- \* Membre élu du Comité National du CNRS section 08 (2003-04 et 2004-08)
- \* Membre de la section disciplinaire du conseil d'administration de l'IUFM de Créteil.
- \* Membre titulaire de la commission de spécialistes de l'université de Paris 13 (sections 37, 61 et 63)

## 2. Résumé des activités scientifiques

- \* Membre suppléant de la commission de spécialistes de l'IUFM de Créteil (sciences et technologie)

## Organisation de conférences et comités de lecture

- \* Conseiller éditorial du traité génie électrique des *Techniques de l'Ingénieur*, volumes D2 et D3 (génie électrique), rubrique matériaux et volume N2 (matériaux fonctionnels), rubrique matériaux magnétiques.
- \* Co-animateur (avec T. Lebey, LGET) du groupe de travail matériaux du club CRIN électronique de puissance.
- \* Expert en matériaux magnétiques de l'Atelier "Nanomatériaux" organisé par le CNRS et la NSF à Montréal en octobre 2000 (mission d'expertise pour le compte du ministère des affaires étrangères).
- \* Membre du comité d'organisation de la conférence des jeunes chercheurs en génie électrique JCGE'97, 27-29 Avril 1997, E.N.S. de Cachan.
- \* Membre du comité d'organisation de la conférence 3EI, IUFM de Créteil, Saint Denis 2003.
- \* Lecteur pour les revues
  - *IEEE Transation on Power Electronics*.
  - *Materials Reseach Bulletin*
  - *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*
- \* Lecteur pour les conférences
  - *Soft Magnetic Materials 14*, Hongrie 1999.
  - *Soft Magnetic Materials 15*, Bilbao 2001.
  - *Joint European Magnetism Symposia 1*, Grenoble 2001.
  - *Rapidly Quenched Materials RQ 11*, Oxford, Grande Bretagne 2002.
  - *Magnetism & Magnetic Materials 47*, Tampa, Floride 2002.
  - *Joint European Magnetism Symposia 2*, Dresde, Allemagne 2004.

## Valorisation

- \* Expertise pour une start-up de biotechnologie sur l'utilisation des particules superparamagnétiques pour le diagnostic biologique.

## Jurys

### Jury de thèse

- \* Membre du jury de la thèse de Johan Moulin (en tant qu'encadrant)
- \* Rapporteur extérieur (non membre du jury), Attila Kakay, Université Eotvos Lorand, Budapest.
- \* Membre du jury de la thèse de Zsolt Gercsi (en tant qu'encadrant)

### Jurys de mémoire CNAM

- \* M. Gaujard, Contribution à la modélisation dynamique du transformateur monophasé : application aux montages redresseurs, 25 mars 1997.

\* C. Pioche, Optimisation globale de la structure des convertisseurs statiques, aspects CEM, 17 décembre 1997.

## **Collaborations scientifiques**

### **Programme de recherche européen**

5ème Plan Cadre de Recherche et Développement, programme thématique “competitive and sustainable growth” (GROWTH)

Projet “HiT-Fcore” de R&D sur les matériaux magnétiques nanocristallins pour les applications à haute température en électronique de puissance, incluant les aspects élaboration, production et application.

### **Programme CNRS matériaux 1999**

Matériaux magnétiques doux nano-structurés, projet n°154. Programme interdisciplinaire de recherche visant à inventer des matériaux magnétiques doux innovants pour des applications fonctionnelles en électronique de puissance à haute fréquence.

Coordonnateur : J. Degauque (LPMC, INSA de Toulouse)

Participants : Y. Champion (CECM CNRS de Vitry/Seine), J-M. Grenèche (LPEC Université du Maine), G. Pourroy (IPCMS Strasbourg), G. Le Caër (Ecole des mines de Nancy), J. Teillet (GMP Rouen), M. Stuerga (LRSS Dijon).

### **Collaboration Franco-Hongroise**

Programme de recherche bilatéral « Balaton » financé par le MAE visant à l’invention de matériaux magnétiques doux et à la compréhension des phénomènes qui régissent leurs propriétés magnétiques.

Organisation du séjour scientifique du Pr. L.K. Varga (chercheur au RISSPO de l’Académie des Sciences de Hongrie à Budapest) en tant que professeur invité à l’ENS de Cachan pour 6 mois en 1998, 1999, 2000 et 2003.

Thèse de Szolt GERCSI en co-tutelle ENS de Cachan/Université Eotvos Lorand, Budapest, sous la direction de R. Barrué et L.K. Varga.

### **Collaboration Franco-Australienne**

Séjour scientifique de K. Suzuki (juin 2002), Monach University, Melbourne

### **Collaboration Franco-Russe**

Institut de Physico-chimie de l’Académie des Sciences de Russie, Moscou. Etude des propriétés de nanoparticules de nickel dispersées dans de l’alumine monolithique nano-poreuse. Ce projet à



## 2. *Résumé des activités scientifiques*

été soutenu par le CNRS par l'attribution d'un poste rouge conjoint LESiR-CECM (STIC-SC) pour le Dr Anatol Khodan.

Institut de Physique Générale de l'Académie des Sciences de Russie, Moscou. Méthode de dosage de particules superparamagnétiques en collaboration avec une start-up de biotechnologie.

### **Collaboration Franco-Indienne**

P. Chakrabarti, Asutosh College, Calcutta : séjour en tant que chercheur associé au CNRS, financé sur un poste rouge de 6 mois (1998-99) et en tant que maître de conférences invité à l'ENS de Cachan (1 mois en 2001).

S.N. Kane, Devi Ahilia University, Indore : séjour en tant que chercheur associé, financé sur le contrat Européen "HiT-Fcore" (nov.2003-sept.2004)

### **Autres collaborations internationales**

- \* R. E. Dunin-Borowski ; Departement de Metallurgie, Université de Cambridge, Royaume Uni
- \* G. Kingrlhöfer, Université J. Gutenberg, Mayence, Allemagne
- \* J. Kovac, Institut de Physique Expérimentale, Kosice, Slovaquie
- \* F. Vinai, Istituto Nazionale Electrotecnico Galileo Feraris, Turin, Italie
- \* N. S. Mitrovic, Faculté de Technologie de Cacak, Serbie
- \* H. Chiriac, Institut National de R&D, Iasi, Roumanie

## 3. Encadrement de chercheurs

### 3.1. Doctorants

- \* Valérie LÉGER (débutée 10/1996-soutenue 11/1999)
  - Sujet : Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux composites à base de poudres de structure nanocristalline en vue d'applications dans le domaine des radiofréquences
  - Directeur : Richard BARRUÉ
  - Financement : Allocation Moniteur Normalien
  - Encadrement : 40% sur les deux dernières années
  - Publications : 1 revue internationale [AR16]
  - Position actuelle : professeure agrégée en BTS, Saint Malo
- \* Johan MOULIN (débutée 10/1998-soutenue 11/2001)
  - Sujet : Elaboration et à la caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences
  - Directeur : Richard BARRUÉ
  - Financement : Allocation Moniteur Normalien
  - Encadrement : 75% sur les 3 ans, membre du jury
  - Publications : 5 revues internationales [AR 15, 17, 18, 21, 22, 29]
  - Position actuelle : Maître de conférences à l'IUT de Cachan (Paris XI), chercheur à l'IEF (Orsay)
- \* Zsolt GERCSI (débutée 01/2002-soutenue 12/2004)
  - Sujet : Structural and Thermal Dependence of Soft Magnetic Properties of FeCo-based Nanocrystalline Materials
  - Directeurs : Richard BARRUÉ et Lajos K. VARGA (cotutelle ENSC / Adémie des Sciences de Hongrie)
  - Financement : Bourse EGIDE financée sur contrat européen
  - Encadrement : 75% sur les 3 ans, membre du jury
  - Publications : 1 ouvrage collectif [OC2], 5 revues internationales [AR 20, 23, 25, 26, 27, 28]
  - Position actuelle : chercheur post-doctorant à l'Institut National de Science des Matériaux, Tsukuba, Japon (à partir d'avril 2005)
- \* Medhi AMMAR (débutée 10/2004)
  - Sujet : Etude du magnétisme de composites métal-oxyde nano-structurés pour composants passifs intégrés
  - Directeur : Richard BARRUÉ
  - Financement : Allocation de recherche, école doctorale Sciences Pratiques, ENS de Cachan
  - Encadrement : 75%

### 3. Encadrement de chercheurs

#### 3.2. Post-doctorants

- \* Pabitra CHAKRABARTI (11/2000-05/2001), PhD. Université de Calcutta
  - Thème : Propriétés magnétiques de matériaux nanocristallins fabriqués à partir d'un précurseur amorphe massif à base Fe-C
  - Financement : Poste rouge CNRS
  - Encadrement : 100%
  - Publications : 1 revue internationale [AR19]
  - Position actuelle : Lecturer à l'Université de Calcutta, Asutosh College, Inde
- \* Amy HSIAO (11/2000-05/2001), PhD. de l'Université Carnegie Mellon, Pittsburg, MSc. du MIT
  - Thème : Propriétés magnétiques et structurales de matériaux nanocristallins fabriqués à partir d'un précurseur amorphe massif à base Fe-Co, pour les applications à haute température
  - Financement : Bourse de l'ambassade de France à Washington (Programme Chateaubriand)
  - Encadrement : 100%
  - Position actuelle : Assistante professeure à Union College, Schenectady, NY, USA
- \* Shashank KANE (09/2003-08/2004), PhD. Université d'Indore
  - Thème : Propriétés magnétiques et structurales de matériaux nanocristallins fabriqués à partir d'un précurseur amorphe massif à base Fe-Co, pour les applications à haute température
  - Financement : Bourse EGIDE financée sur contrat européen
  - Encadrement : 100%
  - Publications : 4 articles en revues internationales (acceptés), 8 communication en conférences internationales
  - Position actuelle : Reader à l'Université Devi Ahila, Indore, Inde

## 4. Synthèse des activités de recherche

### 4.1. Thématiques abordées et développées

D'une manière générale, les matériaux que nous étudions sont doux nanostructurés et ont vocation à être adaptés à une fonction particulière dans un dispositif d'électronique de puissance. Ces matériaux peuvent être répartis en deux familles qui forment des pôles d'intérêt assez distinct en raison de la très grande différence dans les modes d'élaboration. Pour chaque famille, nous étudions des thèmes spécifiques en relation avec leurs particularités physiques et structurales mêmes si les thèmes de magnétisme plus fondamentaux se recoupent largement (voir Tableau 4.1).

- \* Matériaux nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe
  - Anisotropie aléatoire : influence des propriétés locales et de la microstructure sur les propriétés macroscopiques et effet de la température
  - Anisotropie induite : influence des traitements thermomagnétiques et thermomécaniques en fonction des propriétés physiques
  - Magnétostriction et magnétoélasticité
  - Composites à base de poudre nanocristalline
  - Transitions de phases magnétiques
- \* Nanopoudres
  - Nanomagnétisme : structure magnétique en vortex et taille critique, interprétation des images holographiques, modélisation, simulation micromagnétique
  - Nanocomposites métal ferrite : élaboration, caractérisation physique et structurale, relation structure propriétés
  - Nanoparticules superparamagnétiques : influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur la réponse superparamagnétique et application au diagnostic biologique quantitatif (sujet en développement)
- \* Instrumentation et applications
  - Développement d'instruments de mesure magnétique spécifiques
  - Mesure des pertes magnétiques en fonction de la fréquence et de la température
  - Alimentation Forward en demi-pont asymétrique fonctionnant à plus de 150°C

### 4.2. Matériaux nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe

**Alliages classiques :** Les alliages dits FINEMET<sup>®</sup>  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{22.5-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  possèdent des performances magnétiques ( $J_{sat} = 1,25$  T) intéressantes pour des applications dans le domaine des hautes fréquences, en raison de leur extrême douceur magnétique et de leur résistivité relativement élevée pour des métaux ( $\rho \approx 130 \mu\Omega.\text{cm}$ ). Cette famille d'alliage a été découverte par

#### 4. Synthèse des activités de recherche

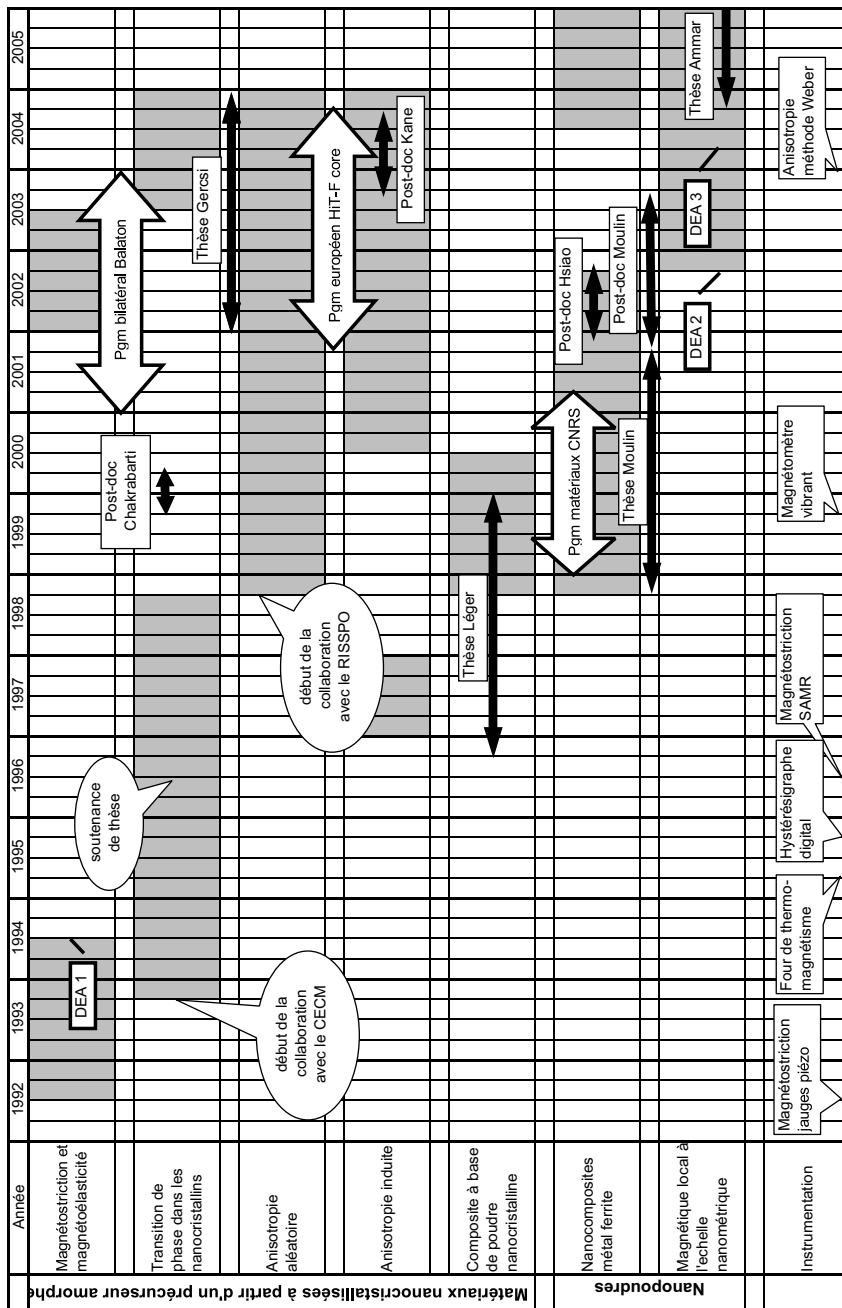


Figure 4.1: Tableau chronologique des activités de recherche

## 4.2. Matériaux nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe

l'équipe de Y. Yoshizawa en 1988, des laboratoires Hitachi Metals. La teneur en Si est entre 13.5 et 16.5 % et dépend des fabricants :  $x=9\%$ , pour Hitachi Metals,  $x=7\%$ , pour Imphy Alloys,  $x=6\%$ , pour Vacuumschmelze. Les alliages NANOPERM<sup>TM</sup>  $\text{Fe}_{93-x-y}\text{R}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$  ( $J_{sat} = 1,5 - 1,7 \text{ T}$ ), découvert par K. Suzuki de Alps Electric en collaboration avec l'Université de Tohoku, sont plutôt destinés au domaine des basses fréquences et n'ont pas eu de réels débouchés commerciaux. R est un métal réfractaire, en général du Zr, parfois partiellement ou complètement substitué par Nb ou Hf. Ces alliages sont structuralement et magnétiquement biphasés puisqu'ils sont composés de nanograins ferromagnétiques individuellement durs, FeSi ou Fe, dispersés de manière homogène dans une matrice amorphe résiduelle ferromagnétique douce. Ces matériaux sont opérationnels sur le plan industriel, mais ils restent des systèmes très intéressants sur le plan fondamental car ils ont des propriétés particulières liées à leur caractère biphasé et nanostructuré et parce qu'ils présentent une microstructure régulière qui se prête bien à la modélisation. Peu étudiés en France, ils ont fait l'objet de nombreux travaux au niveau international, portant notamment sur les mécanismes thermodynamiques liés à la nanocristallisation et la relation entre propriétés structurales et fonctionnelles. Les propriétés magnétiques très douces de ces matériaux sont expliquées par le modèle de l'anisotropie aléatoire : si les grains sont plus petits que l'épaisseur de paroi, l'anisotropie effective est réduite par la racine carrée du nombre de cristaux compris dans le volume d'échange. Les théories actuelles ne mettent pas suffisamment en évidence le rôle de la phase résiduelle amorphe dans la transmission d'échange, alors que c'est elle qui évite des champs démagnétisants internes qui détruiraient l'échange entre grains.

Les matériaux magnétiques nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe ont fait l'objet d'études dans notre laboratoire dès 1992 en collaboration avec l'équipe de Jean Bigot du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (Vitry/Seine). Deux mémoires d'ingénieur CNAM, dirigés par J-F. Rialland, ont été soutenus sur ce sujet, en 1992 et 93, dans le but d'optimiser les traitements thermiques vis à vis des propriétés magnétiques [Mil93, Tir94] et [AR1]. Ma thèse a débuté en 1993, sous la direction de R. Barrué, avec pour objectif d'étudier le phénomène de découplage au dessus de la température de Curie de la phase amorphe. Ces travaux ont permis de mettre en évidence les différents changements de phase thermiquement induits dans ce type de matériaux. Nous avons montré le passage d'une phase où les nanograins interagissent par couplage d'échange à un progressif découplage à l'approche de la température de Curie de la phase amorphe, puis à une phase superparamagnétique bloquée et enfin relaxée aux températures plus élevées. Nous avons également montré que la cristallisation se produit totalement dans une phase superparamagnétique et que le blocage intervient dès que la fraction volumique de cristaux est notable [AR2]. En outre, une première approche de la modélisation de la courbe de thermo-aimantation par la théorie du champ moyen avait été proposée. En ce qui concerne le FINEMET, ces travaux ont trouvé leur conclusion entre 1998 et 2000 [AR4], [AR5] et [AR13]. Dans la période, nous nous sommes intéressés à divers aspects du modèle de l'anisotropie aléatoire [AR6, 10, 12] et aux propriétés intrinsèques des alliages de fer riches en silicium (15 à 33%at.) qui correspondent à la composition des nanograins du FINEMET [AR8, 9, 14].

**Alliages haute température :** Dans le cadre du projet européen "HiT-Fcore", nous avons étudié des matériaux pour fonctionner à haute température et haute fréquence (plus de 250°C et 500 kHz respectivement). En particulier, les applications visées sont dans le domaine de l'aéronautique et des véhicules électriques où les contraintes de fonctionnement sont sévères. Les matériaux magnétiques nanocristallins de type FINEMET répondent partiellement à ces objectifs, mais pas en ce qui concerne les propriétés à très haute température. En revanche, les matériaux magnétiques nanocristallins de type HITPERM,  $\text{FeCoZrBCu}$ , inventés par M. McHenry de

#### 4. Synthèse des activités de recherche

l'université de Canergie Mellon (groupe MURI « high temperature magnetic materials) semblent mieux prédisposés pour les applications à très haute température notamment dans le domaine de l'aéronautique. En particulier, ces matériaux sont destinés aux futurs alternateurs intégrés dans les réacteurs des avions de nouvelle génération et aux alimentations à découpage à haute densité de puissance (MAE, More Electric Aircraft). Ces matériaux ont des pertes nettement plus élevées que celles des matériaux d'architecture similaire (FINEMET, NANOPERM) mais peuvent travailler au delà de 1,7 T et jusqu'à 600°C. Nous avons principalement étudié des alliages de type  $(Fe_{100-x}Co_x)_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$  avec  $10 < x < 20\%$ . Aux températures usuelles, ces alliages ont des propriétés moins intéressantes que les nanocristallins classiques, mais dès que l'on dépasse 200°C, la tendance s'inverse lorsque la composition et le traitement thermique sont correctement choisis (par exemple  $x=30$  recuit à 600°C) [AR24, 26]. Il est possible de minimiser les pertes de ces alliages par un recuit sous champ transverse, qui induit une anisotropie transversale. Les compositions les plus riches en cobalt présentent un champ coercitif plus élevé, mais si le champ appliqué est suffisant, il est possible d'induire une anisotropie beaucoup plus forte que pour les autres alliages, ce qui permet alors de stocker de l'énergie magnétique dans le matériau [OC2]. Parallèlement, les études sur les couplages magnétiques à haute température par des mesures thermo-magnétiques, pendant et après le recuit, sur des alliages à base Fe-Co, ont permis d'aboutir à la conclusion que les très fortes interactions dipolaires pouvaient induire une délocalisation de l'anisotropie (via un processus de marche aléatoire), tout comme les interactions d'échange [OR3]. Cette hypothèse reste controversée, mais nos plus récentes mesures réalisées in-situ pendant la cristallisation, qui ne peuvent s'expliquer dans le cadre de la théorie standard de l'anisotropie aléatoire, corroborent cette analyse.

Le potentiel des alliages nanocristallins à base de Fe-Co pour les applications en électronique de puissance haute température a été démontré, mais pour le moment les débouchés restent incertains. Si l'industrie aéronautique s'oriente dans cette direction (i.e. température locale du composant magnétique  $>200^\circ\text{C}$ ), il faudra démontrer que la stabilité structurale est suffisante compte tenu des contraintes.

### 4.3. Nanopoudres

**Nanocomposites :** L'augmentation continue des fréquences de fonctionnement en électronique de puissance, associée à la réduction du volume des éléments inductifs implique l'élaboration de matériaux nouveaux à faibles pertes travaillant à hautes fréquences. Les rubans nanocristallins et les ferrites ont montré leurs limites, les uns par leur mise en forme difficile et inadaptée à l'intégration, les autres par leur faible induction à saturation. Dans le cadre d'un appel d'offre CNRS, des travaux ont été entrepris dans le pôle de compétence 'Matériaux magnétiques' sur les matériaux doux nanostructurés, en collaboration avec des laboratoires de chimie, métallurgie, magnétisme et physique du solide. La possibilité nouvelle d'élaborer des structures constituées de grains nanométriques intéresse, en effet, le monde scientifique aussi bien que les industriels, grâce aux propriétés très particulières que ces structures induisent. Dans le domaine du magnétisme, l'échelle nanométrique met en jeu des phénomènes à l'origine de propriétés particulièrement douces. L'objectif de ce travail consiste à élaborer et caractériser des matériaux constitués de ferrite et de poudres métalliques nanométriques produites au CECM de Vitry (Fe et FeNi). La structure, basée sur la dispersion de particules métalliques dans une matrice constituée d'un matériau résistif, profite de la résistivité du ferrite pour des applications à haute fréquence, de la forte induction à saturation du fer ou du FeNi, et de l'échelle nanométrique des poudres.

Dans une première approche, un ferrite de MnZn a constitué la matrice des composites. Ce choix se justifiait dans la faible valeur de l'anisotropie de ce type de ferrite spinelle. La visualisation des composites par Microscopie Electronique à Balayage a montré que les particules métalliques sont bien dispersées [CN 3, CN 4]. Si les mesures magnétiques ont révélé une augmentation de l'induction à saturation du matériau grâce au métal, les propriétés douces ne sont pas obtenues, particulièrement avec le fer. En effet, plusieurs méthodes expérimentales (spectrométrie Mössbauer, mesures d'aimantations à saturation ou d'aimantation en température) ont montré qu'une réaction d'oxydoréduction a lieu entre les particules de fer et le ferrite, lors du frittage. Cette réaction dégrade l'aimantation à saturation et est préjudiciable aux propriétés douces du matériau. Des investigations ultérieures, sur le composite contenant du permalloy, ont montré que cette réaction d'oxydoréduction est absente entre le ferrite et le FeNi. Le composite obtenu possède alors de bien meilleures propriétés magnétiques. Le ferrite a également été étudié seul (sans métal), mais dans les mêmes conditions d'élaboration que les composites. Cette étude a permis de démontrer que le joint de grains amagnétique est relativement important dans le ferrite ( $\sim 2.5$  nm), particularité que l'on attribue au mode d'élaboration par broyage [AR 16], [AR 21]. La porosité résiduelle dans le ferrite représente le principal verrou technologique à débloquent. Pour densifier le ferrite en conservant la taille nanométrique des particules métalliques, l'utilisation d'un ferrite à basse température de frittage (ferrite de NiZnCu) est indispensable. Dans un premier temps, un ferrite NiZnCu a été broyé de manière à obtenir des poudres de grande surface spécifique. Ce travail a été effectué en collaboration avec Richard Lebourgeois, responsable des activités ferrite chez Thales R&T. La température de frittage des ferrites de NiZnCu est d'environ  $900^\circ\text{C}$  pour des poudres de taille classique. On peut donc espérer, en réduisant la granulométrie, diminuer encore cette température. Cette méthode a l'avantage d'être aisée à réaliser, puisque le ferrite NiZnCu est d'ores et déjà disponible. Il faudra cependant probablement s'orienter vers des poudres synthétisées par chimie douce, qui, en plus d'avoir une grande surface spécifique, sont exemptes de contraintes et de pollution de broyage.

Ce type d'architecture de matériau devrait permettre d'obtenir des propriétés fonctionnelles jamais atteintes jusqu'ici, mais les difficultés sont nombreuses. Outre le verrou technologique de la densification, il reste de grandes inconnues sur le plan de la physique. En particulier, il est impossible de dire aujourd'hui quels types de couplages pourraient exister entre nanograins métalliques au travers d'une phase magnétique isolante et quelles en pourraient être les conséquences sur les propriétés. Si le couplage dipolaire à cette échelle pouvait avoir un effet similaire à l'échange, comme nous l'avons proposé pour les amorphes nanocristallisés, ces matériaux pourraient avoir les propriétés de douceur espérées. Ces matériaux seraient parfaitement adaptés à l'intégration des composants passifs dans les dispositifs d'électronique de puissance.

**Nanomagnétisme à l'échelle locale** Nous l'avons vu par exemple pour l'anisotropie aléatoire, les propriétés locales déterminent les propriétés macroscopiques, même s'il est souvent difficile de relier les deux. Mais il n'est pas certain, a priori, que tous les concepts physiques, élaborés pour des matériaux massifs, soient valides à cette échelle. Il est donc important de vérifier si les constantes physiques ont la même valeur pour des nanoparticules que pour des macrocristaux. Dans ce but, nous avons étudié la structure magnétique de nanopoudres de Fe-Ni de diverses compositions en fonction de leur taille. L'étude directe par holographie électronique dans un microscope à transmission, a été menée chez nos collaborateurs du département de métallurgie de Cambridge. Les hologrammes montrent des structures magnétiques uniformes, ou en vortex, dans les gammes de taille attendues. Le vortex est composé d'une partie extérieure dans laquelle les spins tournent autour d'un axe pour minimiser l'énergie démagnétisante et d'une partie, vers le centre de cet



#### 4. Synthèse des activités de recherche

axe, où l'aimantation tourne graduellement vers l'axe. Cela crée des pôles magnétiques, mais minimise l'énergie d'échange dans cette zone, nommée cœur de vortex [AR22]. La résolution spatiale (1 nm) des hologrammes, permet une interprétation assez fine de la structure du cœur. Cette structure est compatible avec un profil de paroi de Bloch. Ces mesures ont été comparées avec des simulations micromagnétiques. Les simulations s'accordent assez bien avec les mesures, même si, dans l'expérience, il existe un effet des interactions dipolaires entre particules.

Afin de définir expérimentalement la taille critique de transition monodomaine-vortex, nous allons reproduire les mesures par holographie sur des échantillons de particules suffisamment dispersées pour éviter les interactions dipolaires. Afin de faire varier les différents paramètres indépendamment (les deux principales longueurs de corrélation  $\ell_{ex} = \sqrt{2\mu_0 A / J_S^2}$  et  $\ell_K = \sqrt{A / K_1}$ ), nos collègues du CECM fabriqueront des poudres de composition ad-hoc (alliages binaires de Fe, Co, Ni).

## 5. Publications

### 5.1. Ouvrages collectifs

- [OC1] F. Mazaleyrat, R. Barrué, Soft magnetic amorphous and nanocrystalline materials, in *Handbook of advance electronic and photonic materials* Vol.6, Chap.3, H.S. Nalwa ed., Academic press, New York, 2000, pp. 59-102.
- [OC\_] F. Mazaleyrat, Les matériaux magnétiques, in *Grands repères culturels Chimie*, J.L. Vignes ed., parution prévue chez Hachette en 2002, puis reportée sine die.
- [OC2] F. Mazaleyrat, Zs. GerCSI, L. K. Varga, Particularities of Co-substituted Finemet alloys : Induced anisotropy and magnetic properties at elevated temperature, in *Properties and applications of nanocrystalline alloys from amorphous precursors*, NATO Science Series II, B. Idzikowski, P. Svec, M. Miglierini eds., Springer, 2005, 10 pp.
- [OC3] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, Magnetic decoupling in soft magnetic nanocrystalline alloys, in *Properties and applications of nanocrystalline alloys from amorphous precursors*, NATO Science Series II, B. Idzikowski, P. Svec, M. Miglierini eds., Springer, 2005, 2004, 8 pp.

### 5.2. Articles en revues internationales avec comité de lecture

- [AR1] F. Mazaleyrat, B. Tirollois, P. Lepeut, J.F. Rialland, Optimum and rapid annealing of nanocrystalline ferromagnets - Correlation between magnetic, mechanic and thermal analysis, *Journal de Physique III France* **6** (1996) 217-224.
- [AR2] F. Mazaleyrat, J.C. Faugières, J.F. Rialland, Thermomagnetic study of Finemet type nanocrystalline alloy by in-situ hysteresis measurements, *letter to the editor*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159** (1996) L33-L38.
- [AR3] F. Alves, P. Houé, M. Lécivain, F. Mazaleyrat, New design of SAMR device : Evaluation of saturation magnetostriction in wide thin ribbons, *Journal of Applied Physics* **81** (1997) 4322-4324.
- [AR4] F. Mazaleyrat, J.C. Faugières, J.F. Rialland, An approach of the thermal dependence of saturation magnetization in two-phase nanocrystalline materials, *Material Science Forum* **269-272** (1998) 559-575.
- [AR5] F. Mazaleyrat, J.F. Rialland, High temperature behaviour of stress annealed nanocrystalline , *J. Phys. IV Proceedings* **8** (1998) 159-162.
- [AR6] L.K. Varga, L. Novak, F. Mazaleyrat, Effective anisotropy and internal demagnetization investigations in soft magnetic nanocrystalline alloys, *J. Magn. Magn. Mat.* **210** (2000) 25-30.

## 5. Publications

- [AR7] F. Mazaleyrat, L.K. Varga, Ferromagnetic nanocomposites, *J. Magn. Magn. Mat.* **215-216** (2000) 253-259.
- [AR8] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J.Kovac, A. Kakay, Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe(100-x)Six ( $15 < x < 34$ ) alloys, *J. Magn. Magn. Mat.* **215-216** (2000) 121-123.
- [AR9] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac, A. Kakay, Magnetic properties of rapidly quenched Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $15 < x < 33$ ) alloys, *Material Science and Engineering A* **304-306** (2001) 946-949
- [AR10] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, Gy. Kovacs and A. Kakay, The role of the residual amorphous matrix in determining the temperature dependence of soft magnetic and properties of nc alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1550-1552
- [AR11] F. Costa, E. Labouré, P. Poulichet, F. Mazaleyrat, Current probes in Power Electronics, a review, *Eur. Power Elec. J.* **11** (2001) 7-18.
- [AR12] L. K. Varga, V. Franco, A. Kákay, Gy. Kovács, F. Mazaleyrat, The role of internal and external demagnetizing effects in nanocrystalline alloys, *IEEE Trans. Magn.* **37** (2001) 2229-2231.
- [AR13] F. Mazaleyrat, L.K. Varga, Magnetic transitions in two-phase nanocrystalline materials, *IEEE Trans. Magn.* **37** (2001) 2232-2235.
- [AR14] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac, J.M. Grenèche, Structural and magnetic properties of rapidly quenched Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $15 < x < 33$ ) alloys prepared by rapid quenching technique, *J. Phys. : Cond. Matter* **14** (2002) 1985-2000.
- [AR15] F. Alves, B. Ahamada, R. Barrué, A. Benchabi, J-C. Faugières, F. Mazaleyrat, J. Moulin, F. Costa, E. Labouré, P. Poulichet, Applications des matériaux magnétiques nanostructurés en génie électrique, *Rev. Int. Génie Elec* **5** (2001) 285-298.
- [AR16] F. Mazaleyrat, V. Léger, R. Lebourgeois, Permeability of soft magnetic composites elaborated from flakes of nanocrystalline ribbons, *IEEE Trans. Magn.* **38** (2002) 3132-3134.
- [AR17] J. Moulin, Y. Champion, L.K. Varga, F. Mazaleyrat, Magnetic properties of nanocomposites containing FeNi or Fe dispersed in a ferrite matrix, *IEEE Trans. Magn.* **38** (2002) 3015-3117.
- [AR18] J. Moulin, Y. Champion, J.M. Grenèche, F. Mazaleyrat, Magnetic properties of MnZn ferrite with ultra fine grain structure, *J. Magn. Magn. Mater.* **254-255**, (2002) 538-540.
- [AR19] P.K. Chakrabarti, F. Mazaleyrat, L.K. Varga, Soft magnetic properties of rapidly quenched pig iron based alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* **254-255**, (2002) 447-449.
- [AR20] L.K. Varga, Sz. Gercsi, Gy. Kovacs, A. Kakay, F. Mazaleyrat, Stress-induced magnetic anisotropy in nanocrystalline alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* **254-255**, (2002)
- [AR21] J. Moulin, F. Mazaleyrat, Y. Champion, P. Langlois, J.M. Grenèche, D. Michel, R. Barrué, Structure related magnetic properties of MnZn ferrite with ultra fine grain structure, *Eur. Phys. J. AP* **23** (2003) 49-54.
- [AR22] M. J. Hÿtch, R. E. Dunin-Borowski, M. R. Sheinfein, J. Moulin, C. Duhamel, F. Mazaleyrat, Y. Champion, Vortex flux channeling in magnetic nanoparticle chains, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 257207.

- [AR23] F. Mazaleyrat, Zs. GerCSI, L. K. Varga, A novel method determining longitudinally induced magnetic anisotropy in amorphous and nanocrystalline soft materials, *J. Magn. Magn. Mat.* **280** (2004) 391-394.
- [AR24] R. Kolano, A. Kolano-Buriana, J. Szynowski, L. Varga, F. Mazaleyrat, T. Kulik, N. Wojcik, L. Winczura, L. Kubica, Dependence of magnetic properties of the FeCo-CuNbSiB nanocrystalline alloys on magnetic field frequency and temperature, *Mat. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 1072-77
- [AR25] Zs. GerCSI, F. Mazaleyrat, S. N. Kane, L. K. Varga, Magnetic and structural study of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$  bulk amorphous alloys, *Mat. Sci. Eng. A* **375-377** (2004) 1048-52
- [AR26] F. Mazaleyrat, Zs. GerCSI, J. Ferenc, T. Kulik, L. K. Varga, Magnetic properties at elevated temperatures of Co substituted Finemet alloys, *Mat. Sc. Eng. A* **375-377** (2004) 1110-15
- [AR27] L.K. Varga, Gy. Kovacs, A. Kakay, F. Mazaleyrat, Sz. GerCSI, J. Ferenc, E. Fazakas, T. Kulik, C. Conde, Microstructure and magnetic properties of  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_8\text{P}_2$  high temperature nanocrystalline alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 1506-07
- [AR28] Zs. GerCSI, S. N. Kane, J-M. Grenèche, L. K. Varga, F. Mazaleyrat, Study of structural and magnetic properties of FeCoSiBNbCu alloys, *Physica Status Solidi (c)* **12** (2004) 3603-3607
- [AR29] J. Moulin, F. Mazaleyrat, Hysteresis cycles of soft nanoparticles, influence of size, shape and material; *J. Magn. Magn. Mater. J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** (2005) 540-543.
- [AR30] S.N. Kanea, N.S. Mitrovic, A. Gupta, S. Roth, F. Mazaleyrat, J. Eckert, Influence of Nb addition on structural and magnetic properties of FeNbAlGaPCB metallic glasses, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** (2005) 1461-64.
- [AR31] F. Mazaleyrat, J. Moulin, R. E. Dunin-Borowski, M. J. Hÿtch, Y. Champion, An analytical approach for the vortex core size calculation in ideally soft magnetic nanospheres,
- [AR32] S. N. Kane, Zs. GerCSI, F. Mazaleyrat, Structural and magnetic investigations of Joule heated nanocrystalline FeCoB alloys, soumis à *J. Appl. Phys.*
- [AR33] S. N. Kane, A. Gupta, Zs. GerCSI, F. Mazaleyrat, L. K. Varga, Mössbauer and magnetic studies of FeCoNbB alloys with wide supercooled region, soumis à *J. Non Cryst. Solids*
- [AR34] Z. GerCSI, S. N. Kane, F. Mazaleyrat, L.K. Varga, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, F. Celegato, Influence of composition and thermal treatments on structural, magnetic and magnetotransport properties of FeCoSiNbBCu alloys, soumis à *J. Magn. Magn. Mat.*
- [AR35] S. N. Kane, F. Mazaleyrat, Zs. GerCSI, D. Rodionov, B. Bernhardt, G. Kingrlhöfer, Depth selective surface analysis of nanocrystalline CoFeNbB alloys using MIMOS, soumis à *J. Phys. : Cond. Mater*

## 5. Publications

### 5.3. Conférences invitées

- [IN1] F. Mazaleyrat, L.K. Varga, Soft Magnetic Materials 14 Budapest, Hongrie (1999) Cf. [R8].
- [IN2] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, Nanocrystalline soft magnets, NATO Workshop on advanced materials, Marathon, Grèce (2000).
- [IN3] F. Mazaleyrat, « Utilisation des matériaux magnétiques en électronique de puissance », conférence invitée au Club CRIN Electronique de Puissance, CNAM, Paris (2000).
- [IN4] L. K. Varga, F. Mazaleyrat, Magnetic decoupling in soft magnetic nanocrystalline alloys, Nanostructured Advanced Magnetic Materials, Irsee, Allemagne, 9-13 juin 2002
- [IN5] F. Mazaleyrat, Zs. Gercsi, L. K. Varga, NATO Advance Research Workshop Prosize, 16 juin 2003, Budmerice, Slovaquie [OR3]

### 5.4. Communications dans des congrès internationaux

- [CI1] F. Mazaleyrat, F. Costa, A survey of nanocrystalline applications in power electronics, proc. EPE'97 (1997) 2.032-2.037.
- [CI2] Com. Poster, « Magnetism and Magnetic Materials » M.M.M. 41, Atlanta (1996) Cf. [AR3].
- [CI3] Com. Poster, « International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials » ISMANAM'97, Barcelone (1997) Cf. [AR4].
- [CI4] Com. Poster, « Soft Magnetic Materials » SMM 13, Grenoble (1997) Cf. [AR5].
- [CI5] Com. Poster, « Rapidly Quenched Materials » RQ 10, Bangalore, India (1999) Cf. [AR9].
- [CI6] Com. + Poster, SMM 14 Budapest, Hongrie (1999) Cf. [AR7].
- [CI8] Com. Poster, ICM2000, Recife, Brésil (2000) Cf [AR10]
- [CI9] Com. Orale + Poster, 8th Joint MMM-Intermag Conference, San Antonio, Texas (2001) Cf. [AR13, AR14]
- [CI11] Com. Orale + 3 posters, SMM15, Bilbao (2001), Cf [AR15-18]
- [CI15] Com. orale +1 poster, Intermag 2002, Amsterdam, cf. [AR16-17]
- [CI14] Com. Orale + 2 posters, RQ11, Oxford (2002), Cf. [AR22-24]
- [CI15] Com. poster, ICM 2003, Rome
- [CI16] Com. poster, SMM16, Dusseldorf (2003)
- [CI17] Seeheim Conference on Magnetism, Seeheim, Allemagne, juin 2004  
Cf. [AR28] et  
F. Mazaleyrat, J. Moulin, R. E. Dunin-Borowski, M. J. Hytch, Y. Champion, Effective exchange length measurements in soft magnetic nanoparticles,
- [CI18] Joint European Magnetism 2, Dresde, Allemagne, Sept. 2004; publication dans J. Magn. Magn. Mat.  
Cf. [AR29] et

## 5.5. Communications dans des congrès nationaux

- S. N. Kane, N. S. Mitrovic, A. Gupta, S. Roth, F. Mazaleyrat, J. Eckert, Influence of Nb addition on structural and magnetic properties of FeNbAlGaPCB metallic glasses ;
- S. N. Kane, F. Mazaleyrat, Zs. Gercsi, L. K. Varga, Temperature-time evolution of magnetic properties of FeCoNbB(Cu) alloys ;
- [CI19] Liquid and Amorphous Metals (LAM12), Metz, juillet 2004. Publication dans journal of Non Crystalline Solids
- S. N. Kane, Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, D. Rodionov, B. Bernhardt, G. Kingrlhöfer, Surface analysis of FeCoNbCuB metallic glasses using miniaturised Mössbauer spectrometer 'MIMOS' ;
- S. N. Kane, Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, L. K. Varga, A. Gupta, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, F. Celegato, Influence of annealing on high frequency magnetotransport properties of melt-spun FeCoNbB alloys
- [CI24] S. N. Kane, F. Alves, Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, S. Gupte, H. Chiriac, M. Vazquez, Study of magneto-impedance effect in CoFeSiB glass covered microwires, EMSA, Cardiff, Royaume Uni, 2004. Publication dans Sensors and Actuators
- [CI25] F. Alves, F. Simon, S. N. Kane, F. Mazaleyrat, T. Waekerlé, T. Save, A. Gupta, T. Narayanan, Influence of stress annealing on magnetic and structural properties of nanocrystalline FeCuNbSiB alloy, Workshop on Nanomagnetism, Cuba, nov. 2004

## 5.5. Communications dans des congrès nationaux

- [CN1] F. Costa, N. Jacques, E. Labouré, F. Mazaleyrat, S. Delbosc, A. Lacarnoy, Optimisation du volume et de l'efficacité des filtres RFI dans une alimentation à découpage, Proc. EPE'98, Belfort, pp. 219-228.
- [CN2] Com. orale, MGE 2000, Lille (2000), cf. [AR15]
- [CN3] J. Moulin, F. Mazaleyrat, Y. Champion, J.M. Grenèche, R. Barrué, Nanocomposites fer-ferrite et permalloy-ferrite : propriétés magnétiques et structurales, Matériaux 2002, Tours (oct 2002)
- [CN4] Y. Champion, E. Chassaing, J. Zhang, J. Moulin, F. Mazaleyrat, Préparation de nanocomposites par mélange de nanopoudres, Matériaux 2002, Tours (oct 2002)

## 5.6. Rapport à diffusion interne

- [I1] Participation à la réalisation du cahier de synthèse C.N.R.S. "Matériaux Magnétiques Doux" coordonné par D. Givord, pour la partie concernant les nanocristallins (1996).
- [I2] J. Moulin, F. Mazaleyrat, R. Barrué, Rapport sur le projet de recherche n° 154 (thème 11a) du Programme matériaux du CNRS, Journées du programme matériaux, Bordeaux, 13-15/12/2000, Actes du colloque d'étape p. 39.
- [I3-8] F. Mazaleyrat et al., Rapports du contrat européen "HiT-Fcore" (2 *Management Reports*, 2 *Progress Reports*, 1 *Mid-Term Report*, 1 *Final Report*, 2002-2004.
- [I9] F. Mazaleyrat et al., *Technological Implementation Plan* du contrat européen "HiT-Fcore", 2004.

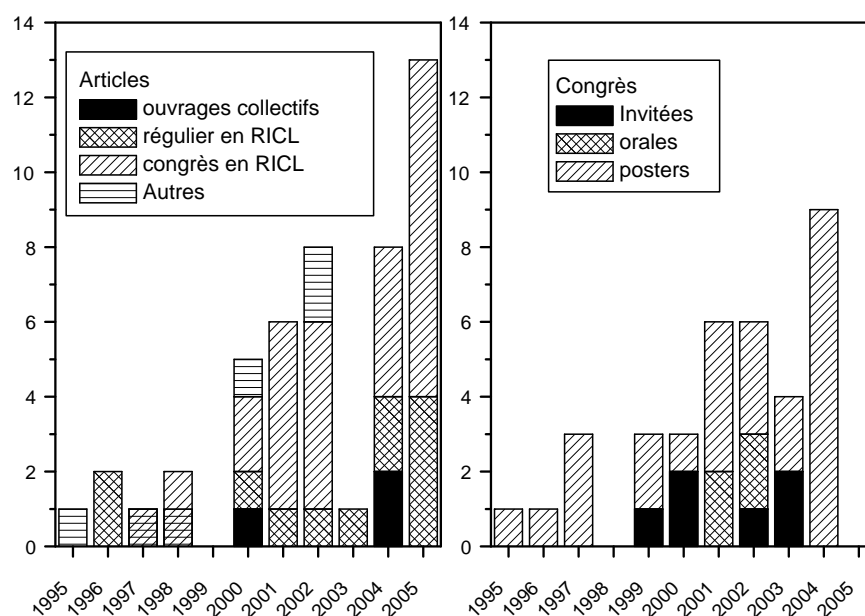
## 5. Publications

### 5.7. Diffusion de connaissances

- [DC1] F. Costa, E. Labouré, F. Mazaleyrat, La mesure de courant en électrotechnique, Revue 3EI 13 (juin 1998).
- [DC2] F. Mazaleyrat, « Les matériaux magnétiques : Les matériaux nouveaux », séminaire de formation de SUPÉLEC, Imprimerie Supélec oct. 98, 28 p.

### 5.8. Mémoires

- [DE] Contribution à l'étude locale de la magnétostriction, Mémoire de DEA, Université P. et M. Curie (1993).
- [TH] Contribution à l'étude de rubans ferromagnétiques nanocristallins, Thèse de docteur en sciences de l'Université P. et M. Curie, spécialité Génie Électrique (1996).



Revue	Facteur d'impact	Articles publiés ou acceptés	Impact par revue
Physical Review Letters	7,00	1	7
Journal of Applied Physics	2,20	1	2,2
Journal of Physics Condensed Matter	1,70	1	1,7
Journal of Magnetism and Magnetic Materials	1,20	10	12
Material Science Forum	1,00	1	1
Materials Science and Engineering A	1,00	4	4
IEEE Transactions on Magnetism	1,00	4	4
Journal de Physique III	0,7	1	0,7
European Physical Journal Applied Physics	0,7	1	0,7
Journal de Physique IV	0,3	1	0,3
<b>Total</b>		<b>25</b>	<b>33,6</b>

Figure 5.1: Répartition des publications depuis 1995 (les valeurs pour 2005 correspondent aux articles soumis, dont une partie acceptée) et impact de publication d'après les facteurs d'impact 2003 calculés par l'ISI (Institute for Scientific Information).



## 5. *Publications*

## 6. Activités d'enseignement

### 6.1. Détails des cours

#### 6.1.1. Université de Paris Sud, Orsay

**1993-1996** Moniteur de l'enseignement supérieur, 164 h équivalent TD

**Département** : Physique.

**Matière** : Electronique

**Niveau** : deuxième année de DEUG SSM

**Répartition** : 42 h de TD, 42 h de TP par an

Travaux Dirigés et Travaux Pratiques d'électronique. Les séances de 4 h se divisaient en deux parties. Une partie Travaux Dirigés, faisant complément à la séance de cours/TD qui la précède et prépare à la manipulation qui suit. Les étudiants sont d'abord initiés à la mesure des grandeurs électriques puis amenés à mettre en pratique leurs acquis théoriques tout en prenant conscience des limites de validité des hypothèses de calcul.

Contenu : Circuits électriques en régimes continu et sinusoïdal, filtrage passif, amplificateur opérationnel, circuits utilisant l'amplificateur opérationnel en régime linéaire ou non, calcul analogique, filtrage actif.

#### 6.1.2. Conservatoire National des Arts et Métiers

**1996-1997** : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherches 196 h équivalent ED

**Département** : Physique-Electronique.

**Matière** : Electrotechnique

**Répartition** : 90 h de TD et 106 h de TP

**Niveau** : cycle probatoire du cursus d'ingénieur CNAM (deuxième cycle), formation d'ingénieurs par apprentissage et par alternance ESCPI.

**Exercices Dirigés d'Electricité Appliquée (2×30 h de TD), hors temps ouvrable.**

Ce cours a pour but d'initier les auditeurs au calcul des régimes triphasés déséquilibrés des transformateurs à l'aide des composantes symétriques

Contenu : Rappel sur les circuits monophasés et triphasés équilibrés, composantes symétriques, méthode des défauts série et parallèle, transformateur monophasé, transformateur triphasé et couplages, transformateur triphasé en régime déséquilibré.

## 6. Activités d'enseignement

### **Exercices Dirigés de Machines Electriques (30 h de TD), hors temps ouvrable.**

Ce cours concerne l'étude des convertisseurs électromécaniques tournants.

Contenu : Rappels d'électricité, de mécanique et de magnétisme; machine à courant continu en régimes établi et transitoire; machine asynchrone, schéma équivalent et diagramme du cercle; machine asynchrone à vitesse variable.

### **Travaux Pratiques d'Électrotechnique (36 h), premier cycle d'ingénieurs apprentis de l'École Supérieure de Conception et Production Industrielle (CNAM-CFA-Ingénieur 2000)**

Ces travaux pratiques concernent des apprentis ingénieurs des filières Electronique-Informatique et Mécanique, pour lesquels ils constituent une initiation aux manipulations sur les machines tournantes.

Contenu : Machine à courant continu et machine asynchrone, relevé des caractéristiques, fonctionnement en vitesse variable.

### **Travaux Pratiques d'Électrotechnique (64 h), troisième année d'ingénieurs apprentis de l'ESCI**

Ces travaux pratiques concernent des apprentis ingénieurs de la filière Electrotechnique et constitue leur première serie de travaux pratiques d'électrotechnique.

Contenu : Mesure de puissances en triphasé, transformateur monophasé, transistor de puissance en commutation, gradateur monophasé, redressement triphasé commandé, hacheurs, rendement de la machine à courant continu.

**1997-1998** : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherches 192 h équivalent ED

**Département** : Physique-Electronique.

**Matière** : Electrotechnique

**Répartition** : 90 h d'ED et 102 h de TP

**Niveau** : Premier et deuxième cycle (A et B) du cursus d'ingénieur CNAM, formation d'ingénieurs par apprentissage et par alternance ESCPI.

\* Exercices Dirigés d'Electricité Appliquée (2×30 h de TD), hors temps ouvrable.

\* Exercices Dirigés de Machines Electriques (30 h de TD), hors temps ouvrable.

Voir ci-dessus

\* Travaux Pratiques d'électrotechnique (50 h équivalent ED), cycles A et B, hors temps ouvrable.

Machine à courant continu, asynchrone et synchrone, relevé des caractéristiques, fonctionnement en vitesse variable, gradateur monophasé, redressement triphasé commandé, hacheurs, rendement de la machine à courant continu, alimentations à découpage.

\* Travaux Pratiques d'Électrotechnique (52 h ED), quatrième année d'ingénieurs apprentis.

Machines à courant continu, asynchrone et synchrone, relevé des caractéristiques, fonctionnement en vitesse variable

### 6.1.3. Institut Universitaire de Formation des Maîtres de l'académie de Créteil, Saint Denis

**1998-2001** : Maître de conférences

**Département** : Génie Electrique

**Filière** : Electrotechnique et Energie

**Matière** : Electrotechnique

**Niveau** : Préparation au CAPET (niveau Bac+4)

#### **Cours de mécanique et énergie (30 h)**

Conduction des métaux et effet de la température. Electrostatique et milieux diélectriques, condensateur. Magnétostatique du vide, inductance. Magnétisme de la matière condensée, origine du magnétisme, distinction doux dur. Matériaux doux, classification et propriétés, pertes électromagnétiques. Circuit magnétique avec aimant, matériaux durs, classification et propriétés.

Force et énergie mécanique, énergie cinétique, principe de la dynamique. Dynamique du solide, calcul du moment d'inertie. Transformation du mouvement, réducteurs. Pertes mécaniques, équation cinématique.

Energie thermique, capacité calorifique et conduction thermique. Echange thermique par conduction, convection et rayonnement.

Définition de la pression atmosphérique, unités. Théorème de Bernoulli, pertes de charges. Calcul de circuit hydraulique et dimensionnement de pompe. Energie et puissance d'une chute d'eau.

Réseaux triphasés équilibrés. Sources déséquilibrées, composantes symétriques, décomposition en schémas direct, inverse et homopolaire. Sources non sinusoïdales, harmoniques dans les réseaux, puissance déformante. Réseau déséquilibré, méthode des défauts, cas du court circuit monophasé.

Transformateur monophasé, principe, caractérisation, grandeurs physiques dimensionnantes. Calcul de l'inductance de fuite. Transformateur triphasé, caractérisation, couplages et indices horaires. Intérêt des différents couplages vis à vis des déséquilibres.

#### **Préparation à l'écrit du CAPET et du CAPLP**

Travaux dirigés sur extraits de sujets de CAPET et de CAPLP sélectionnés en relation avec le cours de mécanique et énergie.

#### **Dossiers technologiques (40 h)**

Lecture et analyse d'un dossier technologique, étude de l'implantation, lecture de schéma de puissance, analyse de sous-systèmes technologiques, structure des machines et des convertisseurs, préparation à l'épreuve orale de technologie.

## 6. Activités d'enseignement

### 6.1.4. Université d'Evry Val d'Essone

**2001-200 ?** : Enseignant vacataire

**Département** : Chimie

**Filière** : Chimie des matériaux

**Matière** : Physique des matériaux

**Niveau** : DESS

Propriétés fonctionnelles : Théorie classique de la conduction dans les métaux, introduction à la théorie quantique, théorie du magnétisme dans la matière, magnétisme technique des matériaux doux et durs, magnétorésistance et magnétorésistance géante.

**2002-200 ?** : Enseignant vacataire

**Département** : Chimie, CNAM, ISTM

**Filière** : Matériaux Avancés et Management

**Matière** : Physique des matériaux

**Niveau** : DESS

Phénoménologie du magnétisme dans la matière, théorie du magnétisme, magnétisme technique des matériaux doux et durs, relation chime-structurepropriété, applications.

### 6.1.5. Ecole Spéciale de Mécanique et d'Electricité (Sudria)

**2000-2001** : Enseignant vacataire

**Filière** : Tronc commun

**Matière** : Electrotechnique

**Niveau** : première année d'ingénieur

#### **Cours et TD d'électrotechnque (28 + 16 h)**

Machine à courant continu, principe, constitution, compensation. Circuits magnétiques couplés, transformateur monophasé, constitution, modélisation, fonctionnement en charge. Transformateur triphasé, inductances cycliques, couplages. Champ trounant, bobinage statotrique des machines triphasées. Machine synchrone, constitution, modèle de Benechenburg. Machine asynchrone, constitution, modèle de Steinmetz.

Exercices d'application du cours

### 6.1.6. Récapitulatif

## 6.2. Documents pédagogiques

**Polycopié de cours : Propriétés fonctionnelles des matériaux**

F. Mazaleyrat, 2002-2003, 50 pp. provisoirement

Table 6.1.: Résumé des volumes horaires en HETD (\*heures différenciées)

Statut année	Moniteur			ATER		Mcf			CNRS			Mcf	Tot./mat
	93/94	94/95	95/96	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	Tot./mat
Electronique TD	42	42	42										126
Electronique TP	28	28	28										84
Distribution TD				60	60								90
Machines TD				30	30								90
Electrotech. TP				102	102	40	40					48	332
Phys. appl. C*						30	15	15	15	15	15	15	105
Distribution C*						30	15	15	15	15	15	15	105
Electrotech. TD*						40	20	20	20	10	10	10	110
Technologie TD*						92	146	146				120	504
Electrotech. C								28					28
Matériaux C										9	21	21	51
Total/an	70	70	70	192	192	232	236	226	49	49	61	194	1709
1 <sup>er</sup> cycle	*	*	*	*	*	*	*						
2 <sup>me</sup> cycle				*	*	*	*	*	*	*	*	*	
3 <sup>me</sup> cycle										*	*	*	

## 6. Activités d'enseignement

### **Polycopié d'exercices : Electricité appliquée**

F. Mazaleyrat, JF. Riolland, CNAM, 1997, 26 pp.

Problèmes d'électricité appliquée à la distribution. Triphasé équilibré, composantes symétriques, source déséquilibrée alimentant un réseau symétrique, cas où l'impédance homopolaire est différente de l'impédance directe. Méthode des défauts, source équilibrée alimentant un réseau déséquilibré. Sources non sinusoïdales, puissance portée par les harmoniques, puissance déformante. Transformateurs monophasés utilisation et dimensionnement. Transformateurs triphasés, types de couplages.

### **Polycopié d'exercices : Machines électriques**

F. Mazaleyrat, E. Sarraute, CNAM, 1997, 22 pp.

Problèmes sur les entraînements électriques à vitesse variable utilisant des machines à courant continu, des machines synchrones ou asynchrone. Il s'agit d'une série de problèmes traitant du dimensionnement d'entraînements électriques (ensemble machine-transmission-charge) dans des cas réels simplifiés. Par exemple, scooter électrique, rame de RER, TGV, monte-charge, convoyeur...

### **Polycopié de formation continue : Les matériaux nouveaux**

F. Mazaleyrat, série « Les matériaux magnétiques », Imprimerie Supélec oct. 98, 28 pp.

Stage de formation pour des ingénieurs métallurgiques

Matériaux amorphe et nanocristallins, synthèse, élaboration, propriétés structurales et fonctionnelles. Alliages Fe-Si enrichis à 6,5% massique, poudres de fer densifiées. Comparaison entre matériaux classiques et nouveaux. Classification des matériaux magnétiques doux en fonction des propriétés orientées application.

### **Dossiers de technologie**

- \* Energies renouvelables. Etude d'une centrale hydraulique, types de chute, turbines et alternateurs associés. Transformateurs haute tension et protections associés, distribution HT. Etude d'une éolienne, types d'éoliennes, système asynchrone classique et cascade hyposynchrone.
- \* Usine de recyclage. Cabine HT, comptage, structure des moteurs asynchrones, démarreurs, variateurs. Trieuse de métaux électromagnétique.
- \* Traction électrique. Traction à courant continu, synchrone, asynchrone. Organisation d'une rame de TGV, alimentation, transformation, réseau de bord.
- \* Centre d'usinage. Organisation d'une fraiseuse multi-axes. Servo-moteurs synchrone à aimants terre-rare, codeurs et automates associés. Moteur de broche à grande vitesse, technologie asynchrone à refroidissement liquide.

## **6.3. Autres activités pédagogiques**

### **6.3.1. Jurys d'examens**

- \* Jury d'oraux probatoires CNAM : environ cinq candidats par an sur la période 1996-1998.

**6.3.2. Suivi pédagogique**

Tutorat de deux apprentis de l'Ecole Supérieure de Conception et Production Industrielle (ESCPI-Ingénieurs 2000), 1996-2000.

Le tutorat consiste à suivre le cursus universitaire et la séquence industrielle d'apprentis ingénieurs de l'ESCPI. Le rôle du tuteur est de soutenir et d'aider l'apprenti s'il a des difficultés dans son cursus. En outre, le tuteur contrôle que le déroulement de la séquence industrielle et que le rôle de l'apprenti dans l'entreprise correspondent aux objectifs de la formation.



## 6. *Activités d'enseignement*

Partie II.

Activités de recherche



# 7. Approche scientifique dans les activités de recherche

## 7.1. Introduction

L'objectif des travaux présentés ci-après est d'inventer de nouveaux matériaux magnétiques fonctionnels pour des applications innovantes dans le domaine du génie électrique. L'approche scientifique développée depuis les prémices de ma thèse est basée sur la compréhension des processus d'aimantation mis en jeu à l'échelle nanométrique (comportement individuel) et à l'échelle macroscopique dans des matériaux hétérogènes nanostructurés (comportement collectif). Ce travail s'appuie sur un large partenariat interdisciplinaire depuis la chimie (élaboration des matériaux, analyse structurale) jusqu'à la physique (processus d'aimantation, interactions hyperfines, nanostructure magnétique) sans oublier l'ingénierie (mise en forme) et les industriels, sur le plan national et international. Cette démarche s'inscrit dans une logique de "bas en haut" (bottom-up en langage savant) telle qu'elle sera décrite plus loin en détails.

Cependant, une telle démarche, si elle semble philosophiquement irréprochable, n'est pas une voie facile. Outre le fait que cette activité peut sembler difficile à inscrire dans une discipline, elle présente le risque majeur de la dispersion. La société de spécialistes dans laquelle nous vivons, nous pousse à trouver une réponse à la question : quelle est votre spécialité ? Comment avouer que l'on a pour ambition d'être un non spécialiste de tout sans être considéré comme un spécialiste de rien ?

Aussi ces questions amènent-elles la nécessité d'une réflexion globale qui demande une prise de distance. Simultanément, se pose la question de ce que doit contenir une habilitation à diriger les recherches. La voie la plus évidente consiste à tenter de faire un état de l'art critique de la discipline en tentant d'y inscrire sa propre contribution scientifique, le tout en une cinquantaine de pages originales. Le problème majeur dans le cas présent est que nous avons déjà fait, en partie, un tel travail 3 ans plus tôt [OC1]. Il ne saurait donc être question d'offrir ici une nouvelle version complétée de cet ouvrage qui risquerait, en plus de laisser au lecteur un sentiment de déjà vu, d'être ennuyeuse pour l'auteur ! Il n'était pas question non plus de s'étendre sur d'hypothétiques projets sans l'assurance d'avoir les moyens de les mener à bien. En ces temps d'insécurité budgétaire, cela risquerait fort de se révéler parfaitement inutile à moyen terme et de ressembler malgré nous à un escroquerie à long terme...

Le lecteur ne devra donc pas être surpris de trouver tout autre chose qu'un exposé des travaux passés. Dans un premier temps, nous tenterons de définir les concepts scientifique qui caractérisent la science des nanomatériaux dans son ensemble. Nous ferons appel aussi bien à des théories scientifiques établies qu'à une étude étymologique aux frontières de la physique et de la sémantique voire -n'ayons pas peur des grands mots- de la sémiologie et de l'épistémologie. Dans

## 7. Approche scientifique dans les activités de recherche

un deuxième temps, nous nous livrerons à une série “d’expériences théoriques” sur le nanomagnétisme, c’est à dire que nous nous efforcerons d’introduire des concepts théoriques originaux dans la simulation des propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés. Il va de soi que dans la mesure où l’objectif n’est pas ici de valider une théorie précise des phénomènes mesurés, ces réflexions ne sont pas, en l’état, publiables dans le cadre de la politique actuelle des revues scientifiques. Le but est simplement de poser une base de réflexion pour le futur en développant des concepts originaux. Dans un troisième temps enfin, nous tenterons de faire une analyse critique des travaux menés jusqu’à aujourd’hui et d’en tirer des conclusions utiles pour l’orientation des actions futures.

### 7.2. Le rôle du génie électrique dans le domaine de la recherche sur les matériaux magnétiques.

La structuration des institutions de recherche et la diversité des cultures scientifiques et technologiques poussent naturellement à la segmentation des recherches. Aussi l’ingénieur est-il trop souvent dans l’expectative de nouveaux matériaux développés par des chimistes ignorants les potentialités technologiques de leur création. Avec la rapidité de l’évolution de la technologie, cette approche n’a plus l’efficacité requise car elle ne permet pas la création de matériaux fonctionnels pour des systèmes technologiques innovants.

La logique de recherche intégrée dans laquelle nous nous inscrivons place l’ingénieur au coeur de la recherche sur les matériaux en tant que prescripteur des propriétés recherchées, acteur dans l’élaboration, la caractérisation et l’application. Grâce à sa culture pluridisciplinaire, l’ingénieur peut être l’interlocuteur privilégié des chercheurs en chimie et en physique ainsi que celui des industriels. La démarche que nous efforçons d’appliquer est décrite dans l’organigramme Fig.7.1.

Dans le domaine des matériaux magnétiques doux, le chimiste et le physicien recherchent généralement les propriétés les plus spectaculaires, en particulier des perméabilités colossales, des champs coercitifs minuscules et des inductions importantes. Cette vision des performances magnétiques est souvent inadaptée sur le plan des applications, parce qu’elles n’ont de sens que pour des fréquences très basses. En génie électrique, les matériaux magnétiques travaillent à des fréquences de plus en plus élevées ce qui implique une minimisation des pertes fer, qui pour les métaux sont essentiellement liées à la résistivité et à la géométrie du matériau fini (épaisseur).

Les matériaux magnétiques fonctionnels nouveaux doivent présenter une innovation du point de vue de leur architecture et de leurs propriétés mais aussi du point de vue des applications qu’ils permettraient. Pour atteindre ce but, nous devons pouvoir contrôler les propriétés magnétiques du matériau par la composition chimique, le contrôle de l’architecture et des anisotropies induites par les traitements thermiques ad-hoc.

### 7.3. Intérêt de la nanostructure dans le domaine des matériaux magnétiques doux

La science des matériaux nanocristallins en est encore à son enfance puisqu’elle n’a pas plus de quinze ans. Les matériaux nanocristallins posent de grands problèmes sur le plan de la compréhension des phénomènes car la plupart des lois physiques a été établie et validée sur des

7.3. Intérêt de la nanostructure dans le domaine des matériaux magnétiques doux

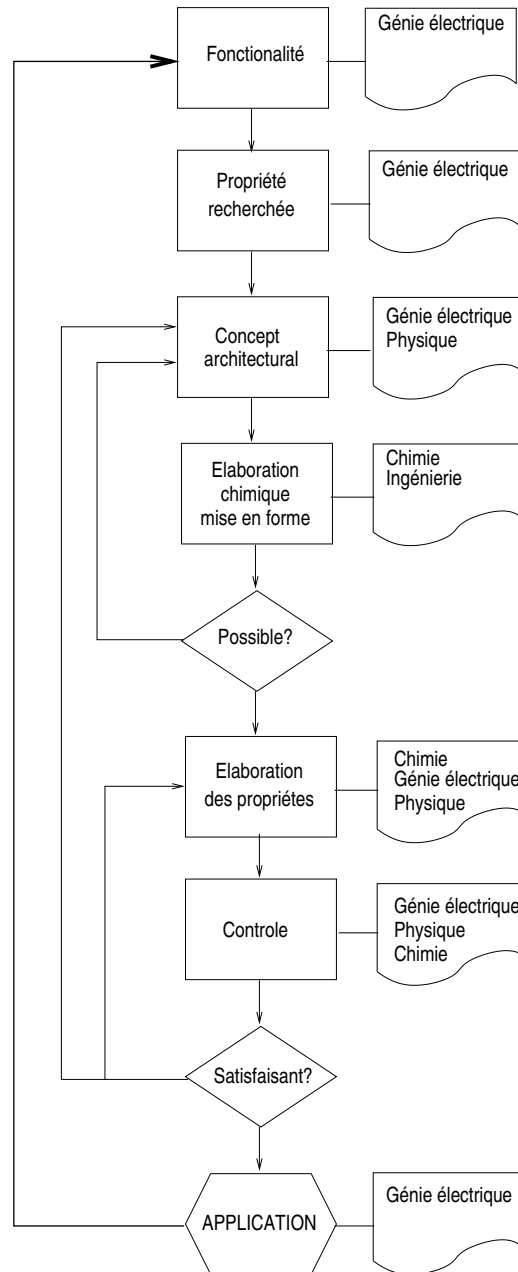


Figure 7.1: Principe de la recherche intégrée appliquée au domaine des matériaux magnétiques

## 7. Approche scientifique dans les activités de recherche

matériaux macro-cristallins. L'effet de la nanostructuration sur les propriétés physiques est tout à fait notable, ne serait-ce qu'en raison de l'importante fraction de matériau que représentent les interfaces (faible degré d'ordre, brisure de symétrie...). Par exemple, une couche superficielle d'une maille d'épaisseur pour une sphère métallique de 10 nm de diamètre, représente 30% du volume.

Dans un matériau dense, la forte fraction de joint de grains change notablement les propriétés mécaniques et les propriétés de transport. L'allongement à la rupture, la dureté et la résistivité ont des valeurs augmentées d'un facteur 2 ou 3. Si cette amélioration est importante, elle n'en est pas pour autant spectaculaire car, en réalité, les éprouvettes de traction, dites "nano", fabriquées par déformation sévère ne le sont pas vraiment. Il a fallu attendre les travaux de nos collègues du CECM et du LIMHP pour que la superplasticité soit mise en évidence dans une éprouvette de Cu nanométrique (20 nm en moyenne) 100% dense [YC03]. Il semble que l'on ait affaire à une transition critique, c'est à dire liée à l'existence d'une longueur d'interaction, en l'occurrence le libre parcours moyen d'une dislocation. Si les grains sont plus petits que cette longueur critique, il n'y a plus de source de dislocation, donc plus de défauts. Les défauts sont responsables du phénomène de striction qui se produit dans la zone de plasticité du métal. Au contraire, l'éprouvette de nos collègues s'est allongée en conservant un diamètre uniforme jusqu'à la rupture.

Dans le domaine du magnétisme, les propriétés magnétiques relèvent de couplages à des distances nettement plus grandes comme le couplage d'échange, (10-100 nm dans les matériaux doux) ou les interactions dipolaires. Il existe notamment une transition de phase magnétique pour une taille de grain inférieure à la longueur d'échange : l'anisotropie magnétocristalline se trouve moyennée dans l'espace et disparaît si les cristaux sont orientés aléatoirement (Random Anisotropy Model). Dans les "spring-magnets", on exploite le phénomène à l'inverse en séparant les particules dures par une couche douce. Comme la constante d'anisotropie de la phase dure est très grande, la longueur d'échange est très courte (quelques nm). Ainsi, l'échange n'est pas possible entre particules dures, mais il l'est entre ces particules et la couche douce, à laquelle la dureté est transférée.

### 7.4. La recherche sur les matériaux magnétiques doux nanostructurés en France

La recherche sur les matériaux magnétiques nanostructurés est très active en France, notamment dans les pôles traditionnels de l'école française de magnétisme, le laboratoire Louis Néel, le pôle orcéen (Institut d'Electronique Fondamentale, Laboratoire de Physique du Solide, Unité Mixte de Recherche THALES) et l'IPCMS de Strasbourg et le Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles. Ces travaux concernent d'une manière générale le magnétisme moléculaire, les couches minces obtenues par épitaxie ou auto-assemblage, les multicouches et les aspects fondamentaux du nanomagnétisme. En particulier, et sans être exhaustif, nous mentionnerons les aimants terres-rares nanocomposites (LLN), les nanoparticules individuelles (LLN) ou les cermets à propriétés optiques non linéaires (LMOV) ou nanostructures ferromagnétiques/isolant et GMR ou valves de spin (UMR THALES, IEF), la simulation micromagnétique (LPS). On mentionnera également les travaux de l'équipe de Paris 6 sur les réseaux de plots et du CEA sur les poudres ; mais ceci relève plutôt du domaine sub-micronique. De nombreux laboratoires de chimie travaillent également sur la synthèse hydrothermale de ferrites nanocristallins et de ferrofluides.

Par contre, très peu d'études ont concerné les matériaux de type Finemet ou Nanoperm obtenus par dévitrification contrôlée d'un précurseur amorphe de composition Fe-Si-B-Nb-Cu et Fe-Zr-B

#### 7.4. La recherche sur les matériaux magnétiques doux nanostructurés en France

respectivement. En fait, une grande partie des travaux français dans ce domaine sont issus du LESiR-SATIE en collaboration avec diverses équipes institutionnelles ou industrielles (CECM, THALES R&T, Imphy...), du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé du Mans, dont l'expertise sur la structure hyperfine de matériaux nanostructurés est internationalement reconnue et, dans une moindre mesure, le Groupe de Métallurgie Physique de Rouen.

##### *La collaboration entre SATIE et le CECM*

Le Centre d'Etude de Chimie Métallurgique CECM est un laboratoire propre du CNRS du domaine de la métallurgie. Il compte une équipe dédiée à la synthèse et la caractérisation structurale de matériaux nanocristallins. SATIE et le CECM possèdent une expérience conjointe de 12 années dans le domaine des matériaux magnétiques nanocristallins, tant sur le plan de l'élaboration, de l'étude des propriétés magnétiques que de la mise en oeuvre dans des dispositifs électriques. Les études fondamentales sont menées en collaboration avec des équipes de physique du solide. L'une de ces actions a été soutenue par le CNRS dans le cadre de l'appel d'offre « Matériaux » en 1999.

Le concept de matériaux métal-ferrite nanostructurés et massifs que nous avons proposé est à notre connaissance original et unique en son genre.



7. *Approche scientifique dans les activités de recherche*

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

### 8.1. Nano ou micro ?

*“Une fourmi de 18 mètres [...],  
Ca n'existe pas, ça n'existe pas...  
Hé ! pourquoi pas ?”*  
ROBERT DESNOS

Depuis que les instances politiques de la recherche dans les pays les plus développés ont découvert les nano-technologies et décidé d'en financer massivement la recherche, nombreux sont les projets affichant un préfixe nano. Il n'en reste pas moins que l'on parle souvent de nanotechnologies pour des systèmes dont les caractéristiques dimensionnelles sont tout juste sub-microniques, voire seulement plus petites que celles des micro-systèmes, c'est à dire quelques  $\mu\text{m}$  ! Est-il possible de fixer une limite pour décider si le système est nano ou micro ? A 10 nm, on est à coup sûr dans le domaine nano, de même qu'à 1  $\mu\text{m}$  on est raisonnablement dans le domaine micro. Mais pour 100 nm est-on dans le domaine nano ou sub-micro ?

On serait tenté de dire que “nano” définit des systèmes plus petits qu'à l'habitude, mais surtout innovants. De cette manière nano serait un préfixe simplement destiné à valoriser l'innovation technologique. Mais comment qualifier, alors, le plus vieux nano-composite artificiel connu, à savoir le pneu à charge de carbone inventé par les frères Michelin dans les années 20 ? Si, au lieu de parler prosaïquement de pneumatique, on parle de nano-composite polymère/carbone et si l'on ajoute que les nano-particules de carbone sont constituées d'un nano-agrégat fractal de carbone et si, en plus, on le dit en anglais (fractal carbon nano-agregates dispersed in polymer matrix), on reste béat d'admiration devant tant d'innovation technologique dont on n'ose espérer l'application industrielle avant longtemps ! On remarquera également qu'un dîner aux nano-particules de carbone incandescentes est nettement moins chargé d'émotion affective et de signification, au sens sémiologique du terme, que s'il est simplement “aux chandelles”...

On voit à l'évidence que l'on ne pourra pas faire l'économie d'une réflexion sémantique si l'on veut pouvoir définir sans ambiguïté ce que sont les nano-technologies, les nano-matériaux ou la nano-physique.

Nous allons donc, dans un premier temps, revenir à étymologie des préfixes nano et micro en revenant aux sources hellénistiques de notre culture scientifique. Le grec ancien, langue étonnamment riche et précise, compte deux qualificatifs pour désigner ce qui est petit : *ναννος* (nanos) et *μικρος* (micros). *Ναννος* désigne une chose qui est petite mais similaire à une autre plus grande (c'est la racine de nain, nanisme...). Par exemple le nanotyranus est un dinosaure de la famille des téropodes qui pèse 450 kg au bas mot. Il est bien *ναννος* au sens où il est semblable à un *tyrannosaurus rex* (7 t) mais beaucoup plus petit (si toutefois, comme le soupçonnent certains paléontologues, ce n'est pas un jeune *tyrannosaurus*). Citons aussi le nanosaurus, petit ornithischien

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

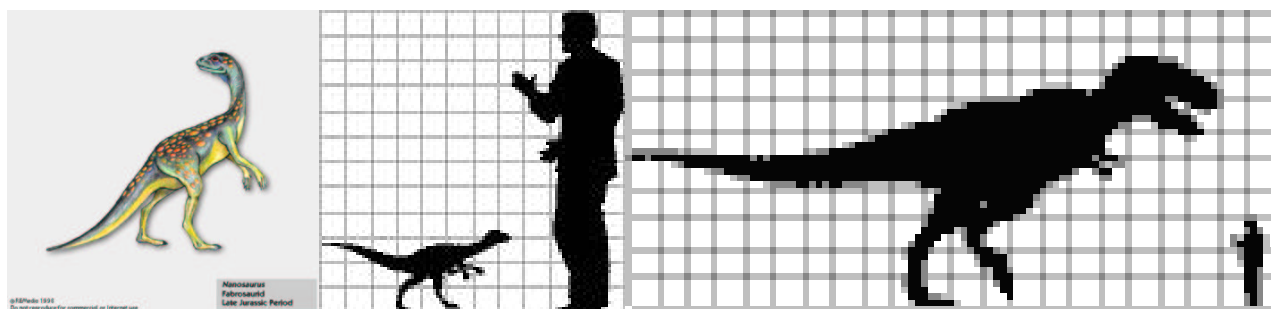


Figure 8.1: Nanosaurus et comparaison de sa taille par rapport à celle d'un tyranosaurus rex.

du poids d'une oie qui est sans aucun doute nano par rapport à un grand artropode du type brontosaurien. En revanche, *μικρος* caractérise une chose petite mais qui n'existe pas en plus grand. Par exemple, une fourmi est bien *μικρος*, contrairement à ce qu'insinue Robert Desnos...

Nous arrivons donc au paroxysme de la confusion puisque, à l'évidence, comme nous l'illustrerons plus loin, le préfixe nano doit, ou devrait, désigner aujourd'hui des objets ou des phénomènes qui n'existent pas aux échelles usuelles, ou du moins qui se comportent de manière très différentes, ce qui fait que nous devons nous accommoder de cette inversion sémantique des préfixes nano et micro. En fait, nous n'avons plus à nous préoccuper du sens étymologique puisque qu'aujourd'hui la nano-chose est devenu un mythe au sens où on ne perçoit plus que la signification globale dans le contexte culturel et qu'il ne contient plus rien de la longue histoire qui l'a formé (à savoir l'origine étymologique). En nous inspirant de Roland Barthes [Bar59], nous avons tracé le schéma sémiologique du mythe "nano". Nous voyons, Fig.8.2, qu'il existe un contre-sens entre le signifiant (premier niveau) et le concept (signifié du mythe). Mais en réalité, la signification (signe du mythe) n'a plus qu'une relation floue avec les signifié, signifiant, signe et concept : peu importe la taille du système (moins d'1 ou plus de 1000 nm), seule compte l'idée d'innovation technologique et de réduction de l'échelle par rapport à l'état de l'art. On parle de nanotechnologie aussi bien pour la manipulation d'atomes individuels à l'aide d'un microscope à champ proche que pour le gravage d'un transistor submicronique (qui peu malgré tout avoir un canal nanométrique) ou pour la manipulation d'une entité biologique de plusieurs  $\mu\text{m}$ . A notre sens, le préfixe nano doit correspondre à des systèmes dont le comportement est régi par des lois différentes de celles de l'échelle macroscopique. C'est à dire qu'il doit exister une taille critique en deçà de laquelle ces lois changent et non pas une évolution continue comme un effet d'échelle. En conséquence, nous utiliserons par la suite le préfixe nano dans le sens du concept et non pas de la signification.

### 8.2. Effet d'échelle, ou taille critique ?

*"La connaissance des mots conduit à la connaissance des choses"*

PLATON

Il est bien connu que les propriétés physiques d'un système dépendent éminemment de sa taille au travers de différents effets. A cet égard, il est fondamental de différencier l'effet d'échelle, de l'effet de taille critique.

L'effet d'échelle est fondamentalement lié au rapport entre la surface de l'objet et son volume. Si l'on s'intéresse à l'évolution d'une propriété en fonction de la taille de l'objet, on doit donc

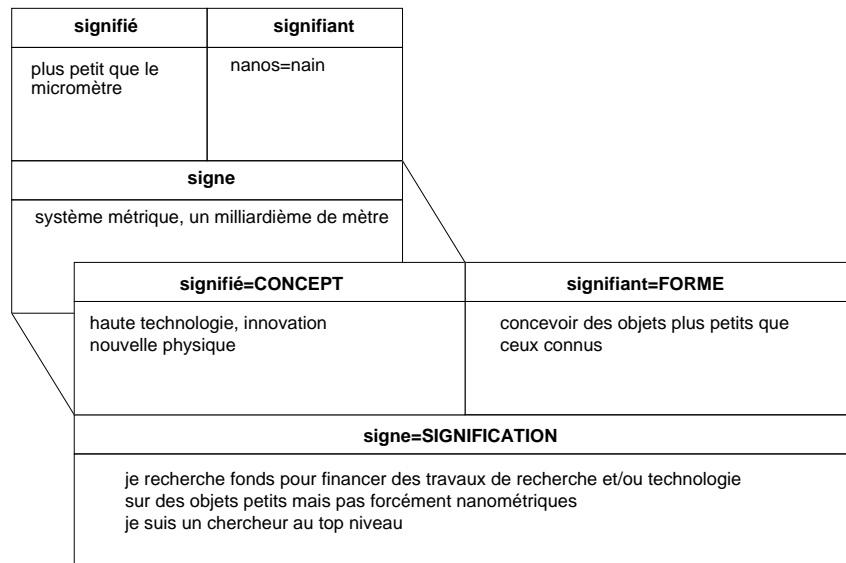


Figure 8.2: Schéma sémiologique à deux niveaux du mythe “nano”. Au schéma classique signifié, signifiant, signe, se superpose le mythe, dont le signifié ou concept est le signe du schéma de base.

trouver une loi en  $1/D$ , où  $D$  est la taille caractéristique de l'objet, si l'objet est sensiblement homothétique. Tous les phénomènes thermiques mis en jeu dans les systèmes sont typiquement des effet d'échelle, puisque la chaleur emmagasinée, ou produite, dépend du volume et l'énergie dissipée de la surface.

Cette loi extrêmement simple peut s'illustrer par l'exemple zoologique du système le plus complexe qui soit, à savoir le mammifère. L'éléphant d'Afrique se distingue fondamentalement, du point de vue thermodynamique, de la musaraigne étrusque (plus petit mammifère de la création) par sa fréquence cardiaque et le poids relatif de son coeur. Sans entrer dans des détails hors de propos, nous remarquons que le produit de la masse cardiaque par sa fréquence suit globalement une loi inverse de la racine cubique de la masse de l'animal. Nous trouvons donc une loi en  $1/D$ ,



Figure 8.3: Le plus gros et le plus petit mammifères terrestres vivants, respectivement l'éléphant d'Afrique (5 t) et la musaraigne étrusque (2 g).

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

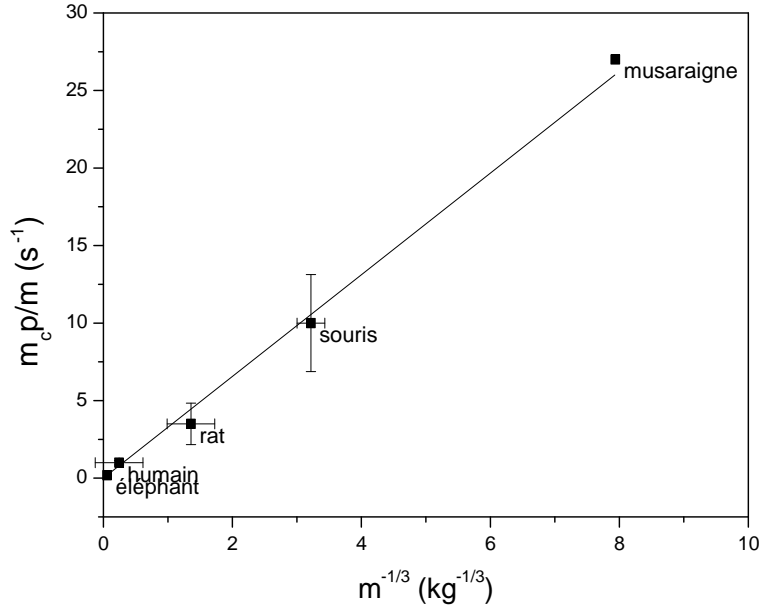


Figure 8.4: Effet d'échelle pour les mammifères.  $E_{dissipe}/E_{produite} \propto m_c p / m$  et  $D \propto \sqrt{m}$  avec :  $m$ , masse du mammifère,  $m_c$  et  $p$ , masse et pulsation cardiaque.

si l'on assimile le mammifère à une sphère (voir Fig.8.4). Les déviations à cette loi d'échelle sont en fait essentiellement liées à l'effet de forme (qui est une autre forme de l'effet d'échelle) qui, dans notre exemple, se résume à un effet d'oreille et de pilosité, légèrement perturbé par les conditions climatiques et les moeurs de l'animal.

Pour revenir à nos "moutons", un exemple typique, en magnétisme, de l'effet d'échelle est l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille de grain. Lorsqu'une particule est saturée par l'application d'un champ, des parois de domaines peuvent apparaître si l'excès d'énergie de paroi  $\Delta W_P = \gamma S$  engendrée pour une paroi du domaine de surface  $S$  est compensée par la diminution de l'énergie du moment magnétique dans le champ (énergie de Zeeman) résultant de la formation du domaine de volume  $V$  et d'aimantation opposée à l'aimantation du reste de la particule  $\Delta W_H = -\mu_0 (\vec{M} \cdot \vec{H}) V = -\mu_0 M_S H V$  si  $\vec{H}$  est parallèle à l'axe de facile aimantation ( $\vec{M} = M_S$ ). Cela signifie que  $\Delta W_H + \Delta W_P = 0 \Rightarrow \gamma S = J_S H V$ , ce qui entraîne :

$$H = \frac{\gamma S}{J_S V} \quad (8.1)$$

Si la particule est de forme cubique, nous avons une relation entre son volume et sa surface, à partir de sa taille  $D$ . Si, de plus, le champ est appliqué strictement suivant une direction de facile aimantation et que le matériau ne contient pas de défauts, l'aimantation bascule brutalement d'une direction à l'autre : la paroi est alors métastable et le champ critique correspondant à sa nucléation est le champ coercitif

$$H_C = \frac{\gamma}{J_S D} \quad (8.2)$$

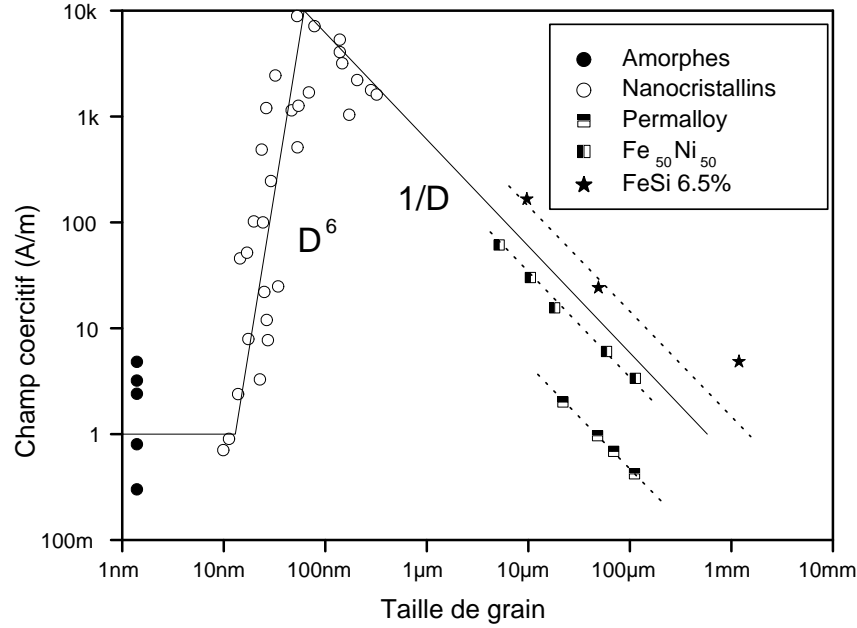


Figure 8.5: Champ coercitif en fonction de la taille de grain pour différentes familles de matériaux magnétiques doux (d'après G. Herzer)

On est bien en présence d'un effet d'échelle au sens où le champ coercitif dépend du rapport surface/volume. La prise en compte de divers phénomènes, négligés ici, ne modifie pas fondamentalement cette loi d'échelle. Si le coefficient  $\alpha$  rend compte du couplage entre grains et si l'on ajoute la contribution de l'énergie démagnétisante, nous arrivons à

$$H_C = \alpha \frac{\gamma}{J_S D} - N J_S / \mu_0 \quad (8.3)$$

Nous voyons immédiatement sur tracé en échelle log-log, Fig.8.5, que les courbes  $H_C(D)$  pour l'ensemble des matériaux magnétiques doux dont la taille de grain est supérieure à 100 nm, est une famille de droites de pente -1.

Il nous reste donc à définir ce qu'est l'effet de taille critique. Pour revenir à notre exemple zoologique, il suffit de nous demander pourquoi la musaraigne étrusque est le plus petit mammifère de la création. En fait, il s'agit essentiellement d'un problème d'écoulement de fluides : la viscosité du sang ne permet pas sa circulation dans des capillaires en dessous d'une certaine taille. Cette taille critique étant pratiquement atteinte pour la musaraigne, la nature doit donc trouver d'autres systèmes tels que celui des insectes.

En ce qui concerne le magnétisme, il existe une taille critique propre à chaque matériau en dessous de laquelle les processus d'aimantation changent. Nous venons de montrer que l'effet d'échelle, mis en évidence pour le champ coercitif, dépend principalement de l'énergie de paroi. Il est donc clair que cette loi n'est plus valable si la particule est plus petite que l'épaisseur de paroi définie

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

généralement par l'équation suivante

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (8.4)$$

où  $A$  est la raideur d'échange exprimée en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$  et  $K_1$  est la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre exprimée en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le coefficient  $\pi$  est relativement arbitraire, puisqu'il correspond à la linéarisation de la fonction de distribution angulaire des spins dans la paroi, c'est pourquoi d'autres définitions sont possibles. Lorsque la paroi est relativement large par rapport à la distance atomique, les angles entre spins adjacents sont petits, ce qui permet de développer l'énergie d'échange au premier ordre. Dans cette approximation, un calcul relativement simple donne la distribution de spins :

$$\theta = \arctan \left( e^{-x \sqrt{\frac{K_1}{A}}} \right) \quad (8.5)$$

On définit alors le paramètre de paroi, ou longueur d'échange anisotropique :

$$\ell_w = \ell_K = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (8.6)$$

En dessous de cette taille critique les spins doivent trouver une autre manière de s'organiser qui minimise l'ensemble énergie d'échange-énergie démagnétisante. Nous montrerons plus loin qu'en dessous de cette taille critique, les spins s'organisent en vortex ou en un monodomaine.

Le principal rôle de la paroi étant d'éliminer l'énergie démagnétisante, cette dernière devient prépondérante lorsque la paroi n'existe plus. L'énergie démagnétisante ou magnétostatique est de l'ordre de :

$$W_{ms} = \frac{J_S^2}{2\mu_0} \quad (8.7)$$

Pour les matériaux métalliques,  $0.6 < J_S < 2.45 \text{ T}$  ce qui conduit à  $150 < W_{ms} < 2400 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ . Dans la mesure où, pour la plupart des matériaux doux,  $K_1 < 10 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ , la distance caractéristique des interactions magnétiques à faible distance, définie de manière similaire au paramètre de paroi, est la longueur d'échange donnée par :

$$\ell_{ex} = \sqrt{\frac{A}{W_{ms}}} = \sqrt{\frac{2\mu_0 A}{J_S^2}} \quad (8.8)$$

Cette longueur définit une seconde taille critique en dessous de laquelle la particule est forcément mono-domaine (les spins sont tous parallèles). Comme nous le montrerons plus loin, la structure mono-domaine se maintient jusqu'à environ  $7\ell_{ex}$ . Au delà de cette taille et en deçà de la taille à laquelle apparaît une paroi de Bloch, la structure en vortex est plus favorable si l'anisotropie est faible [MT02].

Il faut noter que la véritable taille critique, à laquelle apparaissent les parois, est extrêmement difficile à définir précisément, car l'effet de forme a un rôle très important. De plus, l'anisotropie magnéto-élastique liée au coefficient de magnétostriction vient s'ajouter à l'anisotropie magnétocristalline. Il est donc difficile de connaître, à priori, la structure et la largeur de paroi précisément, en particulier pour les symétries cubiques. Quand bien même on connaîtrait

Table 8.1: Exemples de paramètres magnétiques et de longueurs de corrélation pour divers métaux et alliages courants

	$J_S$ (T)	$K_1$ (J.m <sup>-3</sup> )	$A$ (J.m <sup>-1</sup> )	$Wms$ (J.m <sup>-3</sup> )	$\ell_K$ (nm)	$\ell_{ex}$ (nm)
Fe	2.2	$42 \times 10^3$	$2.12 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^6$	21	3.3
Co	1.7	$500 \times 10^3$	$2.4 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^6$	5.4	3.6
Ni	0.6	$-3400 \times 10^3$	$1.03 \times 10^{-11}$	$150 \times 10^3$	56	10
Fe <sub>20</sub> Ni <sub>80</sub>	0.8	100	$1.2 \times 10^{-11}$	$250 \times 10^3$	450	5.5
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	1.6	3300	$1.3 \times 10^{-11}$	$1.0 \times 10^6$	58	3.2
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	2.4	$-11 \times 10^3$	$2.4 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^6$	48	3.3

expérimentalement la taille de la paroi dans le massif (par microscopie à force magnétique par exemple) il serait encore difficile de dire si la paroi disparaît pour  $D = \delta$  ou  $2\delta$ , ou encore toute autre valeur raisonnable de cet ordre de grandeur !

Il n'en reste pas moins que l'épaisseur de paroi correspond à l'ordre de grandeur de la taille critique en deçà de laquelle apparaît le nanomagnétisme. Nous appellerons donc, par la suite, **nano-magnétisme** tout type d'organisation dans laquelle il n'y a pas de domaines magnétiques à l'intérieur du domaine de cohérence (au sens cristallographique du terme), i.e. à l'intérieur d'un monocristal en général.

Il est également nécessaire de mentionner ici l'apparition d'une nouvelle taille critique "sub-nanométrique" en deçà de laquelle le moment magnétique augmente. Les mesures sur des "agrégats en vol" de Fe, Co, ou Ni de moins de 500 atomes, ont montré que le moment magnétique augmente sensiblement au dessus de la valeur du massif, pour atteindre des valeurs de 3.1, 2.4 et 1 pour des clusters de 25 atomes de Fe, Co et Ni respectivement [BCdH94]. Il a été aussi récemment constaté que des particules de Co<sub>50</sub>Rd<sub>50</sub> en dessous de 2 nm peuvent présenter un moment magnétique par atome de cobalt de plus de  $2.5 \mu_B$  [ZRFC02], ce qui signifie que l'on s'approche de la limite théorique de l'atome de Co à électron localisé ( $3 \mu_B$ ) avec blocage du moment orbital ( $L=0$ ). Cet effet, surprenant au premier abord, est en fait trivial : lorsque la particule est plus petite que le libre parcours moyen (2-3 nm dans les métaux de transition), la structure de bande s'effondre, faute d'un nombre d'états possibles suffisant (environ 500 atomes dans une particule de 3 nm, i.e. 10 atomes de diamètre) et on passe à un magnétisme d'électrons presque localisés. Les ferrites qui sont des isolants ou au moins des semi-conducteurs, ne présentent évidemment pas cette transition qui est typique d'un magnétisme d'électrons itinérants. D'ailleurs, les ferrites ont en général un moment magnétique égal (voire supérieur, à cause de la contribution orbitale) à celui de l'ion calculé avec l'hypothèse  $L=0$ .

Si l'on diminue encore la taille de la particule, le point de Curie diminue très rapidement car l'agitation thermique devient prédominante sur l'énergie d'échange, même aux très basses températures. Le diamètre critique en dessous duquel on n'observe plus de ferromagnétisme est [Bek98] :

$$d_F = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e k_B T_C}} \quad (8.9)$$

Pour le fer pur par exemple,  $d_F = 0.65$  nm, ce qui représente une dizaine d'atomes. Il faut noter



## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

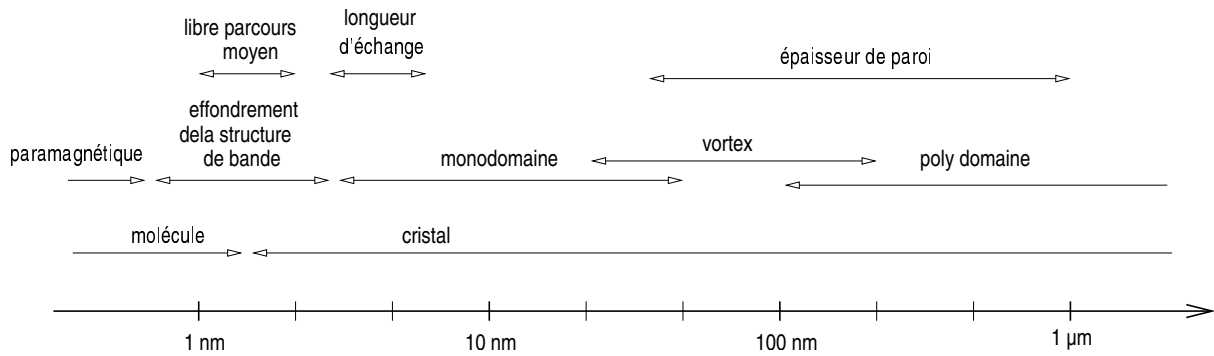


Figure 8.6: Plages de taille dans lesquelles se trouvent les différentes longueurs critiques, phases magnétiques et phases structurales.

que dans ce cas, on ne peut plus parler de particule au sens habituel avec sa structure cristallographique classique, mais de molécule métallique, avec une structure dont la symétrie dépend du nombre d'atomes [SGJ01].

### 8.3. Dimensionnalité et topologie des matériaux nanostructurés

La classification des nano-matériaux, proposée par Seigel au début des années 90 [Sei93] distingue 4 types d'architecture. Cependant, cette classification est assez incomplète parce qu'elle ne distingue pas la dimensionnalité des objets et la topologie. Nous allons donc tenter de proposer une nouvelle classification, tenant compte de ces paramètres indépendamment.

Nous avons déjà évoqué, subrepticement, l'effet de forme à propos des effets d'échelle. Il est clair que la géométrie du nano-objet magnétique va jouer un rôle important dans l'organisation des spins. Mais au-delà d'un simple effet de forme, le nano-objet peut aussi avoir une ou deux dimensions "non nano-métriques", tout en présentant des structures magnétiques typiques du nano-magnétisme. On parle dans ce cas de dimensionnalité d'ordre 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nano-métriques (en ce sens on peut dire que l'objet non-nano a une dimensionnalité d'ordre 3). La dimensionnalité a une grande importance, car elle intervient dans la structure magnétique et dans divers effets tels que la transition superparamagnétique.

Très souvent les nano-objets ne sont pas étudiés individuellement, en particulier si l'on veut en tirer quelque application ! Dans le cas du magnétisme, l'organisation de ces nano-objets est extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordre 0, 1, 2 ou 3, selon que les objets sont isolés, organisés en chaîne, en plan ou en réseau tridimensionnel.

Pour que l'architecture soit complètement définie, il faudra encore ajouter, pour les topologies d'ordre 2 ou 3 :

- \* la symétrie du réseau d'objets, principalement, cubique simple CS, cubique centrée CC, hexagonale H ou vitreuse V (désordre topologique) que l'on peut faire apparaître par coordinence  $z=6, 8, 12$  et  $4$  respectivement. En deux dimensions,  $z = 6, 4$  ou  $3$  (réseau triangulaire, carré ou désordre) et  $z = 2$  en 1D.
- \* la liaison entre objets, par matrice M ou liaison directe D ( i.e. frittage).

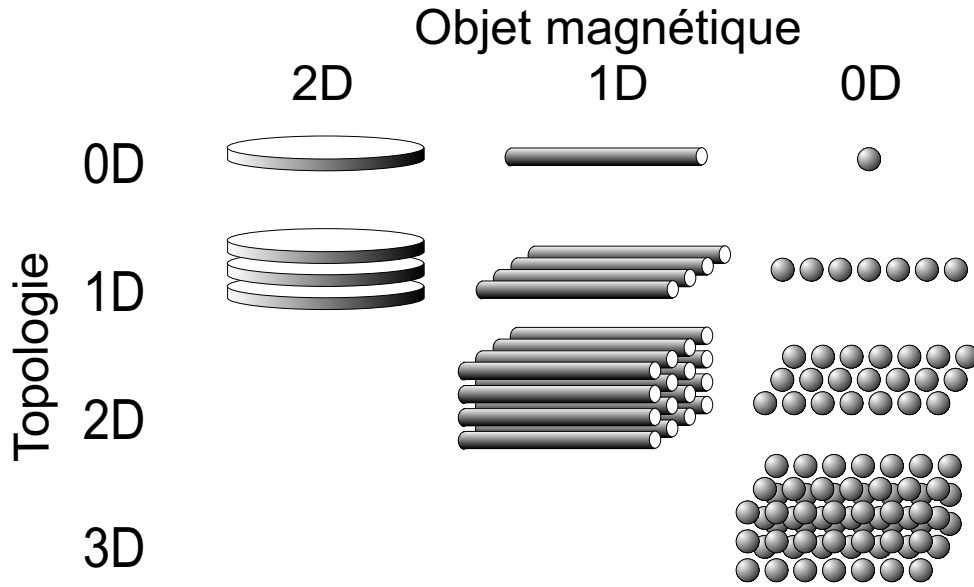


Figure 8.7: Classification des architectures de nano-matériaux suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie.

\* la fraction volumique de particules  $x$

Ainsi l'architecture du Finemet est d'ordre 0 :3-V-/M.

Si à cela nous ajoutons la nature magnétique des objets et de la matrice éventuelle (ferro Fo, ferri Fi, antiferro Af, para Pa, diamagnétique Di), tous les matériaux magnétiques (ou non) nanostructurés possibles et imaginables doivent pouvoir être classifiés. En résumé, le nanosystème magnétique peut être défini par les paramètres :

$$p : t - x_z - \mu/\ell - \mu$$

- \*  $p=1, 2, 3$  dimensionnalité de la particule
- \*  $t=0,1, 2, 3$  dimensionnalité de la topologie
- \*  $z=4, 6, 8, 12$  (ou V, CS, CC, H) en 3D et  $z=3, 4, 6$  en 2D coordinence ou topologie
- \*  $0 < x < 1$  fraction volumique de particules
- \*  $\mu=$ Fo, Fi, Af, Pa, Di phase magnétique de la particule ou de la matrice
- \*  $\ell=M, D$  liaison entre particules

La classification peut donc contenir jusqu'à 7 paramètres dont 4 quantitatifs et 3 qualitatifs. A ce stade, seuls les paramètres  $p$ ,  $t$  et  $x$  peuvent être formellement introduits dans les équations qui régissent le comportement magnétique des nanosystèmes, mais il est certain que la coordinence joue un rôle important dans les interactions dipolaires puisqu'elle crée une anisotropie du champ d'interaction, comme cela a été démontré dans des systèmes macroscopiques [Lau94]. En tout état de cause, la connaissance de  $z$  et  $x$  permet de déduire la distance entre proches voisins, qui est importante dans les interactions dipolaires.

Nous noterons que, dans la mesure où nous nous intéressons aux propriétés magnétiques, un ensemble de nano-particules ferromagnétiques dispersées dans une matrice paramagnétique qui, d'un point de vue structural, serait défini par 0 :3-/M, peut se comporter comme un système

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

0 :0 si les particules n'interagissent pas magnétiquement, ou si la longueur de corrélation est supérieure aux dimensions de la particule. On parlera dans ce cas de système magnétique pseudo 0 :0.

### 8.4. Utilisation des paramètres de la classification

Pour illustrer l'effet topologique, prenons l'exemple du modèle de l'anisotropie aléatoire [ABC78] appliqué au nanocristallins de type Finemet par Herzer [Her90] ( $p = 0$  et  $t = 3$ ). Le principe est simple : si les particules sont plus petites que la longueur d'échange anisotropique  $\ell_K$ , l'anisotropie est moyennée statistiquement par un processus de marche aléatoire.

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} \quad (8.10)$$

où  $N$  est le nombre de particules comprises dans le volume d'échange, ce dernier dépendant lui-même de l'anisotropie moyenne et de la topologie. Dans ce cas, le paramètre de paroi n'est plus égal à la longueur d'échange anisotropique intrinsèque :

$$\ell_w = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} = \frac{A^2}{v_x K_1^2 D^3} \neq \ell_K \quad (8.11)$$

La topologie peut être de type 0 :3, 0 :2 (mono couche), 0 :1 (chaîne) ou de type pseudo, c'est à dire ayant au moins une dimension plus petite que le paramètre de paroi  $D < d < \ell_w$ . Un calcul très simple, toujours basé sur la marche aléatoire, permet d'amener les diverses formes de l'anisotropie en fonction de la topologie (voir Tab. 8.2). Les résultats résumés Table 8.3 prédisent clairement que le confinement de l'échange, suivant une ou plusieurs dimensions, tend à réduire l'effet de l'anisotropie aléatoire (ce qui est une évidence). Il faut noter que, à présent, seul le résultat classique pour l'architecture 0 :3 a été validé. Les récents travaux de Ryuske Hasegawa sur des nanoparticules amorphes (à notre connaissance refusés par Appl. Phys. Lett.) semblent indiquer l'effet prédis pour une topologie pseudo 0 :0. Les travaux de Ajay Gupa sur des couches minces de Finemet de 50 nm environs sont également compatibles avec la formule pour une topologie pseudo 0 :2 [SG05].

La Fig.8.9 illustre l'évolution de l'anisotropie aléatoire dans les systèmes confinés de type Finemet (particules de 12 nm de  $Fe_{80}Si_{20}$  dans une matrice amorphe) pour  $t=0, 1, 2$  et 3. Les points expérimentaux sont tirés de [SG05] en considérant que  $\langle K \rangle = J_S H_C / 2$ . Sur le plan qualitatif, le modèle n'est pas absurde mais il n'est pas possible de considérer ces mesures comme une validation. D'une part, nous n'avons que deux points car la plupart des auteurs ayant travaillé sur le sujet ne donnent pas l'épaisseur de la couche et, d'autre part,  $\langle K \rangle$  est déterminée indirectement. Il est possible de déterminer directement  $\langle K \rangle$  par une mesure de la largeur de paroi grâce à des images en microscopie Lorentz réalisées par J. Degauque de l'INSA de Toulouse [Maz96]. Sur les deux zones agrandies de la Fig. 8.8, nous avons pu évaluer la largeur de paroi. Dans la zone la plus épaisse (entre 100 nm et 1  $\mu$ m),  $\delta \approx 130$  nm (soit 10 nanocristaux) et une anisotropie moyenne de 6  $\text{kJm}^{-3}$ . Dans la zone la plus mince (10 à 100 nm), nous avons mesuré  $\delta \approx 36$  nm (soit 3 nanocristaux), ce qui correspondrait à une anisotropie moyenne de 76  $\text{kJm}^{-3}$  si tant est qu'elle soit à 180°. Dans la zone supérieur gauche, nous observons une croix qui devrait correspondre à des parois à 90° : avec  $\delta_{90^\circ} \approx 32$  nm, nous trouvons  $\langle K \rangle = 24 \text{ kJm}^{-3}$ . Il est clair

Table 8.2: Classement des architectures constructibles avec des objets magnétiques de différentes dimensionalités

Structure	0 :3	0 :2	0 :1	0 :0
mono structure	massif	mono-couche	chaîne	particule unique
poly structure	-	couche mince	fil fin	amas de particules

Table 8.3: Evolution de l'anisotropie aléatoire en fonction de la topologie. Les  $d_i$  correspondent aux dimensions inférieures à la longueur de corrélation  $\ell_w$ ;  $D$ , au diamètre de la particule élémentaire et  $x$ , à la fraction volumique de particules.

$\langle K \rangle$	0 :3	0 :2	0 :1	0 :0
mono	$\frac{x^2 K_1^4 D^6}{A^3}$	$\frac{x K_1^2 D^2}{A}$	$\frac{x^{2/3} K_1^{4/3} D^{2/3}}{A^{1/3}}$	$K_1$
poly	-	$\frac{x K_1^2 D^3}{Ad}$	$\frac{x^{2/3} K_1^{4/3} D^2}{A^{1/3} (d_1 d_2)^{2/3}}$	$\frac{x^{1/2} K_1 D^{3/2}}{(d_1 d_2 d_3)^{1/2}}$

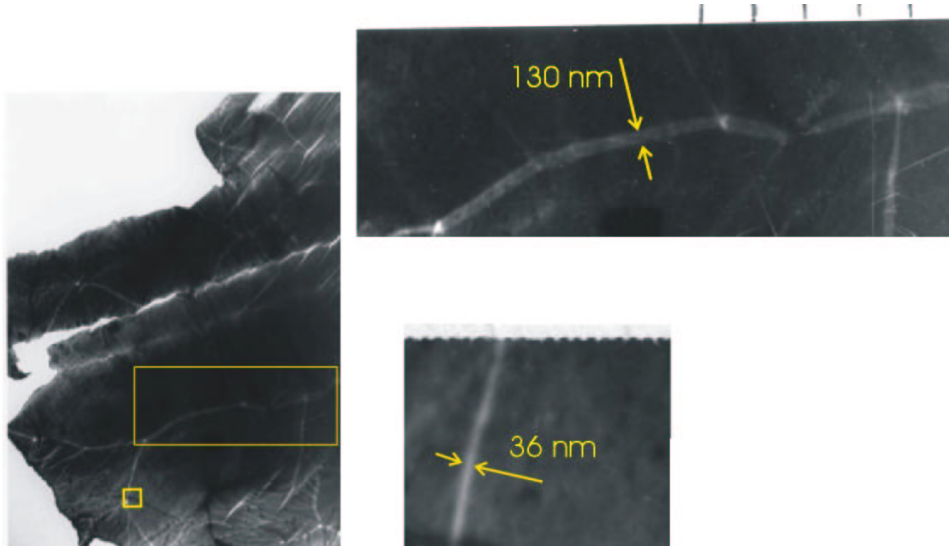


Figure 8.8: Visualisation des parois domaines par microscopie Lorentz.

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

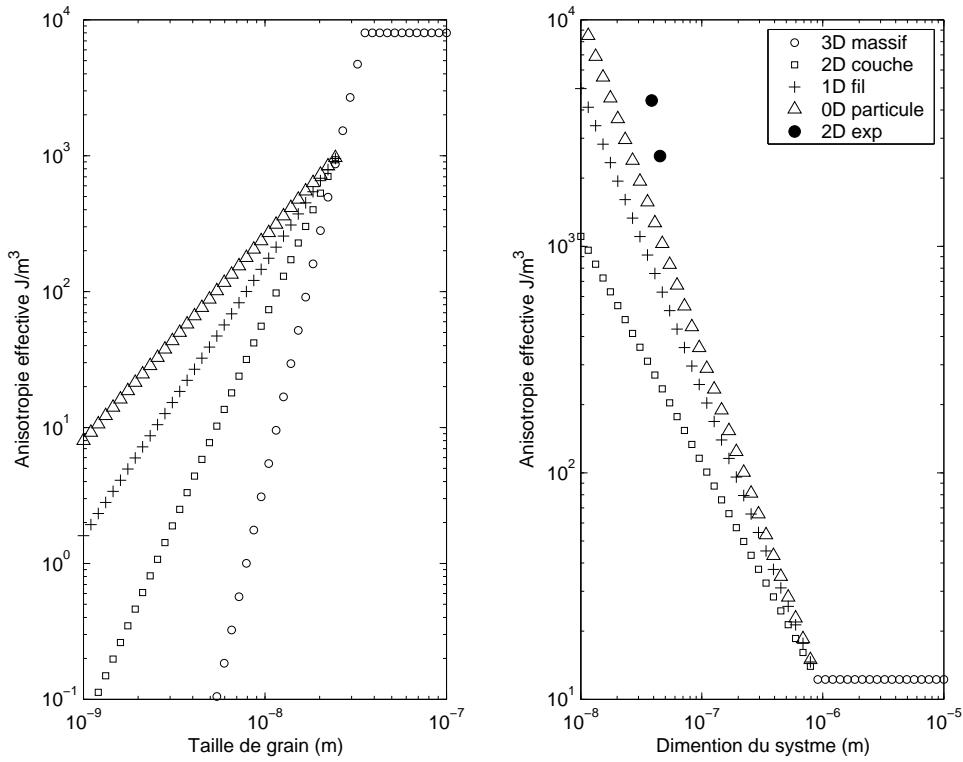


Figure 8.9: Effet de la dimensionnalité d'un système nanostructuré sur l'anisotropie aléatoire. A gauche en fonction de la taille de grain  $D$  pour une dimension du système fixe,  $d=100$  nm, à droite en fonction de la dimension du système pour une taille de grain fixe,  $D=12$  nm (les calculs utilisent les paramètres du  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ ).

que les deux dernières valeurs outrepassent largement la valeur de  $K_1$  ( $8 \text{ kJm}^{-3}$ ), ce qui était attendu puisqu'à cette échelle la contribution de l'anisotropie de surface devient prédominante.

Nous remarquons, sur la figure de gauche, que pour une dimension du système fixée,  $d$  (c'est à dire la ou les dimensions inférieures à  $\ell_w$ , le paramètre de paroi pour un système infini de topologie 3D), il existe une valeur critique du diamètre de la particule pour laquelle toutes les formules donnent le même résultat et au delà de laquelle toutes les topologies sont considérées comme 3D. Cette valeur critique s'obtient en égalant la formule classique avec l'une des formules pseudo-0 :2, 0 :1 ou 0 :0, d'où :

$$D = \left( \frac{\ell_K^4}{v_x d} \right)^{1/3} \quad (8.12)$$

De même, sur la figure de droite, nous constatons que, pour une valeur de  $D$  fixée, la dimensionnalité de la topologie n'intervient plus quand

$$d > \ell_w = \frac{\ell_K^4}{v_x d^3} \quad (8.13)$$

Cette analyse montre, par exemple, qu'il est totalement illusoire de croire qu'il serait possible d'obtenir du Finemet en couche mince aussi doux qu'en ruban (voir formule pseudo-0 :2). Il est

d'ailleurs étonnant que les auteurs qui ont fait l'expérience se soient bornés à constater le fait en l'explicitant parfois qualitativement sans le formaliser...

De manière plus précise et en reprenant les paramètres de la classification, nous pouvons réécrire le nombre de particules compris dans le volume d'échange sous la forme

$$N = v_x \frac{\ell_w^t d^{3-t}}{D^3} \quad (8.14)$$

dans le cas où le système est isotrope dans ses nano-dimensions (cylindre long ou sphère). En substituant le paramètre de paroi  $\ell_w = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}$  dans (8.14), puis dans (8.10), nous obtenons finalement :

$$\langle K \rangle = v_x^{\frac{2}{4-t}} \frac{K_1^{\frac{4}{4-t}} D^{\frac{6}{4-t}}}{A^{\frac{t}{4-t}} d^{2\frac{3-t}{4-t}}} \quad (8.15)$$

Pour un objet dont les nano-dimensions sont différentes, il faudra prendre  $d = \sqrt{d_1 d_2}$  pour un système 1 :3 ou  $d = (d_1 d_2 d_3)^{1/3}$  pour un système 0 :3. Dans ce cas, il faudrait tenir compte du facteur de forme et remplacer  $K_1$  par l'anisotropie de forme (§ 8.5), mais il ne faut pas perdre de vue que le modèle de l'anisotropie aléatoire n'est qu'un argument d'échelle et ne doit, en aucun cas, être pris comme ayant une valeur quantitative.

Il est utile de remarquer que la présente analyse est peut être encore optimiste dans la mesure où la marche aléatoire n'est pas forcément valable dans un milieu borné. Ce point nécessiterait d'ailleurs une étude plus poussée qui sort du cadre du présent mémoire.

A priori, l'anisotropie aléatoire est peu probable pour  $p \neq 0$ . En effet, un empilage assez dense de nano-fils orientés aléatoirement, système 1 :3, semble difficile à réaliser (ils auraient tendance à s'orienter parallèlement). Si cela était le cas, il faudrait remplacer  $K_1$  par  $K_F = J_S^2/4\mu_0$ .

## 8.5. Petite histoire du nano-magnétisme

*"Etre dans le vent, c'est une ambition de feuille morte"*

MILAN KUNDERA

Toujours par souci de démontrer quelques idées reçues, nous allons rapidement montrer que l'acte de naissance du nanomagnétisme est quelque peu antérieur au lancement du 6<sup>me</sup> PCRDT...

On trouve des nano-particules de magnétite dans les poteries les plus anciennes (10 000 ans environ). Ce n'est, certes, pas intentionnellement que les hommes du néolithique les y ont mises, puisqu'elles apparaissent par réduction de l'hématite, constituant naturel de l'argile, lors de la cuisson ( $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ ). On a également, très récemment, trouvé des nanoparticules magnétiques dans les pigments rouges de la peinture de certains temples pré-colombiens au Mexique (probablement de la maghémite). Elle méritent d'être citées ici, car ces nanoparticules ont fait (et font toujours) l'objet d'intenses recherches. Leur étude constitue une discipline à part entière, le paléomagnétisme. Ces particules sont monodomaines et ont typiquement une taille sensiblement au dessus de la taille critique superparamagnétique à température ambiante. Cette phase magnétique appelée parfois superferromagnétique est caractérisée par un temps de relaxation de l'ordre du millier d'années. Comme les particules ont été aimantées par le champ magnétique terrestre lors du refroidissement de la poterie, il suffit de mesurer la polarisation

## 8. Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?

rémanente pour connaître l'âge de la poterie, la direction du champ magnétique et son intensité à l'époque où la céramique a été fabriquée (après extraction des paramètres par des cycles de mesures thermo-magnétiques). Cette technique de datation a été à l'origine des intenses travaux sur le superparamagnétisme dans les années 60, consécutivement à la vérification en 1959 [BL59] de la prédiction de Louis Néel [Née49] concernant l'existence de ce temps de relaxation.

Déjà, dans les années 30, un certain nombre de chercheurs s'intéressait à l'évolution du champ coercitif quand la taille diminue. La loi en  $1/D$  avait été remarquée, mais on s'interrogeait sur la raison qui faisait que, passée une taille de quelques dizaines de nm (on disait centaines d'Å!), le champ coercitif devenait indépendant de la taille. Les bases physiques du phénomène avait été posées par Becker en 1930 [Bec30]. Akulov en 1933 [Aku33] expose sa théorie selon laquelle le champ coercitif des grains fins est proportionnel à la constante d'anisotropie. Le problème est repris par Antik et Kubyschkina en 1934 [AK34], qui calculent les cycles d'hystérèse pour un ensemble de particules monodomaines et apportent une validation expérimentale sur un amalgame de fer. Louis Néel reprend ce calcul pour un ensemble de particules uniaxiales et cubiques et donne les résultats dans une note en 1947 [Née47], sans pour autant citer Antik ! L'ironie du sort a voulu que la postérité de cette théorie revienne à Stoner et Wolhfarth qui en firent un exposé détaillé (et exploitable !) 1949 [SW38]. Il faudra attendre l'an 2000 pour avoir une validation directe de cette théorie (au laboratoire Louis Néel) sur une particule unique de cobalt *c.f.c* constituée d'environ 1500 atomes et déposée à la jonction d'un micro-SQUID [JWT<sup>+</sup>01]. Au cours de la seconde guerre mondiale, le cobalt était réservé à la fabrication des aimants, pour les applications militaires. Les aciers martensitiques étant complètement obsolètes, Louis Néel s'est mis en quête d'un matériau pour remplacer l'Alnico dans les application industrielles non militaires. Partant des travaux de Dean et Davis en 1941, il entreprit de fabriquer des aimants frittés à base de poudres de fer pur. Il est apparu clairement qu'en dessous d'une certaine taille, le champ coercitif outrepassait la valeur que l'on pouvait attendre en appliquant la théorie d'Akulov, compte tenu de la constante d'anisotropie du fer. Cet effet s'explique aisément par la disparition des domaines de Weiss, qui donnent lieu à une contribution de l'anisotropie de forme :

$$K_F = \frac{N_{\parallel} - N_{\perp}}{2\mu_0} J_S^2 \quad (8.16)$$

En théorie, pour une sphère, l'anisotropie de forme devrait être nulle, mais il est bien évident que dans la pratique, une sphère parfaite, à cette échelle, est irréalisable. On serait tenté de croire que, si l'asphéricité est faible, l'anisotropie est faible aussi. Nous allons montrer qu'il n'en est rien. Supposons que les particules sont légèrement ellipsoïdales : le coefficient démagnétisant  $N_{\parallel}$  peut être approché par la formule suivante

$$N_{\parallel} = \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{4}{5}\varepsilon \right) \quad (8.17)$$

où  $\varepsilon = 1 - a/b$ ;  $a$  et  $b$  représentent le grand et petit axes respectivement. Connaissant la relation entre les coefficients démagnétisants d'un ellipsoïde de révolution  $N_x + N_y + N_z = 1$ , nous avons

$$N_{\parallel} - N_{\perp} = \frac{1 - 3N_{\parallel}}{2} = -\frac{4}{10}\varepsilon \quad (8.18)$$

De (8.16) et (8.18), nous tirons :

$$K_F = -\frac{\varepsilon}{5\mu_0} J_S^2 \quad (8.19)$$

En égalant avec la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, nous trouvons que l'anisotropie de forme domine dès que :

$$\varepsilon > 5\mu_0 \frac{|K_1|}{J_S^2} \quad (8.20)$$

Pour une particule de fer pur, nous trouvons  $\varepsilon = 6\%$ , ce qui correspond pour une sphère de 10 nm, à une différence, entre grand et petit axes, de 3 atomes ! Pour une particule de Permalloy 450 nm, il suffit d'une dissymétrie d'une couche atomique. En revanche, une particule de cobalt devra avoir son grand axe plus long de 50%. Le lecteur conviendra aisément que l'anisotropie de forme sera la principale source d'anisotropie de nanoparticules magnétiquement douces.

En 1953, Louis Néel introduit la notion d'anisotropie de surface pour expliquer la structure des parois dites de Néel que l'on observe dans les couches minces [Née53]. Cette anisotropie résulte de la brisure de symétrie à la surface de la couche mince et de la réduction de la coordinence des atomes de surface. Cet effet explique, en particulier, qu'en dessous d'un certain diamètre, l'aimantation dans un nano-plot mince peut être hors du plan, alors qu'une configuration dans le plan serait moins coûteuse en énergie dipolaire [PNB<sup>+</sup>02]. Comme les couches minces sont bi-dimensionnelles et que l'anisotropie de surface tend à aligner les spins suivant la normale, il en résulte une anisotropie uniaxiale normale à la surface.

Dans une nanoparticule superparamagnétique, il est fréquemment observé que la température de blocage est sensiblement inférieure à celle prévue par le calcul, en utilisant la constante d'anisotropie du matériau massif. L'évolution de cette température de blocage dépend généralement linéairement de la taille des particules. On remarque, par ailleurs, que l'anisotropie totale, tenant compte de l'effet de surface, s'écrit alors  $K = K_1 + K_S/D$ . Si le concept d'anisotropie de surface est clair pour un objet plan, il ne l'est plus du tout pour une sphère qui est géométriquement isotrope. Comment définir dans ce cas un axe de facile aimantation, qui, par essence, requière un axe privilégié pour exister ? Nous pouvons alors remarquer que si le plus petit défaut de sphéricité correspond à une différence de longueur d'axe d'un paramètre de maille,  $a$ , le facteur de forme est  $\varepsilon = a/D$  et l'anisotropie de forme s'écrit

$$K_F = \frac{aJ_S^2}{5\mu_0 D} \quad (8.21)$$

Ce terme correspond bien, lui aussi, à l'effet d'échelle observé expérimentalement.

Jusque là, les nano-systèmes étudiés étaient essentiellement de type "pseudo 0 :0-Fo/M-Di" (particules de Co précipitées dans une matrice de Cu avec faibles interactions) ou "0 :3-Fo/C" (aimants en poudre de fer compressée). Il a fallu attendre 1988 et la découverte du Finemet [YY88] pour voir apparaître les premiers systèmes "0 :3-Fo/M-Fo" avec une forte interaction. Très clairement, le faible champ coercitif a paru lié à la topologie du système. Dès 1989, G. Herzer a donné l'explication de ce phénomène collectif basé sur la théorie de l'anisotropie aléatoire [Her90]. En fait, ce modèle avait été développé en 1978 pour expliquer la disparition de l'anisotropie magnétocristalline dans les amorphes [ABC78]. Les auteurs associaient alors la taille du domaine de cohérence cristallographique (qui correspond à la largeur des pics de diffraction X) à l'ordre magnétique à faible distance. L'application de ce modèle à différents matériaux a amené différentes variantes ou "améliorations" du modèle dans un certain nombre de publications, à vocation souvent quantitative. Nous verrons plus loin pourquoi cette théorie reste purement qualitative et quels sont les paramètres qui en empêchent l'application quantitative.



## 8. *Qu'est-ce que le nano-magnétisme ?*

Dans la même période, les systèmes à base de couches minces magnétiques ont été intensivement étudiés et ont donné naissance à de nouveaux types de couplages. Par exemple le couplage d'échange antiferro entre couches ferro dans les multi-couches Ferro/Dia à donné naissance à la magnéto-résistance géante conformément à la prédiction d'Albert Fert.

Nous verrons, dans un chapitre consacré à ce sujet, les très larges perspectives que ces études ouvrent pour les études aussi bien fondamentales qu'appliquées dans le domaine des nano-matériaux magnétiques.

# 9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

## Collaborations :

- \* CECM, J. Bigot
- \* RISSPO, Académie des Sciences de Hongrie, L.K. Varga

### 9.1. Diagramme de phases magnétiques

Les changements de phases magnétiques en fonction de la température dans les alliages nanocristallisés ont été étudiés dès 1991 par Herzer [Her91], qui, par une mesure de champ coercitif jusqu'à 300°C, montre le début de la localisation de l'anisotropie aléatoire dans un alliage Finemet (la constante d'anisotropie effective augmente rapidement). Henryck Lachowitz, à Varsovie en 1994, montre sur un alliage dopé en Cr, l'existence d'une phase superparamagnétique à haute température [LSW94]. Cet alliage est structurellement et physiquement très différent du Finemet car, d'une part, sa taille de grain et sa fraction cristallisée sont beaucoup plus faibles et, d'autre part, le point de Curie de la phase amorphe,  $T_{Ca}$ , est nettement plus bas. Par contre, ce type d'alliage permet de faire des mesures quasi-statiques à des températures nettement supérieures à  $T_{Ca}$ , sans affecter la stabilité de la structure. Au même moment, Antonio Hernando à Madrid, reproduit la mesure d'Herzer, mais en poussant la température jusqu'au point de Curie de la phase cristalline,  $T_{Cc}$  et obtient la fameuse courbe du champ coercitif qui monte rapidement au delà de  $T_{Ca}$  jusqu'à la localisation complète de l'anisotropie (plus d'effet de moyenne) et chute rapidement à l'approche de  $T_{Cc}$  [HK94]. Bien qu'ils aient publié de nombreuses fois ce résultat pendant deux ans, il ne semble pas qu'ils aient identifié cette chute comme une relaxation superparamagnétique. De plus, ils paraissent considérer le point auquel le champ coercitif s'annule comme étant  $T_{Cc}$ , ce qui était à l'époque une confusion très commune (voir par ex. [GHK<sup>+</sup>95]). C'est encore à Gieselher Herzer que revient l'honneur d'avoir clairement identifié cette transition superparamagnétique, montré l'effet des interactions dipolaires sur le blocage et habilement décrit le phénomène par un modèle trop simple pour être contestable [Her95]. Simultanément et indépendamment, nous avons clairement identifié ces différentes phases mais ces travaux, dont on trouve les résultats dans [TH], avait été refusés par IEEE Trans. Magn. et n'ont été publiés que plus tard. Lajos K. Varga, en 1998, a montré par des mesures de perméabilité initiale, que le pic d'Hopkinson, proche du point de Curie, est dû à la relaxation superparamagnétique et non pas au point de Curie [Var98]. Notre collaboration avec l'équipe de métallurgie et magnétisme de Budapest commence à partir de ce moment. Le croisement de nos travaux et de nos mesures par différentes techniques nous a finalement permis d'établir un diagramme de phase magnétique

## 9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

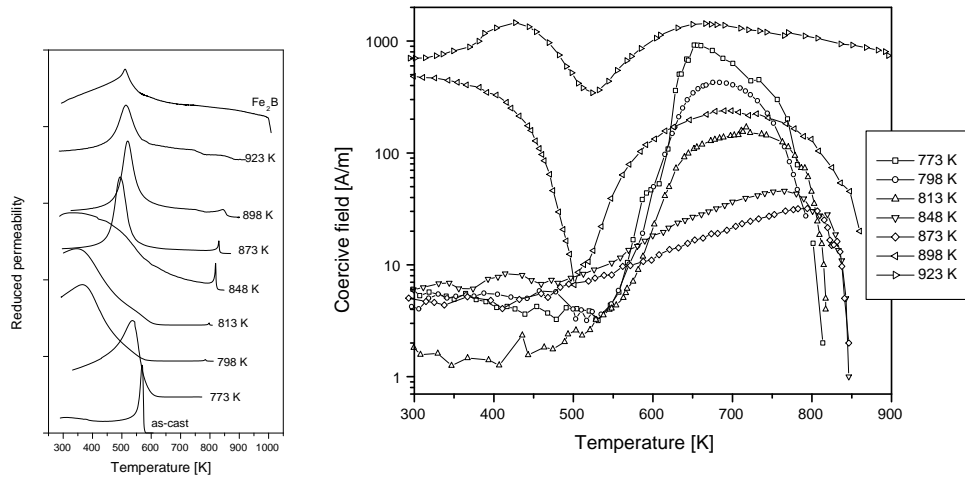


Figure 9.1: Perméabilité initiale et de champ coercitif mesuré en fonction de la température pour des rubans de Finemet recuits à différentes températures.

[AR13]. Pour compléter le panorama, il faut signaler le travail de M. Lo Bue, à Turin en 1999 qui a montré que le champ coercitif, au delà de  $T_{Ca}$ , dépend de la fréquence de mesure suivant une loi de relaxation de Néel [BBB<sup>+</sup>00, BBTB00].

Les courbes de perméabilité initiale montrent toutes un pic d'Hopkinson entre 300 et 600 K (Fig. 9.1). Pour l'amorphe (as-cast), il correspond au point de Curie. Après recuit, le pic recule nettement tout en s'étalant et ne correspond plus à un point de Curie. Pour les échantillons recuits au delà de 823 K, un pic étroit réapparaît : il correspond au point de compensation de l'anisotropie du  $\text{Fe}_2\text{B}$  comme le montre la courbe mesurée sur un échantillon de  $\text{Fe}_2\text{B}$  massif. Un second pic d'Hopkinson apparaît sur certains alliages. Contrairement à l'interprétation de certains auteurs, il ne correspond pas au point de Curie de la phase amorphe mais à la transition superparamagnétique.

Les courbes de champ coercitif, pour les matériaux recuits jusqu'à 873 K, restent toutes en deçà de 10 A/m, ce qui est conforme au modèle de l'anisotropie aléatoire. Au delà de  $T_{Ca}$ , le couplage d'échange intergranulaire s'affaiblit puis disparaît entre 650 et 800 K. C'est ce que nous appelons la localisation de l'anisotropie. Au delà de cette température, on passe à une phase superparamagnétique bloquée qui relaxe progressivement, puis totalement entre 800 et 850 K, c'est à dire environ 50 K avant  $T_{Cc}$ .

A partir des courbes représentées Fig.9.1, nous avons mis en évidence cinq types de comportements magnétiques en fonction de la température :

1. paramagnétique, au delà du point de Curie de la phase cristalline ( $\approx 900$  K),
2. superparamagnétique relaxé (SPR) entre le point de Curie de la phase cristalline et la température de blocage (820-850 K)
3. superparamagnétique bloqué (SPB), entre 820-850 K et la température de Curie apparente de la phase amorphe (620 K),
4. ferromagnétique faiblement couplé, entre la température de Curie apparente de la phase amorphe et le pic de perméabilité (Hopkinson) vers 350-500 K,

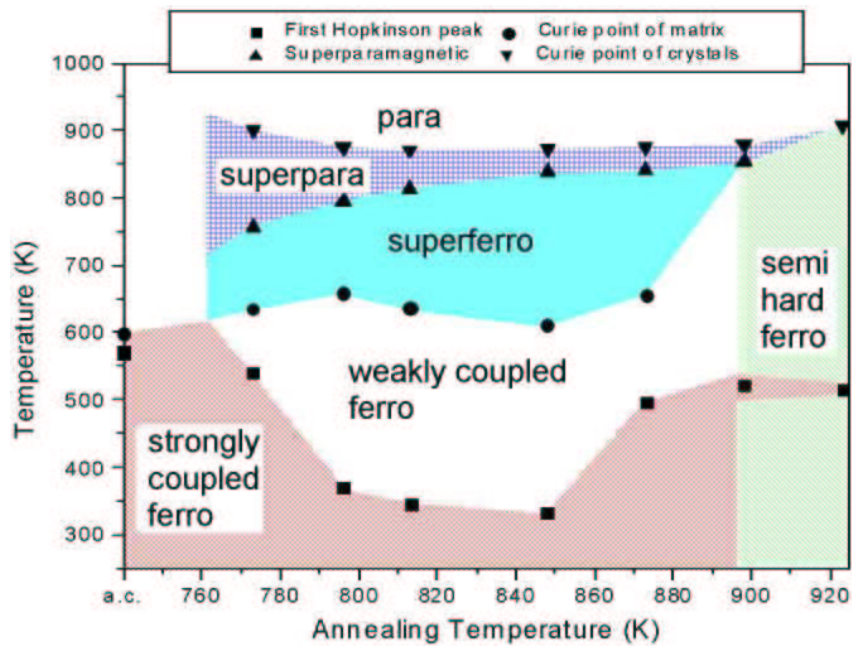


Figure 9.2: Diagramme de phase magnétique du  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ [AR13]. La phase nommée ici “superferro” serait plus justement appelée superparamagnétique bloquée (SPB).

5. ferromagnétique fortement couplé (RA), en dessous du pic d’Hopkinson.

Dans la phase 5, le couplage est dominé par l’échange entre cristaux et l’anisotropie magnéto-cristalline disparaît. Au contraire, dans la phase 4, le couplage d’échange est perturbé par l’apparition d’une énergie démagnétisante locale, due à l’écart grandissant entre l’aimantation spontanée des cristaux et celle de la phase amorphe.

Ces travaux montrent la complexité des couplages dans les matériaux ferromagnétiques biphasés et nanostructurés et font apparaître quelques résultats inattendus qui rendent l’étude de ces matériaux toujours très intéressante sur le plan fondamental. Le comportement superparamagnétique de ces matériaux est difficile à étudier du fait de sa proximité avec la température de Curie et du risque de recristallisation, mais ces études montrent clairement que le couplage dipolaire est responsable du blocage de la phase superparamagnétique.

## 9.2. L’anisotropie dans les nanomatériaux magnétiques

Le modèle de l’anisotropie aléatoire et son application aux matériaux nanocristallins, nous l’avons dit précédemment n’a, d’après son auteur qu’une valeur qualitative. La tendance du champ coercitif en  $D^6$  est validée sur l’ensemble d’une famille de matériaux (des amorphes à base de fer, dévitrifiés) mais avec une dispersion de plus ou moins un ordre de grandeur (voir le tracé log-log 8.5)! En fait il est impossible de le valider quantitativement pour plusieurs raisons :

\* On ne peut pas faire beaucoup varier la taille de grain, sans modifier les paramètres intrinsèques des cristaux et de la matrice amorphe. Par exemple, pour le Finemet, on ne peut faire varier

## 9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

la taille de grain en dehors de l'intervalle 8-16 nm, sans modifier sensiblement la composition de l'alliage mère.

- \* Pour un même alliage mère, les traitements thermiques font varier à la fois la composition des cristaux, celle de la phase amorphe, la taille de grain et le taux de cristallinité, i.e. tous les paramètres chimiques et topologiques.
- \* Il n'y a pas de relation claire entre l'anisotropie effective et le champ coercitif ou la perméabilité. Selon les matériaux, les processus de mouvement de paroi (très sensibles à l'oxydation de surface et à la rugosité) et de rotation de moment peuvent se produire simultanément.
- \* Il n'existe pas de méthode éprouvée pour mesurer l'anisotropie moyenne. Toutes les méthodes employées jusqu'ici, ajustement en  $1/H^2$ , dérivée seconde, travail d'aimantation, ont amené des résultats incohérents avec ce modèle [AR6].
- \* Le choix de la température ambiante comme référence est purement arbitraire, dans la mesure ou d'autres phénomènes interviennent et que ceux-ci dépendent essentiellement de la température. Il est donc indispensable de prendre la température à laquelle le champ coercitif est minimum pour chaque matériau comme référence la plus fiable [AR13]

Nous voyons donc que les mesures classiques peuvent difficilement valider ce modèle et qu'il est nécessaire d'analyser plus finement les différentes contributions à l'anisotropie et de voir quelle peut être leur évolution en fonction de la température. En effet seules les mesures thermo-magnétiques peuvent permettre de mettre en évidence le principal mécanisme impliqué, en observant expérimentalement l'évolution thermique du champ coercitif et en comparant qualitativement avec des "expériences théoriques" basées sur des modèles différents.

### 9.2.1. Thermo-aimantation

Il existe deux principales manières de représenter la courbe de thermo-aimantation. La théorie du champ moyen et la théorie des exposants critiques (équation de Arrott-Noakes). La seconde est plus appropriée, en général, pour représenter la transition (c'est à dire autour du point de Curie), mais elle a deux défauts : elle s'écarte très largement de la courbe expérimentale pour les basses températures et la valeur des exposants critiques dépendent du modèle utilisé (Heisenberg, 0.36, ou Ising 3D, 0.312). La première est moins précise autour de la transition, mais a l'avantage d'être applicable sur toute la gamme de température. Si l'on ajoute qu'elle repose sur un calcul relativement simple, basé sur des concepts facilement appréhendables, nous conviendrons qu'elle est plus élégante sur le plan qualitatif ce qui justifie entièrement son choix dans ce cadre.

Pour la phase cristalline nous écrivons :

$$J_{Sc}(T) = J_{0c} \tanh \left( \frac{J_{Sc} + \mu_0 H / w_c}{J_{0c}} \cdot \frac{T_{Cc}}{T} \right) \quad (9.1)$$

où  $w$  est le coefficient de champ moléculaire de Weiss, déterminé pour  $\mathcal{J} = 1/2$  par la température de Curie, la polarisation dans l'état fondamental et les masses molaire et volumique :

$$w = \frac{\mu_0 N_A m_V k_B T_C}{m_m J_0^2} \quad (9.2)$$

L'équation (9.1) n'a pas de solution, mais cela ne pose pas de problème, car son inversion a une solution triviale.

Pour la phase amorphe nous utiliserons la formule de Kobe-Handrich :

Table 9.1: Paramètres de la simulation. La fraction cristallisée,  $x$ , est déduite des diffractogrammes X,  $\Delta = 0.5$  est déduite d'une mesure sur le précurseur amorphe,  $T_{Cc} = 900$  K,  $T_{Ca} = 600$  K

$T_A$ (°C)	$v_x$ (%)	$\gamma$ ( $10^{-3}$ )
500	30	0.2
525	51	5
550	65	20
575	76	50

$$J_{Sa}(T) = \frac{1}{2}J_{0a} \left[ \tanh \left( (1 + \Delta) \cdot \frac{J_{Sa} + \mu_0 H_{eff}/w_a}{J_{0c}} \cdot \frac{T_{Ca}}{T} \right) + \tanh \left( (1 - \Delta) \cdot \frac{J_{Sa} + \mu_0 H_{eff}/w_a}{J_{0c}} \cdot \frac{T_{Ca}}{T} \right) \right] \quad (9.3)$$

où  $\Delta$  est le paramètre de fluctuation d'échange qui vaut environ 0.5 pour les amorphes à base fer. Cette équation est assez inélégante, puisqu'elle introduit un paramètre ad-hoc dont le sens physique est discutable et parce qu'elle conduit à des résultats étranges pour  $\Delta > 0.7$ . Elle a néanmoins le mérite d'exister, dans l'attente d'une meilleure formule (il y aurait certainement une piste à suivre en appliquant astucieusement la théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel). Cette équation peut être résolue numériquement en utilisant un algorithme assez simple [MBFR98].

Le couplage entre les phases est pris en compte, en le considérant de manière univoque (influence de la phase cristalline sur la phase amorphe), ce qui est parfaitement justifié si  $T_{Cc} \gg T_{Ca}$ . Le champ effectif vu par la phase amorphe est défini comme le champ moléculaire de Weiss :

$$\mu_0 H_{eff} = v_x \gamma w_c J_{Sc} \quad (9.4)$$

Le paramètre  $\gamma$  exprime la capacité de la phase amorphe à être polarisée par le champ d'échange intergranulaire. On trouve expérimentalement que  $0 < \gamma < 0.05$ , pour des fractions cristallisées  $0 < x < 0.8$ . Sachant que  $w \sim 500$ , nous voyons que le champ effectif varie de 0 (pas de couplage,  $v_x \rightarrow 0$ ) à environ 20 T ( $v_x \rightarrow 1$ ).

Enfin la polarisation du matériau est simplement donnée par une loi de mélange :

$$J_S(T) = v_x J_{Sc}(T) + (1 - v_x) J_{Sa}(T) \quad (9.5)$$

La valeur du paramètre  $\gamma$  doit être optimisée pour avoir la meilleure description des courbes expérimentales de l'aimantation à saturation et pouvoir être utilisée par la suite. Sur la Fig.9.3, nous avons représenté la décomposition des courbes d'aimantation à saturation, mesurées sur une série d'échantillons de Finemet recuits à différentes températures.  $J_{0c} = 1.4$  T et  $J_{0a} = 1$  T, les autres paramètres du calcul sont donnés Tab.9.1.

A priori, la valeur de  $\gamma$  doit pouvoir s'interpréter avec la théorie du champ moyen. En effet, le champ moyen décroît de manière exponentielle suivant la loi :

$$B_m = w J_S e^{-\delta/\ell_K} \quad (9.6)$$

9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

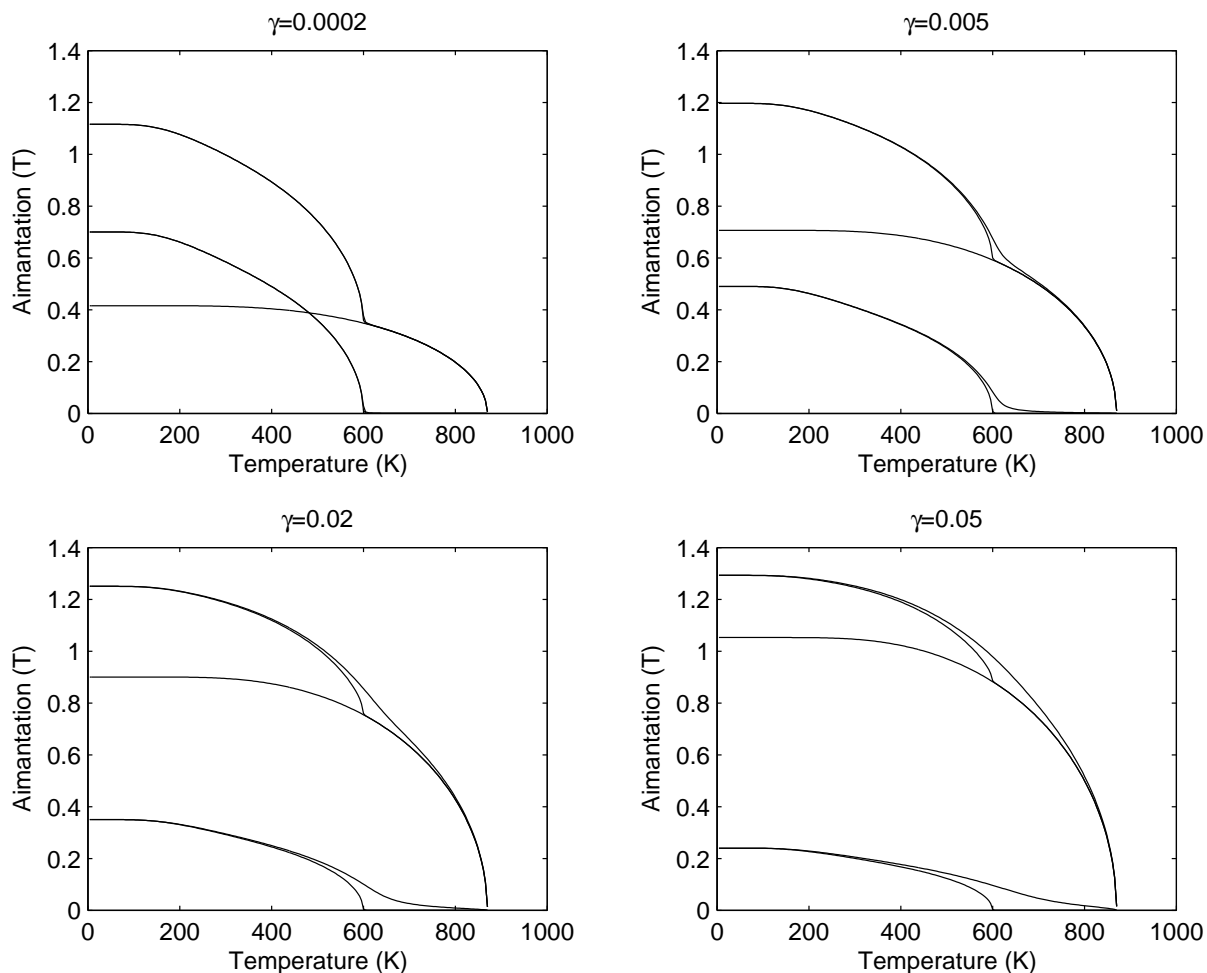


Figure 9.3: Décomposition des contributions de chacune des phases à l'aimantation à saturation. Pour  $\gamma \approx 0$ , l'aimantation est la somme des contributions de chacune des phases isolées. Pour  $\gamma = 0.05$ , la phase amorphe est polarisée presque jusqu'au point de Curie de la phase cristalline (voir les deux courbes du bas, représentant la phase amorphe isolée et polarisée).

## 9.2. L'anisotropie dans les nanomatériaux magnétiques

où  $\delta = D \left( v_x^{-1/3} - 1 \right)$  est la distance intergranulaire moyenne. Le paramètre  $\gamma$  est alors défini par

$$\gamma = \frac{B_m}{wJ_S} = e^{-\delta/\ell_K} \quad (9.7)$$

Sachant que pour le  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$   $\ell_K=35$  nm, les résultats du tableau montrent de manière éloquent que cette théorie explique mal le phénomène, puisque la distance intergranulaire ne dépasse pas 6 nm dans le cas qui nous intéresse. En fait, cette différence se comprend très bien si l'on songe que l'hypothèse de base du modèle standard de l'anisotropie aléatoire stipule que la longueur d'échange dans la phase intergranulaire est la même que dans le grain. Cette hypothèse est parfaitement valable aux basses températures, mais plus à l'approche de  $T_{Ca}$ .

Table 9.2: Champ moléculaire à la distance  $\delta$ , pour  $\ell_K=35$  nm

$\delta$ (nm)	1	1.7	2.8	5.4	35	100
$B_m/wJ_S$	0.97	0.95	0.92	0.86	0.37	0.06

Nous remarquons cependant, sur la Fig.9.4, qu'il existe une relation du type (9.6) dont le meilleur ajustement donne :

$$\gamma = 0.47e^{-\delta/0.74 \cdot 10^{-9}}$$

Cette valeur de la longueur d'échange intergranulaire de 0.74 nm correspond à 3 distances entre plus proches voisins dans l'amorphe. Cette valeur ne paraît pas absurde, puisque la matrice amorphe est paramagnétique dans cette zone. Il convient pourtant de rester prudent en ce qui concerne cette interprétation. En effet, les données sont parcellaires et le paramètre  $\gamma$  est assez difficile à extraire des mesures. Nous nous garderons également de tenter d'interpréter la valeur du coefficient 0.47 (même s'il est tentant d'y voir un facteur 1/2!).

### 9.2.2. Contribution de l'anisotropie magnétocristalline

Le modèle de l'anisotropie aléatoire considère l'anisotropie magnétocristalline comme seule contribution. Dans un développement restreint au premier ordre, Zener a démontré que l'anisotropie évolue en fonction de la température comme la puissance 10 de l'aimantation, pour une symétrie cubique (3 pour une symétrie uniaxiale), ce qui est bien vérifié expérimentalement [Zen54] (voir Fig.9.5).

$$K_1(T) = K_{10} \left( \frac{J_S(T)}{J_{S0}} \right)^{10} \quad (9.8)$$

### 9.2.3. Contribution de l'anisotropie magnétoélastique

La dépendance thermique du coefficient de magnétostriction, dans le cadre du modèle dit à "un ion" avec symétrie uniaxiale, fait intervenir des fonctions de Bessel [CC63]. Le formalisme étant assez complexe à manipuler, nous préférons nous en tenir au développement de Zener au



## 9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

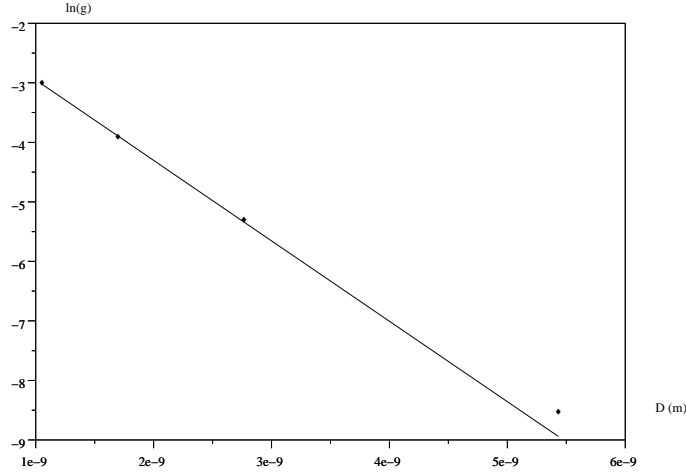


Figure 9.4: Logarithme de  $\gamma$  en fonction de la distance intergranulaire déduit de l'expérience avec le présent modèle.

premier ordre, pour une symétrie uniaxiale. Ce développement donne une dépendance au cube de l'aimantation, ce qui correspond sensiblement à une droite :

$$\lambda_{Si} = \lambda_{0i} \left( 1 - \frac{T}{T_{Ci}} \right) \quad (9.9)$$

Si l'on admet que la contrainte interne est due à la contraction différentielle lors du refroidissement du matériau après recuit à la température  $T_A$ , la contrainte dans chacune des phases peut s'écrire dans le cadre d'une hypothèse iso-déformation :

$$\sigma_a = - \left[ 1 - (2v_x - 1)^2 \right] (\alpha_a - \alpha_c) E_a (T - T_A) \quad \text{et} \quad \sigma_c = \left[ 1 - (2v_x - 1)^2 \right] (\alpha_a - \alpha_c) E_c (T - T_A) \quad (9.10)$$

D'où, en faisant la somme des énergies magnétoélastiques :

$$K_{me} = -\frac{3}{2} \left[ v_x \lambda_{0c} E_c \left( 1 - \frac{T}{T_{Cc}} \right) - (1 - v_x) \lambda_{0a} E_a \left( 1 - \frac{T}{T_{Ca}} \right) \right] \left[ 1 - (2v_x - 1)^2 \right] (\alpha_a - \alpha_c) (T - T_A) \quad (9.11)$$

En utilisant, dans le calcul, des valeurs objectives pour les différents paramètres, nous constatons, Fig.9.6, que la contribution magnéto-élastique à l'anisotropie locale est faible par rapport à l'anisotropie magnéto-cristalline, sauf, peut-être à basse température pour les fractions cristallisées importantes ou faibles, c'est à dire hors de la région qui nous intéresse. Nous ne considérerons donc pas cette contribution par la suite.

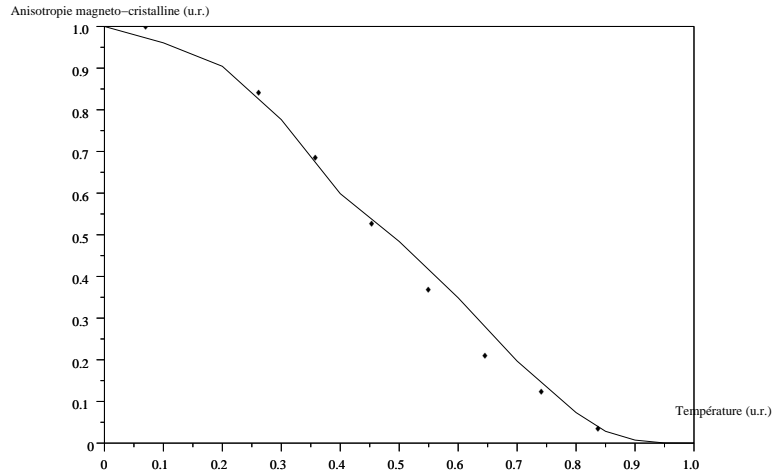


Figure 9.5: Anisotropie magnétocristalline réduite du fer pur en fonction de la température réduite. Points : mesure directe ; courbe : puissance 10 de l'aimantation mesurée. Pour le  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ , à température ambiante ( $T/T_C = 0.33$ ),  $K_1=8000 \text{ J.m}^{-3}$ .

Table 9.3: Paramètres de la simulation

Phase	$\alpha$ ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	$E$ (GPa)	$\lambda_0(10^{-6})$	$\lambda_{300K} (10^{-6})$	$T_C$ (K)
cristalline	12	200	-9	-6	900
amorphe	10	100	40	20	300

9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

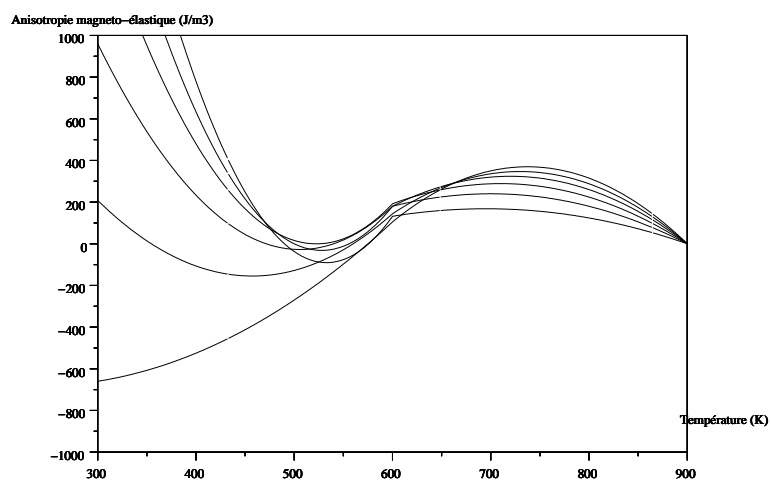


Figure 9.6: Anisotropie magnéto-élastique induite par la rétraction différentielle lors du refroidissement en fonction de la température, simulée pour du Finemet recuit à différentes températures; de haut en bas,  $T_A=490, 500, 520, 540, 560, 575^\circ\text{C}$ , avec les fractions cristallines correspondantes  $x=20, 30, 40, 50, 60, 70, 80\%$ . Les paramètres de simulation sont donnés Tab.9.3.

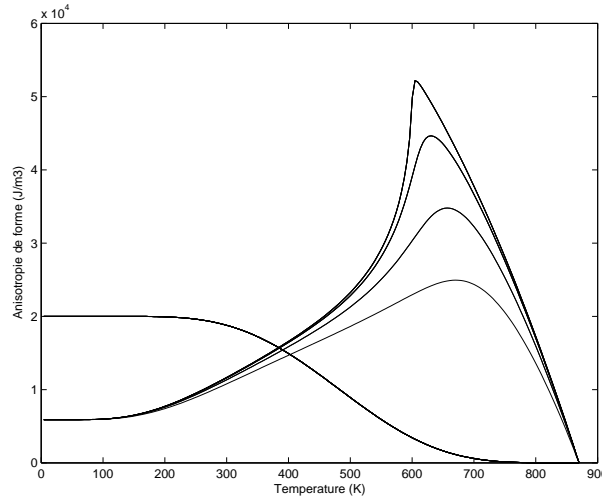


Figure 9.7: Comparaison entre la contribution de l'anisotropie de forme, calculée pour les cas correspondant au Tab.9.1 (de haut en bas pour  $v_x$  décroissant), et celle de l'anisotropie magnétocristalline. Dans tous les cas, l'anisotropie de forme domine au dessus de 400 K.

Il est cependant utile de remarquer que cette anisotropie admet une valeur nulle, légèrement au dessus de la température ambiante. Ce point de compensation pourrait être une explication pour l'origine du pic de Hopkinson que l'on observe dans ces matériaux, en particulier pour les fractions cristallisées faibles [AR13].

#### 9.2.4. Contribution de l'anisotropie de forme

Dans la mesure où on ne peut garantir que les particules sont parfaitement sphériques, il est nécessaire de faire intervenir l'anisotropie de forme. Il faut cependant prendre en compte le fait que la matrice amorphe a une aimantation non nulle. C'est donc le "contraste magnétique" qui intervient,

$$K_F = \frac{N_{\parallel} - N_{\perp}}{2\mu_0} (J_{Sc}(T) - J_{Sa}(T))^2 = \frac{\varepsilon}{5\mu_0} (J_{Sc}(T) - J_{Sa}(T))^2 \quad (9.12)$$

Il est important de remarquer que la décroissance de l'aimantation de l'amorphe étant plus rapide que celle des cristaux, nous trouvons contrairement à (9.8), un terme croissant avec la température jusqu'au point de Curie de la phase amorphe et même au delà, si elle est polarisée.

### 9.3. Modèles phénoménologiques

#### 9.3.1. Hypothèse de l'anisotropie magnétocristalline

Cette hypothèse constitue ce que nous appellerons le modèle standard, par analogie avec la cosmologie. Comme le modèle standard de cosmologie, il a été établi par une grande personnalité

## 9. Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire

scientifique incontestable et sa remise en cause n'est pas acceptée par la communauté scientifique. Comme nous allons le voir, lorsque le modèle standard est pris en défaut par l'expérience, on introduit des concepts (matière noire, énergie sombre, particules étranges!) dont le principal intérêt est de maintenir la cohérence du modèle, face aux démentis de l'expérience [Nar04].

Lorsque nous regardons l'évolution de la constante d'anisotropie en fonction de la température, nous constatons, à l'évidence, qu'elle décroît continûment jusqu'à la température de Curie. Il est donc impossible d'expliquer la croissance du champ coercitif simplement, par ce moyen. Il est cependant évident que, lorsque la matrice amorphe n'est plus magnétique, l'échange entre grains ne va plus être aussi efficace, bien qu'elle reste polarisée par les cristaux qui sont encore fortement magnétiques; c'est ce que nous avons montré au début de ce chapitre. Certains auteurs ont donc introduit une dépendance thermique de la constante d'échange qui tend vers 0 au point de Curie telle que :

$$A_a = A_{a0} \left( \frac{J_{Sa}(T)}{J_{0a}} \right)^2 \quad (9.13)$$

De cette manière, la localisation de l'anisotropie, ou l'augmentation de l'anisotropie aléatoire, s'explique par la diminution de la raideur d'échange de l'amorphe, ce qui paraît avoir du sens. Certains auteurs ont utilisé directement cette dépendance de la constante dans le modèle standard. De manière plus précise il est possible de tenir compte des deux constantes d'échange comme l'a démontré Suzuki [SC98] :

$$\frac{1}{\sqrt{A}} = \frac{1}{\sqrt{A_c}} + \frac{v_x^{-1/3} - 1}{\sqrt{A_a}} \quad (9.14)$$

Cette modélisation pose trois problèmes majeurs :

- \* la dépendance thermique de la constante d'échange n'est pas rigoureusement établie d'autant que la constante est mesurée à partir de la variation de l'aimantation dans les basses température selon la loi de Bloch en  $T^{3/2}$ , qui suppose qu'elle ne dépend justement pas de la température !
- \* le modèle dépend fortement de l'expression de la constante globale qui n'est pas fixée,
- \* le couplage disparaît totalement au delà de  $T_{C_c}$
- \* comme dans le modèle classique de l'anisotropie aléatoire, le champ coercitif augmente avec la fraction de cristaux, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux

Nous voyons donc que cette hypothèse est insuffisamment étayée, du fait qu'elle fait appel à des concepts au sens physique discutables.

### 9.3.2. Hypothèse de l'anisotropie de forme

Comme nous l'avons vu plus haut, l'anisotropie de forme ne peut être négligée dans des systèmes nanostructurés. Dans la mesure où elle dépend du contraste magnétique, qui augmente rapidement à l'approche du point de Curie de la phase amorphe, nous avons la possibilité de décrire l'augmentation de l'anisotropie dans cette région. Comme l'anisotropie magnétocristalline décroît rapidement avec la température, il est raisonnable de la négliger pour décrire le phénomène.

L'anisotropie effective devient donc :

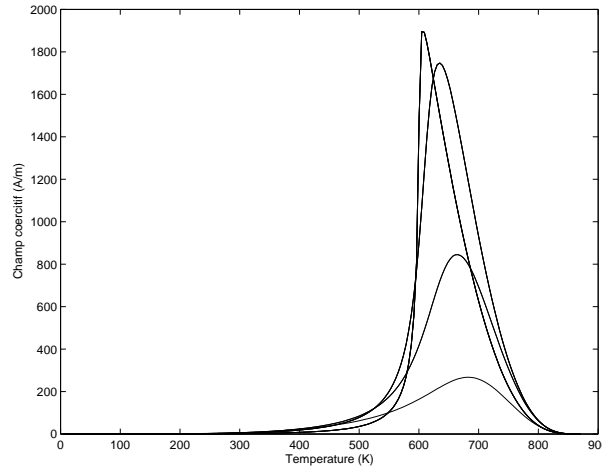


Figure 9.8: Champ coercitif calculé à partir de l'énergie démagnétisante, dans le cadre de la théorie de l'anisotropie aléatoire, avec une asphéricité  $\varepsilon=5\%$ . Les courbes de haut en bas sont calculées pour  $v_x=30$  ; 51 ; 65 et 76% (cf. Tab. 9.1). La relaxation superparamagnétique n'est pas prise en compte.

$$\langle K \rangle = \frac{v_x^2 K_F^4 D^6}{A^3} \quad (9.15)$$

Comme  $K_F$  dépend essentiellement de l'aimantation de la phase amorphe, la rapidité de la transition dépendra essentiellement de la description de l'aimantation de cette phase, c'est à dire de la polarisation induite par l'échange amorphe-cristal qui nécessite d'introduire un paramètre supplémentaire. Or, nous avons montré que ce paramètre peut être déduit par une mesure de thermo-aimantation, c'est à dire que c'est un paramètre indépendant du modèle. De plus, le sens physique de ce paramètre est bien compris dans le cadre de la théorie du champ moléculaire.

Nous avons mis ce modèle à l'épreuve en simulant le champ coercitif à partir du calcul de l'anisotropie effective

$$H_C(T) = \frac{2 \langle K \rangle (T)}{J_S(T)} \quad (9.16)$$

où  $\langle K \rangle$  est obtenue en introduisant (9.15) dans (9.12) en fonction de la température. Nous constatons, Fig.9.8, que l'hypothèse permet de décrire qualitativement le phénomène observé en donnant un ordre de grandeur correct, sans qu'il soit besoin d'introduire une dépendance thermique de la constante d'échange. Le modèle donne naturellement un champ coercitif qui diminue quand la fraction cristallisée augmente, car le paramètre de couplage grain/matrice  $\gamma$  augmente.

## 9.4. Conclusion

S'il est certain que l'anisotropie magnétocristalline locale a une certaine importance sur l'anisotropie aléatoire, nous avons montré que la contribution de l'anisotropie de forme devient dominante dès que la température s'élève notablement au dessus de l'ambiante. Sa prise en compte amène naturellement la suppression du couplage d'échange au dessus de la température de Curie de

### 9. *Couplages thermo-magnétiques dans les matériaux nanocristallins et anisotropie aléatoire*

la phase amorphe, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des paramètres supplémentaires internes au modèle et non mesurables. Le concept que nous avons présenté introduit, lui aussi, un paramètre supplémentaire, mais externe au modèle de l'anisotropie aléatoire et (à peu près) mesurable. Il est cohérent avec le fait que les alliages de type Hitperm, pour lesquels le contraste magnétique est plus grand, ont un champ coercitif cent fois plus élevé que les Finemet, ce que le modèle standard ne peut expliquer. Pourtant, dans le Hitperm50, les cristaux de FeCo ont une constante d'anisotropie magnétocristalline sensiblement égale à celle du Fe<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> et un diamètre moyen légèrement plus petit.

# 10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

## 10.1. Le consortium Européen de recherche « Hi-TF CORE »

Coordinateur : F. Mazaleyrat, SATIE-F

Partenaires universitaires :

L.K Varga, RISSPO-Budapest-H.

R. Kolano, INM-Gliwice-PL

P. Marin, IMA-Madrid-E

T. Kulik, WUT-Varsovie-PL

Partenaires industriels :

R. Leourgeois, Thales R&T-Orsay-F

T. Waekerlé, Imphy UGINE Précision-Imphy -F

J. Debudaj, Merawex-Gliwice-PL

F. Sporenberg, SPOGIP-Bochum-D.

A. Sztaniszlav, ICT-Budapest-H,

**Contrat 5ème PCRD, thème « Competitive and Sustainable Growth », action clé matériaux**

Moyens spécifiques : 1.8 M€ dont 350 k€ pour SATIE et 50 k€ pour la coordination

Les actions conduites dans le cadre de ce contrat s'insèrent dans les activités traditionnelles du pôle de compétence "matériaux magnétiques" (élaboration de nouveaux matériaux en partenariat avec des métallurgistes, contrôle des propriétés magnétiques) avec pour objectif la production industrielle de matériaux fonctionnant à haute température et haute fréquence (200°C et 500 kHz, respectivement) et leur applications dans des dispositifs d'électronique de puissance. En particulier, les applications visées sont dans le domaine de l'aéronautique et des véhicules électriques où les contraintes de fonctionnement sont sévères, mais les premiers débouchés sont plutôt dans le domaine des alimentations à découpage et de la métrologie à température usuelle.

Les matériaux sont des amorphes type FeSiBNbCu, FeCoSiBNbCu, FeZrNbCu et FeCoZrNbCu

Les objectifs sont les suivants :

- \* Mise au point de nouvelles compositions
- \* Industrialisation de la production des précurseurs amorphes
- \* Prototypage d'une ligne de traitement thermo-mécanique
- \* Industrialisation du traitement thermo-magnétique
- \* Production de composants à base de poudre
- \* Etude des propriétés magnétiques à haute température



## 10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

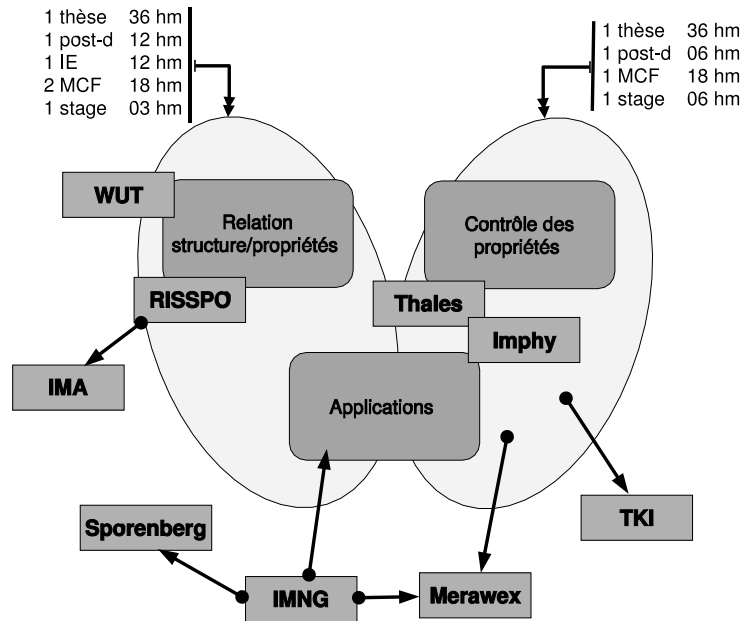


Figure 10.1: Schéma succinct des interactions dans le consortium autour des principales activités de SATIE

- \* Etude des propriétés magnétiques à haute fréquence
- \* Conception d'alimentations à découpage de grande puissance, pour applications embarquées
- \* Conception d'alimentations à découpage à haut rendement, pour applications domestiques
- \* Conception de capteurs de courant

SATIE intervient dans tous ces domaines, excepté ceux relevant de la métallurgie industrielle. Nous intervenons sur trois grands secteurs en deux sous-groupes, l'un animé par F. Alves (à droite sur le graphique), l'autre par F. Mazaleyrat (à gauche), en interaction plus ou moins forte avec la plupart des partenaires (voir Fig.10.1).

### 10.2. Nouveaux alliages à base de FeCo, structure et propriétés.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des alliages de composition  $(Fe_{100-x}Co_x)_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$  où  $x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 80$ . A titre de comparaison, nous avons également étudié les alliages de type  $(Fe_{100-x}Co_x)_{78}Si_9Nb_3B_9Cu_1$

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet des traitements magnétothermiques et thermomécaniques sur les propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Nous nous attachons, en particulier, à déterminer les mécanismes qui conduisent à l'induction d'une anisotropie uniaxiale.

Pour cela, les alliages ont été recuits sous champ longitudinal (800 A/m), sous champ transverse (12 kA/m) et sous contrainte (200 MPa).

La comparaison, Fig. 10.2, entre l'amplitude des anisotropies induites par les différents traitements montre, tout d'abord, que les recuits sous champ longitudinal et transversal n'ont pas le

### 10.3. Etude des changements de phases magnétiques pendant la cristallisation.

même effet pour les compositions pour lesquelles  $x > 20\%$  (en dessous de cette valeur, l'anisotropie longitudinale est toujours un peu plus grande, du fait de l'effet de forme). En particulier, le champ longitudinal n'a plus d'effet et le champ transversal a un effet diminué par rapport à ce que l'on pouvait attendre en comparant avec les travaux de Yoshizawa [YFP<sup>+</sup>03]. Nous avons donc reproduit l'expérience en utilisant les alliages de la seconde famille, similaires à ceux de Yoshizawa. En comparant les résultats sur la Fig. 10.3, nous constatons que l'accord est bon jusqu'à 50% seulement. En fait, le problème est dû à l'insuffisance du champ appliqué pendant le recuit. En effet, ces alliages conçus pour les hautes températures ont tout naturellement une aimantation forte à la température de recuit, en raison du point de Curie élevé de la phase cristalline (850-900°C au lieu de 600°C). Cela implique un champ démagnétisant important à la température de recuit qui réduit l'efficacité du champ appliqué.

En ce qui concerne l'anisotropie induite par une contrainte, il est intéressant de noter qu'elle change deux fois de signe. Pour  $x=0$  et 10, le phénomène est assez bien compris : dû à l'allongement plus important de la phase amorphe (dans l'état liquide surfondu pendant le recuit) par rapport aux cristaux (qui fluent peu car il n'y a pas de dislocations dans un nanocristal), il reste une contrainte de traction sur les cristaux après recuit. Le coefficient de magnétostriction des cristaux ( $\lambda_S^{cr}$ ) étant négatif, le cycle est couché. On peut donc en déduire, que pour  $x=20\%$ , les cristaux ne sont pas magnétostrictifs, ce qui n'est pas étonnant pour une composition Fe-Co-Si. Comme  $\lambda_S^{cr}$  n'est pas connu, il est déduit par la formule

$$\lambda_S^{cr} = [\lambda_S^{nX} - (1 - v_X) \lambda_S^{ac}] / v_X \quad (10.1)$$

On note que la corrélation est assez bonne jusqu'à un taux de Co de 20%, quantitativement et qualitativement, jusqu'à 50%. En fait, les alliages riches en cobalt coulent beaucoup moins que ceux riches en fer (voir la courbe d'allongement  $\Delta L/L$ ) car la température de transition vitreuse augmente, alors que la température de cristallisation diminue. Il est très probable que la contrainte interne résiduelle (après refroidissement), résultant de la tension appliquée pendant le recuit, dépend fortement de l'écart  $T_x - T_g$  (voir la thèse de Z. Gercsi [Ger04]) Pour  $x=80\%$ , il est difficile d'expliquer l'anisotropie à nouveau positive puisqu'un  $\lambda_S^{cr} < 0$  est assez peu probable (cf. Fig. 10.4).

Ces travaux montrent qu'il est possible, par un simple recuit sous champ, de produire un matériau avec une faible perméabilité et donc capable de stocker de l'énergie. Cette propriété peut être importante dans les applications en électronique de puissance, notamment pour des alimentations de type fly-back symétrique, mais aussi pour des capteurs magnéto-impédants à grande linéarité (cf. [AR34]).

### 10.3. Etude des changements de phases magnétiques pendant la cristallisation.

Comme nous l'avons vu plus haut, les changements de phases magnétiques, en fonction de la température dans les alliages nanocristallisés, ont été étudiés en détail dans les années 94 à 2000. En revanche, nous n'avons recensé aucune étude de ce type, menée in-situ pendant la cristallisation. Etrangement, notre article de 1996 reste, à notre connaissance, le seul à traiter ce sujet dans la littérature. Nous avons montré, pour le Finemet, que la cristallisation se produit, au départ, dans une phase superparamagnétique qui se bloque peu à peu au cours du recuit

10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

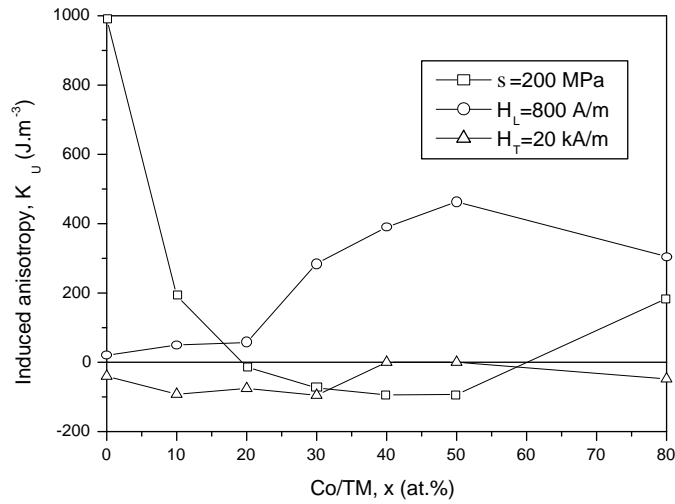


Figure 10.2: Comparaison entre anisotropie induite par contrainte et par champ, pendant la nanocristallisation d'alliages  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ .

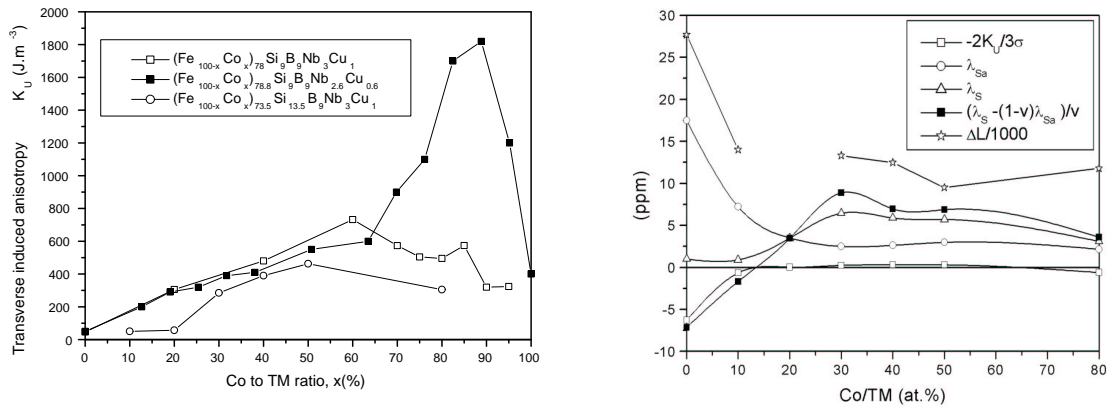


Figure 10.3: Variation de l'anisotropie induite en fonction du taux de Co. Les carrés pleins sont pris dans [YFP<sup>+</sup>03]

Figure 10.4: Coefficients de magnétostriction, anisotropie réduite  $(-2K_U/3\sigma)$ , en comparaison avec l'allongement du ruban durant le recuit.

### 10.3. Etude des changements de phases magnétiques pendant la cristallisation.

(superferromagnétisme). Le sujet n'avait été qu'effleuré, bien qu'à l'évidence, il eût mérité plus d'attention. Ce faisant, l'étude des alliages à base de FeCo a montré certaines particularités que l'on ne trouve pas sur les Finemet. En particulier, pour certaines compositions, le champ coercitif est nettement plus élevé que ne le laisse attendre le modèle de l'anisotropie aléatoire. La très haute anisotropie, qu'il est possible d'induire par un recuit sous champ pour certaines compositions, est également surprenante. Nous avons tout de suite soupçonné que les couplages magnétiques suivent des processus différents et nous avons donc eu l'idée de reproduire les mêmes mesures in-situ pour regarder quelles phases magnétiques sont présentes pendant la cristallisation et à partir de quel moment le processus d'anisotropie aléatoire se met en place.

Sur la Fig. 10.5, nous avons représenté, en haut, l'induction à saturation, qui est représentative de la fraction cristallisée et, en bas, le champ coercitif. Pour l'alliage de type Finemet contenant une faible fraction de cobalt, le processus est exactement similaire à celui que nous avons mis en évidence en 1996 [AR2]. Etant donné la taille des cristaux ( $\sim 10$  nm), l'ordre de grandeur de la constante d'anisotropie ( $\sim 10$  kJm $^{-3}$ ) et la température de mesure, le départ de la cristallisation se produit dans une phase superparamagnétique parfaitement relaxée (SPR) dans la période de mesure ( $\sim 30$  ms). A partir d'une certaine densité critique de nanoparticules, les interactions dipolaires bloquent le superparamagnétisme (SPB), ce qui a pour effet d'augmenter graduellement le champ coercitif, jusqu'à ce que la cristallisation s'arrête. L'alliage le plus riche en cobalt présente un comportement identique, excepté que le superparamagnétisme est bloqué dès le début de la cristallisation. Cela est dû au fait que la température de blocage intrinsèque est plus élevée, car les particules riches en Co sont nettement plus anisotropes, parce qu'une partie des grains a un diamètre sensiblement supérieur (la distribution de tailles de grains est beaucoup large que dans le Finemet, qui est quasiment monodisperse [AR28]). A la fin du recuit, quand la température diminue, le champ coercitif croît : c'est la signature de la phase SPB. L'anisotropie aléatoire (Random Anisotropy, RA) se met progressivement en place, comme le montre la chute de  $H_C$  pour les températures un peu plus basses (entre 450 et 300°C selon les alliages). Nous assistons donc directement au phénomène de délocalisation de l'anisotropie, thermiquement induite.

A l'opposé de cette situation, certains alliages présentent une brutale montée du coercitif dès l'amorce de cristallisation, puis un adoucissement graduel (Fig.10.6). Ce phénomène qui n'avait jamais été observé auparavant est lié, soit au fait que la phase amorphe n'est pas tout à fait paramagnétique (les particules ne peuvent relaxer, du fait de leur couplage magnétostatique via l'amorphe), soit à une anisotropie de forme et/ou magnétocristalline des nanograins plus élevée (température de blocage intrinsèque supérieure à la température de recuit). Ils ont donc un comportement dur de type Stoner-Wholfarth, SW (ou AANS!), qui se manifeste par une grande coercitivité. Dans cette phase, l'anisotropie est localisée et non relaxée. Au fur et à mesure que la densité de particules augmente, le couplage d'échange inter-particules augmente et moyenne peu à peu l'anisotropie, ce qui est révélé par la chute rapide de la coercitivité qui se stabilise lorsque que la cristallisation s'arrête. Nous assistons ici à une délocalisation structurellement induite. La baisse de la température, en fin de recuit, entraîne une nouvelle baisse de  $H_C$  (délocalisation thermiquement induite), ce qui prouve que l'on est dans une phase RA et non SPB.

Dans le cas de certains alliages Hitperm ( $x=40$  ou  $50$ ), la phase amorphe est encore très loin de son point de Curie à la température de cristallisation. Il en résulte que le couplage d'échange est suffisamment fort pour que la délocalisation de l'anisotropie soit immédiate, donc les cristaux sont, dès le départ, dans la phase RA, comme nous le voyons sur la Fig.10.7. Ce graphe montre également la transition SW $\rightarrow$ RA ( $x=30\%$  et  $T_{Ca} \approx T_A$ ) et un comportement du même type mais plus relaxé ( $x=10\%$  et  $T_{Ca} \ll T_A$ ).

10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

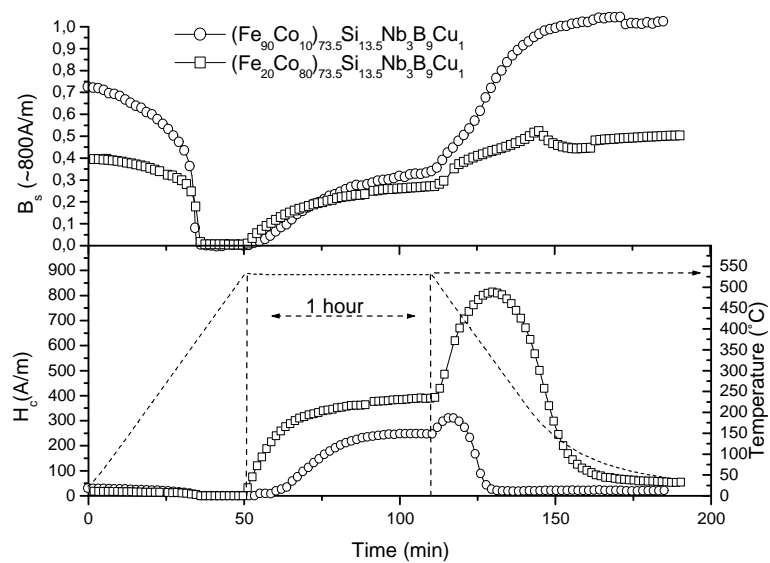


FIG. 10.5: Evolution de l'aimantation à saturation, en fonction du temps, pendant le recuit de deux alliages de type Finemet avec substitution de cobalt. Transition de phase SPM→SPB

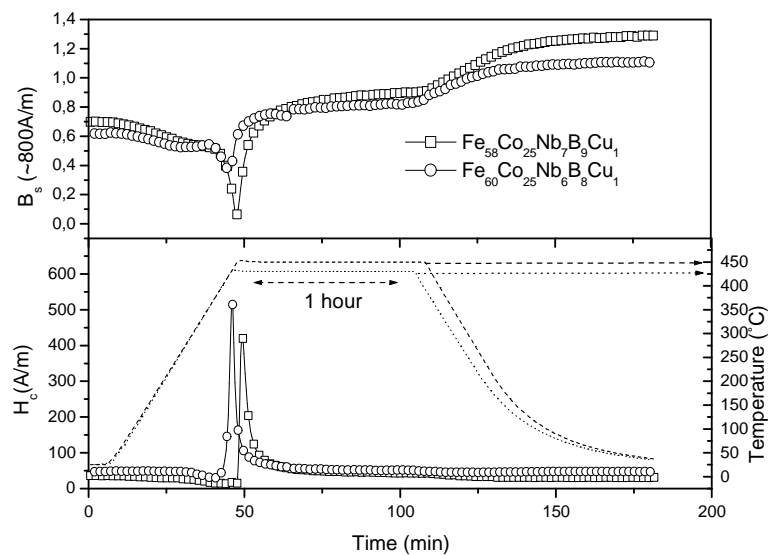


FIG. 10.6: Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps pendant le recuit de deux alliages de type Hitperm au niobium. Transition SW→RA

### 10.3. Etude des changements de phases magnétiques pendant la cristallisation.

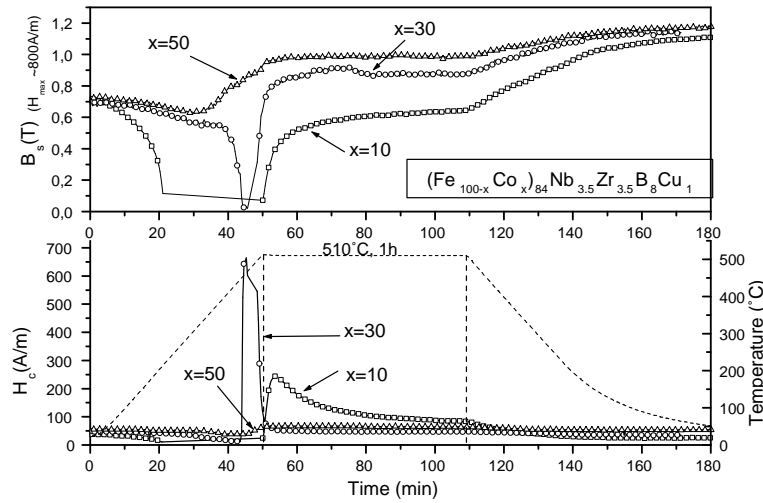


FIG. 10.7: Evolution de l'aimantation à saturation, en fonction du temps pendant le recuit de deux alliages de type Hitperm au zirconium. La phase RA existe dès l'amorce de cristallisation dans certains cas.

Comme la nature refuse souvent de se conformer à nos classifications parfois réductrices, la plupart des alliages montre un comportement intermédiaire entre ces situations idéales. Sur la Fig.10.8, nous constatons que le champ coercitif monte progressivement avant de diminuer pendant l'isotherme. Ce comportement correspond à une phase SPB, relativement relaxée au début et que le couplage dipolaire bloque progressivement. Quand la fraction cristallisée devient notable, la délocalisation de l'anisotropie se produit tout de même, bien que la matrice amorphe soit paramagnétique ( $T_X - T_{Ca} \approx 20$  K). On a donc une transition SPB  $\rightarrow$  RA qui est, en fait, une situation intermédiaire entre SPM  $\rightarrow$  SPB et SW  $\rightarrow$  RA. Ces résultats montrent que le couplage d'échange entre nanograins est possible, au travers d'un médium paramagnétique, s'ils sont suffisamment proches. Cela est cohérent avec notre interprétation des courbes de thermoaimantation (§ 9.2.1.), qui plaide pour l'existence d'une longueur d'échange de l'ordre de quelques distances interatomiques dans un milieu paramagnétique polarisé.

Nous voyons, au travers des analyses précédentes, que la nature des phases magnétiques ne dépend pas que des propriétés physiques des particules et de la température, mais aussi de la structure du système. La relation entre structure et propriétés se voit très bien quand on représente l'évolution du champ coercitif pendant le recuit en fonction de la fraction cristallisée (Fig.10.9).

Nous avons sélectionné, dans cette figure, trois types de comportements. La courbe en sigmoïde croissante correspond à la transition SPM  $\rightarrow$  SPB, la courbe en sigmoïde décroissante correspond à la transition SW  $\rightarrow$  RA et les deux courbes en cloche correspondent à la situation intermédiaire. La courbe correspondant à la phase RA exclusive n'a pu être représentée, car la phase amorphe est ferromagnétique pendant le recuit (la fraction cristalline est déduite de la valeur de l'induction maximale, ce qui impose que la phase amorphe soit paramagnétique). Il y a, évidemment, une incertitude importante sur la fraction cristallisée, car les nanocristaux ne sont pas saturés dans le champ de mesure utilisé ici (1 kA/m). C'est pour cette raison que nous avons entrepris de faire

10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

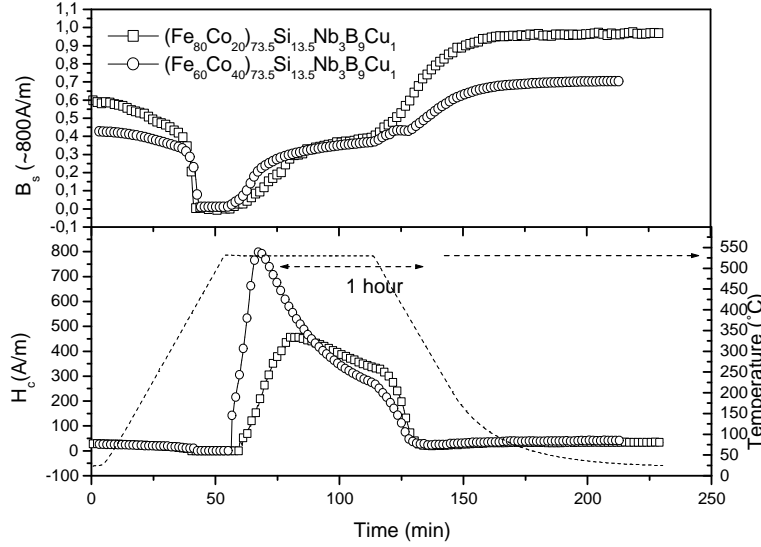


FIG. 10.8: Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps pendant le recuit de deux alliages de type Finemet au cobalt. Transition SPB→RA

des mesures structurales au synchrotron de Grenoble, dans les mêmes conditions (température, vitesse de chauffage).

La forme de la courbe pour la transition SW→RA peut se justifier de manière assez simple. En effet, la température de blocage extrinsèque mesurée à 37 Hz, s'écrit, en tenant compte des interactions dipolaires

$$T_B = \frac{(E_{dip} + K_1) V}{17k_B} = \frac{(\beta v_X J_S^2 / \mu_0 + K_1) V}{17k_B} \quad (10.2)$$

où  $\beta$  est un coefficient dépendant, à priori, de la coordinance. Le champ coercitif s'écrit en valeurs réduites :

$$h_C = 1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} = \sqrt{\frac{102\mu_0 k_B T_A}{(\beta v_X J_S^2 + \mu_0 K_1) \pi D^3}} \quad (10.3)$$

Sachant que la taille de grain n'évolue pas sensiblement au cours du processus de cristallisation, nous pouvons regrouper les termes qui sont constants pendant l'isotherme et introduire le coefficient de dureté magnétique  $\kappa = 2\mu_0 K_1 / J_S^2$  :

$$h_C = 1 - \frac{\Gamma}{\sqrt{2\beta v_X - \kappa}} \quad (10.4)$$

avec  $\Gamma = \sqrt{\frac{204\mu_0 k_B T_A}{\pi D^3 J_S^2}} \sim 0.5$  pour les paramètres physiques et structuraux du Finemet ( $D = 10\text{nm}$ ,  $J_S = 1\text{ T}$  à  $800\text{ K}$ ). Pour des particules très douces, l'énergie dipolaire est beaucoup plus grande que l'anisotropie, d'où  $\kappa \approx 0$ . Si nous considérons l'anisotropie de forme comme principale

### 10.3. Etude des changements de phases magnétiques pendant la cristallisation.

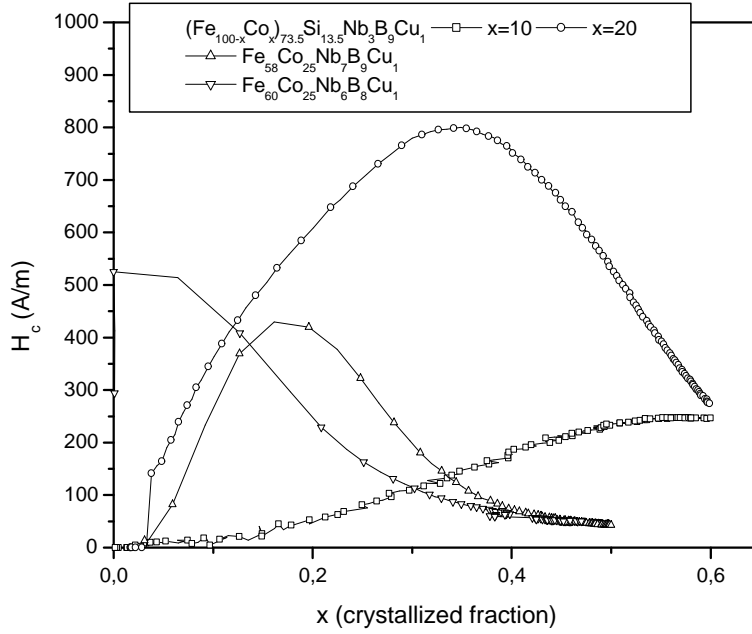


FIG. 10.9: Evolution du champ coercitif en fonction de la fraction cristallisée pendant la phase de cristallisation

source d'anisotropie, le dénominateur de (10.4) devient  $\sqrt{2\beta v_X + 2\varepsilon/5}$ . Nous avons représenté, Fig.10.10, le champ coercitif en valeurs réduites à partir de l'équation (10.4) pour deux valeurs de  $\kappa$  ( $\kappa = 0.1 \equiv \varepsilon = 0.25$ ). Dans ce calcul, nous considérons les particules monodisperses : il suffit d'introduire une distribution de taille relativement étroite pour étaler la transition SPR→SPB et retrouver une courbe plus conforme aux mesures (Fig.10.11).

Pour le cas d'une transition SW→RA, le modèle classique en considérant  $K_1$ ,  $D$  et  $A$  constants devrait donner  $h_c \propto v_X^2$ , ce qui s'oppose à l'expérience. En fait, le modèle standard de l'anisotropie aléatoire ne s'applique que si la phase interfaciale permet un échange intergranulaire intégral, c'est à dire que la phase amorphe doit être ferromagnétique, ce qui n'est pas le cas ici. En accord avec la théorie du "dipolar softening" que nous avons développé dans [OC3], nous pouvons considérer la densité linéique d'énergie d'interaction dipolaire (modèle à deux particules) comme une raideur d'échange équivalente. Elle s'écrit :

$$A_d = v_x^{4/3} \frac{J_S^2 D^2}{16\pi\mu_0} \quad (10.5)$$

Ce terme est de l'ordre de  $10^{-12} \text{ J.m}^{-1}$ , soit un ordre de grandeur en dessous de la raideur d'échange des matériaux ferromagnétiques cristallins. En remplaçant la raideur d'échange dans la formule de l'anisotropie aléatoire par cette expression (en négligeant toutes les interactions d'échange) et en réduisant au champ d'anisotropie moyen pour un matériau parfaitement couplé (modèle standard), nous obtenons :

$$h_C = \frac{\Lambda}{v_X^2} \quad (10.6)$$



## 10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

avec  $\Lambda = A_d/A \approx 10$  pour des nanoparticules de Fe riches en Co. En phase finale de cristallisation, le champ coercitif sera environ 10 fois supérieur à celui donné par le modèle standard. Lors du refroidissement, le couplage d'échange reprend ses droits et le coercitif doit se rapprocher de la valeur donnée par le modèle standard.

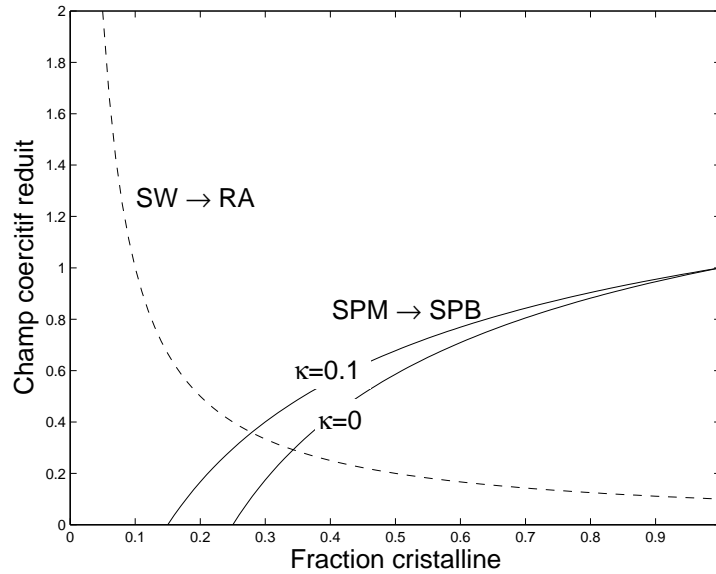


FIG. 10.10: Allure théorique du champ coercitif, en fonction de la fraction cristallisée, pendant le recuit. Les lignes continues sont pour la transition SPM→SPB (10.4) en prenant ou non en compte l'anisotropie locale. La ligne pointillée représente la transition SW→RA (10.6). Les courbes sont renormalisées pour la visualisation.

### 10.4. Conclusion

Des nanomatériaux magnétiques à base de Fe-Co obtenus par la cristallisation d'un précurseur amorphe en vue d'une application à haute température ont été étudiés. Les trois principales familles d'alliages dopés au cobalt étaient :

- \* Une basée sur le FINEMET  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  qui possède la meilleure douceur magnétique, et sa dérivée  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$
- \* Une basée sur le NANOPERM ou HITPERM  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{84}\text{B}_7\text{Nb}_{3.5}\text{Zr}_{3.5}\text{Cu}_1$  et  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{84}\text{B}_8\text{Nb}_7$  qui ont une grande aimantation à haute température,
- \* Un nouveau type d'alliage  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{84}\text{B}_8\text{Nb}_5\text{P}_2$  qui possède des propriétés à haute température similaires au précédent mais qui a le grand avantage de pouvoir être coulé dans l'air.

Ces alliages seront fournis par nos partenaires : L.K. Varga (RISSPO Budapest-H), R. Kolano (IMN Gliwice-PL).

**Relation structure propriété :** Les propriétés magnétiques des différents alliages ont été étudiées en fonction des traitements thermiques et corrélées avec les données structurales issues de la spectroscopie Mössbauer et de la diffraction de rayons X. Ces études ont montré que la dureté

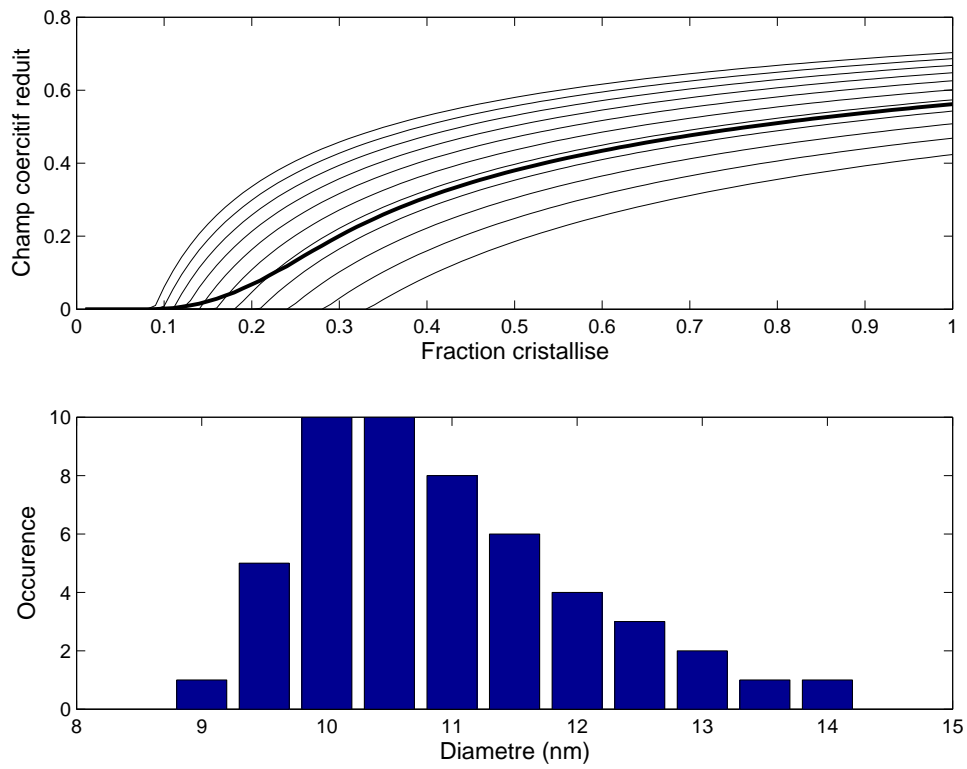


FIG. 10.11: Effet d'une distribution de tailles de grains sur l'évolution du champ coercitif, en fonction de la fraction cristallisée dans les phases SPR et SPB.

## 10. Alliages nanocristallins à base de FeCo

magnétique, qui augmente d'un ordre de grandeur lorsque la teneur en cobalt excède 30% de la teneur en métaux de transition, est due à la précipitation d'une phase relativement dure proche de  $\text{Fe}_2\text{Co}$ , quelque soit la teneur en Si (au lieu d'une solution solide (Fe-Co-Si)). Nous avons également montré sur des alliages de type Fe-Co-Nb-B, que la croissance de grain au-delà de 20 nm, fait basculer les processus d'aimantation d'un régime d'anisotropie aléatoire (rotation et mouvement de paroi libre) à un régime de piégeage des parois de Bloch.

**Comportement à haute température :** Dans le passé, nous avons intensivement étudié les propriétés à haute température de Finemet et l'aspect le plus intéressant est ce qu'on peut appeler la température de découplage à laquelle l'anisotropie aléatoire est détruite (c'est-à-dire que le champ coercitif devient important). Cette température de découplage arrive au point Curie de la phase amorphe restante environnant 350 °C. Nos expériences avec le FeCoSiBNbCu ont montré que la température de découplage peut aller jusqu'à 600 °C. Ce phénomène est probablement dû aux fortes interactions d'échange entre les nanocristaux. Nous avons également étudié les phases magnétiques dans lesquelles cristallisent ces matériaux. Nous avons montré que certains alliages ne cristallisent pas dans une phase superparamagnétique (comme c'est le cas en général), mais dans une phase de type Stoner-Wohlfarth (anisotropie locale). Nous avons montré expérimentalement la délocalisation progressive de l'anisotropie par le processus d'anisotropie aléatoire, pendant la cristallisation.

# 11. Nanocomposites métal-ferrite

Ces travaux ont été en partie soutenus par le projet interdisciplinaire (SC, SPM, SPI) du programme matériaux du CNRS, entre 8 unités CNRS (octobre 1999-septembre 2001), coordonné par J. Degauque, LPMC-Toulouse.

Nos principaux partenaires étaient :

Y. Champion, D. Michel, CECM-Vitry/Seine,

J.M. Grenèche, LPEC-Le Mans

G. Pourroy, IPCMS-Strasbourg

P. Langlois, LIMHP-Villetaneuse (hors projet CNRS)

Autres partenaire : J. Teillet, GMP-Rouen, G. Le Caer, LSG2M-Nancy, D. Stuerga, LRRS-Dijon

Moyens spécifiques : 250 kF dont 45 kF pour le LESiR

Thèse de J. Moulin (1998-2001)

## 11.1. Pourquoi étudier des nanocomposites ?

Les ferrites se trouvent souvent limités par leur faible induction, leur perméabilité modeste et leur manque de stabilité thermique. Les nanocristallins de type Finemet, ou les amorphes, sont, eux, limités par leur forme en ruban et leurs propriétés mécaniques. En effet, il n'est pas possible de fabriquer de circuits autres qu'enroulés. Ils sont donc anisotropes et posent des problèmes de formage. Ils se trouvent donc exclus de certaines applications d'avenir comme, par exemple, les transformateurs planaires.

La première idée a été de broyer des nanocristallins en une poudre micrométrique et de l'agréger. Cette voie a été étudiée dans notre laboratoire (Thèse de V. Léger et travaux ultérieurs dans le cadre du projet HiT-F core) avec nos partenaires Imphy et THALES. Les propriétés obtenues sont prometteuses, car le broyage ne paraît pas trop modifier les propriétés intrinsèques du matériau. Pourtant, cette voie a aussi ses limitations, car il reste forcément un entrefer réparti, qui diminue la perméabilité et l'induction effectives.

Dans les études que nous avons menées sur les nanocristallins, nous avons constaté l'effet de la coexistence d'une phase magnétique nanocristalline et d'une seconde phase ferromagnétique ainsi que l'influence de leurs proportions respectives. Partant de ces observations, nous avons imaginé un nouveau produit qui serait constitué d'une phase magnétique isolante (ferrite) et d'une phase ferromagnétique composée de nanograins.

Pourquoi une nanopoudre ferromagnétique ? Pour un métal ferromagnétique l'épaisseur de peau à 1 MHz est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Si les grains ont un diamètre de quelques 10 nm, on devrait éviter

## 11. Nanocomposites métal-ferrite



FIG. 11.1: Vue du réacteur de fusion en milieu cryogénique (brevet CECM). Le métal en surfusion est maintenu en lévitation magnétique dans l'azote liquide

les problèmes de courants de Foucault, même en cas de formation d'agrégats. On espère obtenir une disparition de l'anisotropie magnétocristalline, grâce au couplage d'échange entre grains au travers de la phase ferrite.

Quel métal utiliser ? Si la conductivité du métal ne pose pas de problèmes, on peut utiliser du fer pur, de manière à augmenter fortement l'induction. Par exemple, un "dopage" de ferrite MnZn avec 20% de fer permettrait de porter l'induction à 0,8 T.

### 11.2. Elaboration

Les poudres nanocristallines de fer sont élaborées par le procédé de fusion cryogénique (cf. FIG.11.1). Celui-ci consiste à condenser dans l'azote liquide la vapeur métallique du métal fondu et surchauffé. On obtient des particules isolées, de taille de l'ordre de quelques dizaines de nm (rendement, 1g.min<sup>-1</sup>) qui, après collection dans un liquide inerte (hexane) s'agglomèrent (voir FIG.11.2). La difficulté majeure est alors de fragmenter les agglomérats et de disperser de manière homogène les particules de fer avec celles de ferrite. Un premier essai avec un ferrite Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub> chamotté (non fritté) n'a pas donné de bons résultats car l'atmosphère oxydante nécessaire à la formation de la phase spinelle du ferrite, difficile à obtenir, dégradait les propriétés du fer.

La poudre de fer a été ensuite mélangée avec une poudre obtenue par concassage puis broyage (6 h) d'un ferrite commercial Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>. Différents taux volumiques de fer (6%, 12% et 23%) ont été testés avec plusieurs temps de co-broyage (15 min, 30 min, 1h et 2h). Le mélange final est compacté dans une presse isostatique à 1 GPa et le frittage se fait sous hélium à 500°C. Par cette technique, les échantillons ont une densité relative qui avoisine 80%. La perméabilité relative des composites est faible dans tous les cas (entre 5 et 6), mais stable jusqu'à 400 MHz dans certains cas.

Les mesures au VSM (magnétomètre vibrant) ont montré que le ferrite participait bien à l'aimantation globale, sans pour autant que celle-ci atteigne sa valeur théorique maximale. D'autres

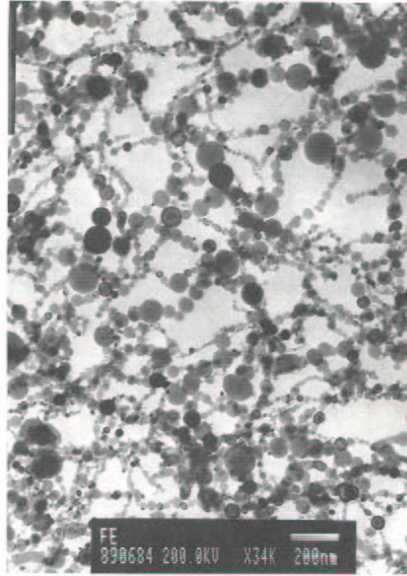


FIG. 11.2: Microscopie électronique à transmission de poudres nanométriques sphériques de 20 nm diamètre moyen

échantillons, contenant du fer dispersé dans une matrice d'alumine, ont montré que l'aimantation atteignait sa valeur théorique, celle du fer pondérée par son taux volumique. Il semblerait donc que le mélange, puis frittage, du fer avec le ferrite, génère un processus d'oxydation du fer et de réduction du ferrite. Le champ coercitif est assez élevé ( $\sim 10$  kA/m), quelle que soit la composition. Cette valeur semble principalement due à la contribution du fer.

La visualisation de la microstructure des composites par MEB (Microscopie Électronique à Balayage) a montré que les particules métalliques sont bien dispersées (cf FIG.11.3). Si les mesures magnétiques ont révélé une augmentation de l'induction à saturation du matériau grâce au métal, les propriétés douces ne sont pas obtenues, particulièrement avec le fer. En effet, les conditions de frittage ne sont pas suffisantes pour densifier le matériau et éliminer de façon complète les contraintes internes introduites par le broyage. Ces contraintes, associées à la porosité résiduelle, limitent la perméabilité ( $\mu_R \approx 5$ ) et induisent un champ coercitif trop important (environ  $10$  k Am<sup>-1</sup> pour les composites au fer).

D'autre part, plusieurs méthodes expérimentales, comme la spectrométrie Mössbauer (LPEC) et des mesures d'aimantation à saturation, ou d'aimantation en fonction de la température, ont montré qu'une réaction d'oxydoréduction a lieu entre les particules de fer et le ferrite, lors du frittage. Cette réaction dégrade l'aimantation à saturation et est préjudiciable aux propriétés douces du matériau. En revanche, les investigations menées sur le composite contenant du permalloy ont montré que cette réaction d'oxydoréduction est limitée, voire absente, entre le ferrite et le FeNi<sub>75</sub> (cf Fig.11.4). Alors que le composite au Fe montre le doublet caractéristique du Fe<sup>2+</sup> et une large distribution de champ hyperfin, le spectre du composite au FeNi ne contient qu'un sextet de fer métallique et les deux sextets confondus des sites octa et tétraédriques du Fe<sup>3+</sup>. Les courbes de thermoaimantation corroborent cette analyse : le ferrite du composite au fer révèle 3 points de Curie. Le composite obtenue avec du FeNi a de bien meilleures propriétés magnétiques ( $H_C = 2300$  A.m<sup>-1</sup>,  $\mu_R = 14$ ), mais il n'existe pas de couplage fort entre les deux

## 11. Nanocomposites métal-ferrite

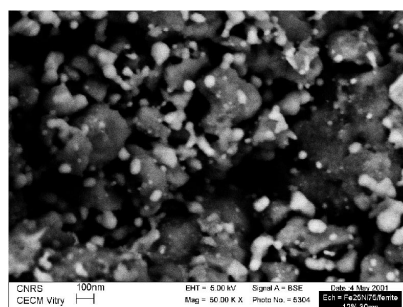


FIG. 11.3: Image MEB de la dispersion des nanoparticules de FeNi

phases. En effet, contrairement à ce que nous avons observé dans les rubans nanocristallins, la transition para/superpara du ferrite est franche. C'est pourquoi les propriétés des composites sont dominées par l'anisotropie de la phase la plus dure, le fer, dans le cas du composite au fer et le ferrite, dans le cas du composite au permalloy.

Enfin, le ferrite a été étudié sans métal, mais dans les mêmes conditions d'élaboration que les composites. Il a été broyé, de manière à obtenir une taille de grain d'environ 10 nm, puis fritté de manière à faire croître les grains. Cette étude a permis de démontrer que le joint de grains non-magnétique est relativement important dans le ferrite (environ 3 nm), particularité que l'on attribue au mode d'élaboration par broyage. Cette valeur de l'épaisseur de la couche non-magnétique a été évaluée, indépendamment, par spectrométrie Mössbauer (qui permet de mettre en évidence un sextet qui n'existe pas dans le ferrite avant broyage et qui a un champ hyperfin plus faible) et par des mesures d'aimantation spécifique. En effet, l'aimantation spécifique, en fonction de la taille grain suit, une loi du type :

$$\sigma = \sigma_{bulk} \left( 1 - \frac{2e_{NMB}}{D} \right)^3 \quad (11.1)$$

où l'on considère nulle l'aimantation de la couche superficielle d'épaisseur  $e_{NMB}$  (voir Fig.11.5). A partir de 600°C, l'aimantation spécifique est supérieure à celle du massif, ce qui pourrait révéler une modification de la structure spinelle. Ces résultats montrent que, contrairement à ce qui est attendu d'après le modèle de l'anisotropie aléatoire, le champ coercitif diminue quand la taille de grain augmente et ceci bien que les grains soient nettement plus petits que la longueur d'échange théorique  $\ell_K=92$  nm avec  $A=0.17 \cdot 10^{-11}$  J/m et  $K_1 = -200$  J.m<sup>-3</sup>. Comme nous avons observé que  $H_C$  dépend linéairement du taux de distorsion de la maille cristalline (Fig.11.5), il est légitime de penser qu'il subsiste une forte anisotropie magnéto-élastique, due aux contraintes de broyage résiduelles.

### 11.3. Conclusion

Si les propriétés magnétiques recherchées n'ont pas forcément été obtenues, ce travail a permis de dégager des éléments essentiels liés à l'élaboration de composites du type métal-céramique.

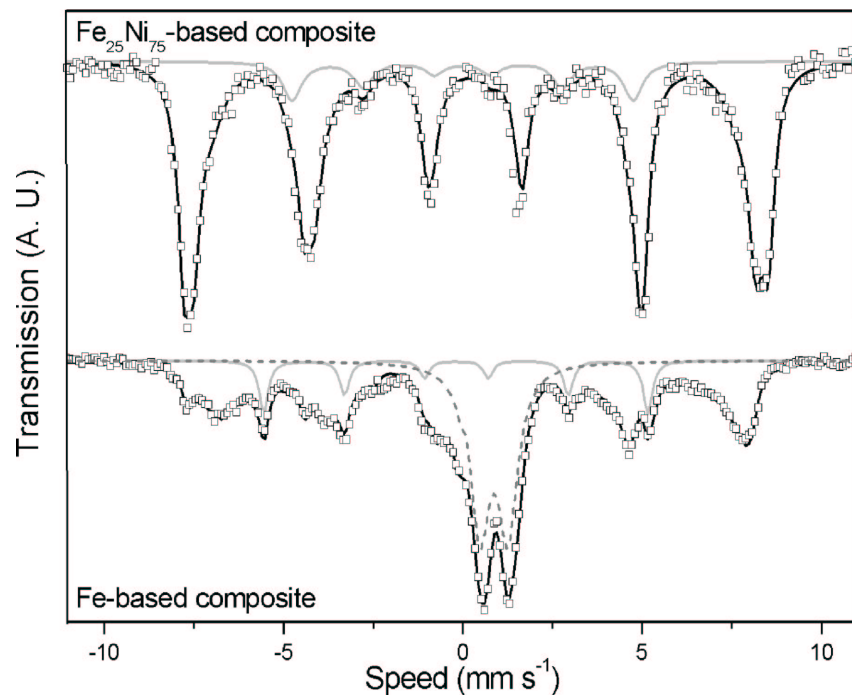


FIG. 11.4: Spectres Mössbauer du composite contenant 23% de Fe métallique au départ et 14% après frittage (gauche) et de celui contenant 14% de FeNi. Mesure et analyse effectuée par J-M. Grenèche au LPEC.



11. Nanocomposites métal-ferrite

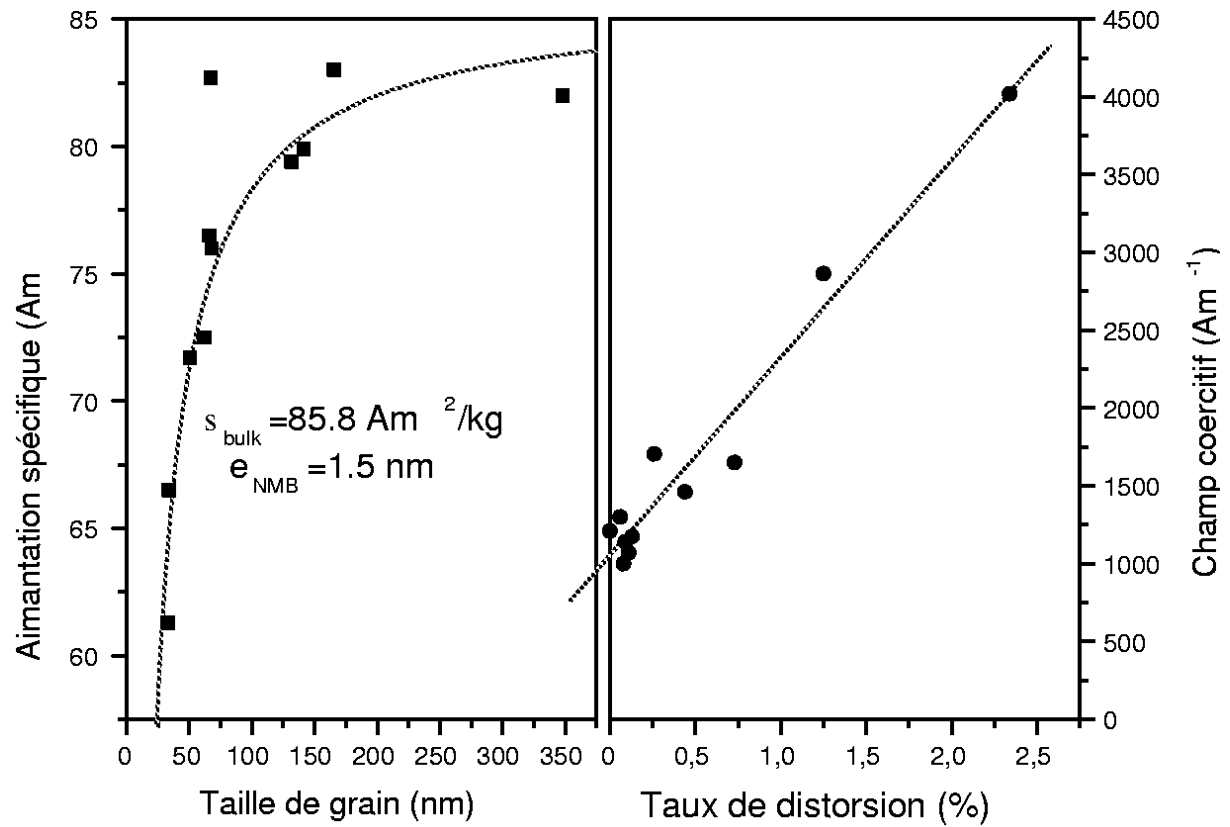


FIG. 11.5: Moment magnétique spécifique à saturation des ferrites, en fonction de la taille de grains (en bas) et champ coercitif en fonction du taux de distorsion de la maille (en haut).

En particulier, le mode de synthèse du ferrite ne doit pas passer par une phase de broyage à haute énergie et le métal utilisé dans le composite doit être inoxydable.

L'accent doit d'abord être mis sur la densification de la phase spinelle, en grande partie responsable de la faible valeur de la perméabilité et du fort champ coercitif des composites. Pour obtenir une température de frittage de 500°C (la température maximale pour limiter la croissance des grains métalliques), nous devons utiliser un ferrite de NiZnCu, qui sera broyé pour obtenir une surface spécifique importante. L'expérience de THALES R&T, qui élabore ce type de ferrite, sera profitable, tant sur le plan humain que scientifique. Lorsque la diminution de la température de frittage aura été validée, des poudres élaborées par chimie douce seront utilisées, en raison de leur surface spécifique élevée, que l'on ne peut atteindre par broyage.

L'introduction de particules de permalloy 50/50 dans la matrice de ferrite permettra, en outre, un accroissement optimal de l'aimantation spécifique à saturation, tout en conservant des propriétés douces. D'autre part, l'utilisation de particules de ferrite, ultra-fines et bien dispersées, permettra une augmentation du taux de charge métallique.

11. *Nanocomposites métal-ferrite*

## 12. Nanomagnétisme à l'échelle locale

Partenaires universitaires :

Y. Champion, D. Michel, CECM-Vitry/Seine

J.M. Grenèche, LPEC-Le Mans

R. Dunin-Borowsky, Cambridge, UK

Thèse de Cécilie Duhamel (au CECM 2002-2005) et Medhi Ammar (2004-2007)

### 12.1. Visualisation de vortex de spin dans les nanosphères

La technique d'holographie électronique est relativement ancienne [TME<sup>+</sup>80], mais ce n'est que récemment que l'amélioration de la résolution et le traitement numérique des images a permis d'observer l'organisation de l'aimantation à l'échelle du nm. Schématiquement, le procédé est relativement simple : le faisceau électronique est séparé en deux, une partie passant dans le vide du microscope, l'autre au travers de l'échantillon. Le faisceau qui traverse les particules est déphasé par l'interaction avec le champ électrique cristallin et l'aimantation locale. Ce déphasage est donné par

$$\phi(x) = \phi_{elec} + \phi_{mag} = C_E \int V(x, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int \int^{f(x)} B_{\perp}(x, y) dx dz \quad (12.1)$$

où  $x$  est une direction dans le plan de l'image,  $z$  est la direction du faisceau électronique incident,  $C_E$  est la constante d'accélération ( $6.53 \times 10^6$  rad.V<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> pour une tension de 300 kV),  $V$  est le potentiel électrostatique,  $B_{\perp}$  est la composante de l'induction perpendiculaire à  $x$  et  $z$ .

Grâce à l'interposition d'un biprisme (en l'occurrence un fil auquel on applique un potentiel positif), on obtient des franges d'interférence dans le plan image. Pour séparer les contributions magnétiques et électriques, on enregistre deux hologrammes en saturant les particules dans deux directions opposées. La soustraction de ces deux images entraîne la suppression de la contribution magnétique. Il ne reste plus qu'à enregistrer un hologramme à la rémanence et à soustraire la contribution électrique. Le traitement numérique permet ensuite de tracer les contours de phase sur l'image ou le profil de phase suivant une ligne.

La technique est sensible à la composante de l'aimantation dans le plan de l'image, intégrée dans la profondeur.

Les premières images ont été obtenues sur des particules de FeNi<sub>44</sub>. La Fig.12.2 à gauche, montre les différents types de structure magnétique et, en regard, leur représentation schématique. Comme on s'y attendait, les petites particules (30 nm, ou moins) images (a) et (e) ont toute une aimantation uniforme (elles sont traversées par des lignes de champ parallèles et équidistantes).

## 12. Nanomagnétisme à l'échelle locale

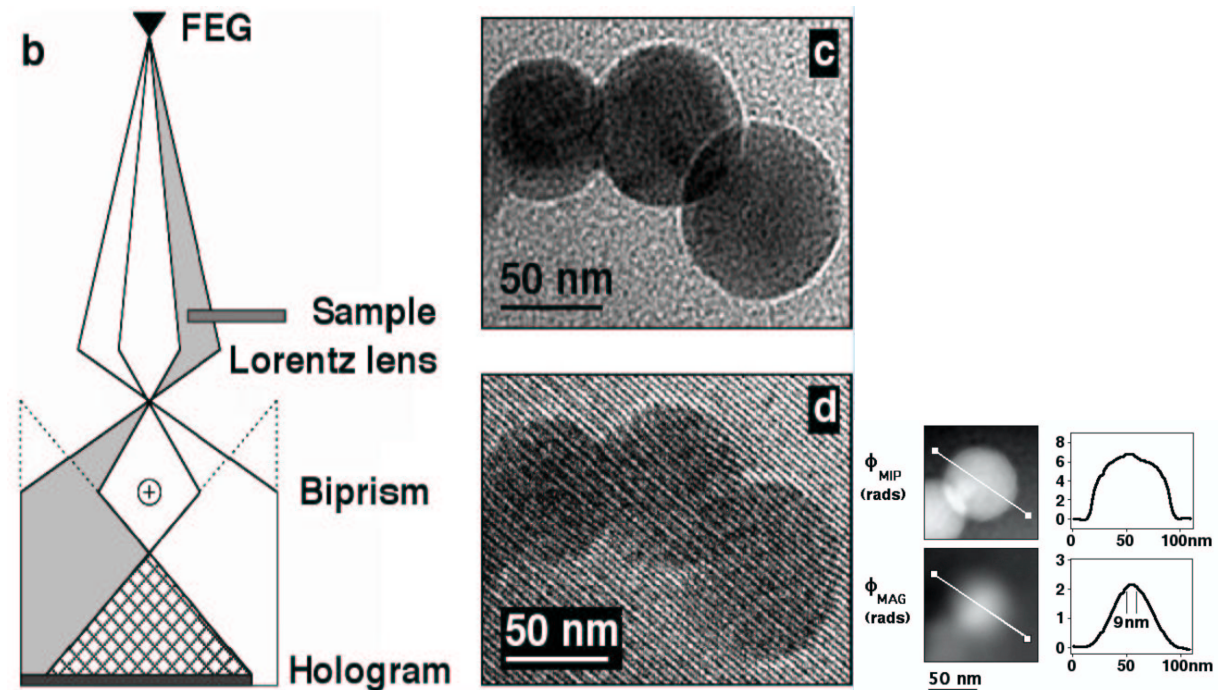


FIG. 12.1: Principe de l'holographie électronique en microscopie à transmission (b), image en transmission (c) et hologramme (d). A droite, images des déphasages électrique et magnétique et profils de phase correspondant.

Les particules de diamètre supérieur à 70 nm ont, elles, une structure en vortex. Le vortex se comprend particulièrement bien sur l'image (b) : les cercles concentriques montrent l'enroulement des spins autour de l'axe perpendiculaire à l'image et dans le plan de celle-ci. L'image (a) est un peu plus difficile à interpréter. Le vortex s'enroule autour d'un axe dans le plan de l'image : les lignes parallèles au milieu montrent que les spins, autour de l'axe, pointent la direction axiale, c'est ce que l'on appelle le coeur de vortex. Par contre, les ellipses, de part et d'autre du coeur, ne correspondent pas à un retournement des spins dans la direction méridienne, mais sont le résultat de la sphéricité des particules.

Certaines particules, de taille intermédiaire (image (d)), paraissent présenter une sorte de demi-vortex (structure en C), mais cela pourrait aussi être un vortex, d'axe oblique par rapport au plan de l'hologramme. Beaucoup de particules paraissent mono-domaine, alors que l'on attendait plutôt un vortex. Cela est dû aux interactions dipolaires le long des chaînes de particules.

Les particules d'autres compositions ont des figures tout à fait semblables, sans que l'on puisse réellement distinguer de différences sur le plan quantitatif. Le principal problème à ce stade, reste la formation de chaînes. Les interactions dipolaires agissent comme un champ extérieur qui tend à saturer les particules de taille intermédiaire (40-60 nm). Ceci nous empêche donc de déterminer directement la transition mono-domaine/vortex. Nous sommes donc contraints de n'analyser que les particules pseudo isolées, c'est à dire :

- \* celles qui sont placées au dessus des chaînes et dont le vortex est orienté suivant la normale au plan de l'image (figure en anneaux centrés)
- \* celles placées en bout de chaîne
- \* celles placées dans une chaîne entre deux particules beaucoup plus petites

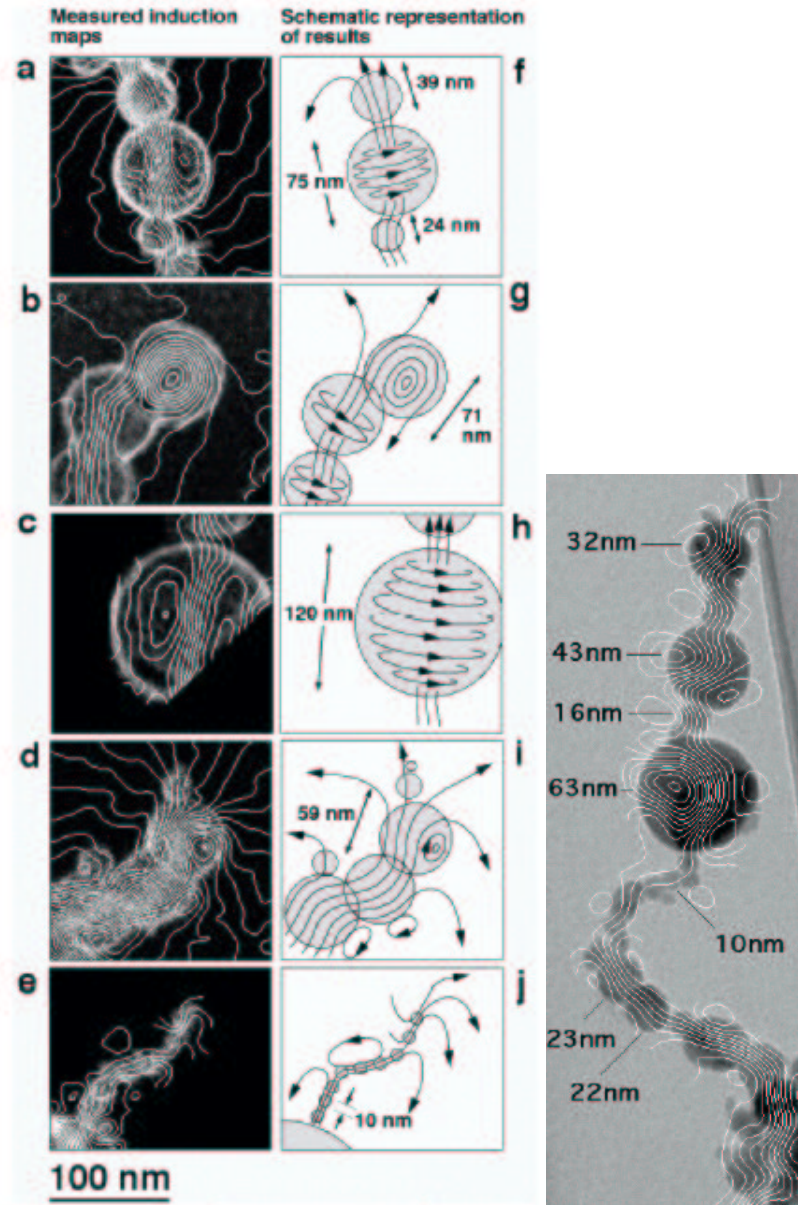


FIG. 12.2: Lignes de champ dans des nanoparticules de  $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_{44}$  et représentation schématique de la structure magnétique (gauche). Lignes de champ le long du chaîne de nanoparticules de  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  (droite).

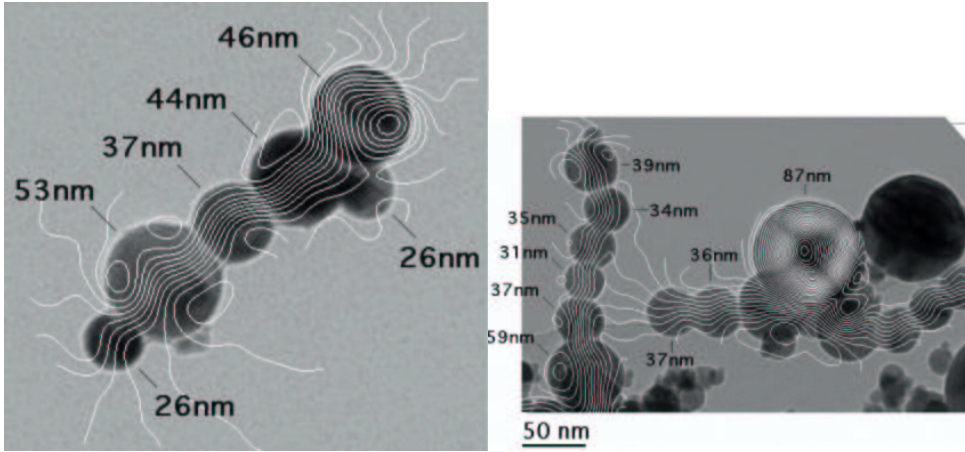


FIG. 12.3: Lignes de champ dans une chaîne de nanoparticules de  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  (gauche) et  $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$  (droite).

## 12.2. Interprétation des profils de phases

Il est important de noter, ici, de quelle manière  $\ell_{ex}$  est déduite des profils d'induction. Si l'on regarde la composante  $B_\theta$ , il faut linéariser le profil, qui a une allure de sigmoïde. Dans ce cas, on trouve un diamètre de coeur  $d_{C\theta} = 2\ell_{ex}$  (voir le travail du groupe de l'université de Hambourg sur des nano-îlots de fer de  $60 \times 8$  nm [WWB<sup>+</sup>02]). Si l'on regarde la composante  $B_z$ , il faut prendre la largeur à mi-hauteur du profil en cloche. Dans ce cas, on trouve un diamètre de coeur  $d_{Cz} = 2.63\ell_{ex}$  (la largeur intégrale étant  $\pi\ell_{ex}$ ).

Les mesures holographiques sont difficiles à interpréter sur des objets 3D, car on recueille une image de la somme des projections de l'aimantation locale. Dans le cas où le vortex est vu dans la direction de son axe d'enroulement,  $z$ , l'image est facile à interpréter, parce que le vortex a une symétrie de révolution et que le coeur est petit par rapport à la particule (l'épaisseur de la sphère varie peu dans la zone où l'aimantation tourne vers l'axe).

Si l'on néglige l'excès d'énergie d'échange entre spins adjacents dans la direction azimutale, le profil du coeur de vortex est identique à celui d'une paroi de Bloch, c'est à dire que l'angle d'un spin le long d'un diamètre perpendiculaire à l'axe d'enroulement est donné par

$$\theta(x) = \arctan \left( e^{-x/\ell_{ex}} \right) \quad (12.2)$$

Ce qui signifie que les composantes de l'induction locale peuvent s'écrire

$$B_z(x) = J_S \cos \left[ \arctan \left( e^{-x/\ell_{ex}} \right) \right] \quad (12.3)$$

$$B_\theta(x) = J_S \sin \left[ \arctan \left( e^{-x/\ell_{ex}} \right) \right] \quad (12.4)$$

Le déphasage obtenu sur un hologramme dans le plan  $(x, y)$  du vortex devrait donc être :

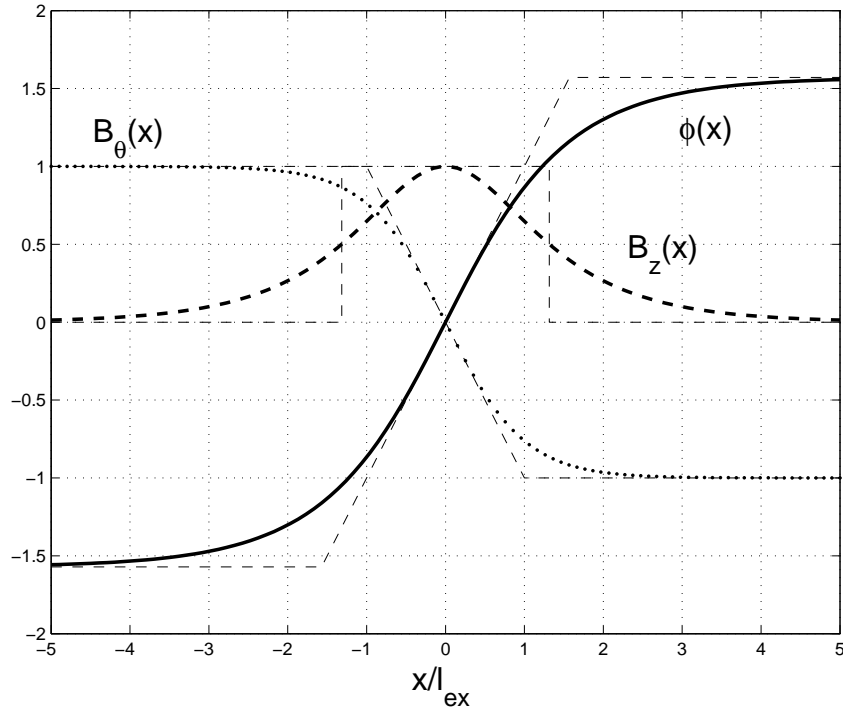


FIG. 12.4: Définition de la longueur d'échange à partir des composantes de l'induction

$$\phi(x) = \frac{e}{\hbar} J_S \int \int^{f(x)} \cos \left[ \arctan \left( e^{-x/\ell_{ex}} \right) \right] dx.dz \quad (12.5)$$

Compte tenu des symétries du problème, nous pouvons réduire cette expression à une intégrale simple

$$\phi_\theta(r) = \frac{e}{\hbar} J_S \int_{-R}^{+R} \sqrt{R^2 - r^2} \cos \left[ \arctan \left( e^{-r/\ell_{ex}^*} \right) \right] dz \quad (12.6)$$

Pour passer de la phase à l'induction, il faudrait dériver le profil de la phase expérimentale ; mais la dérivation de données expérimentales produit un bruit inacceptable et qu'il est difficile de filtrer sans pervertir l'information. Nous préférons donc intégrer le profil théorique pour le confronter au profil de phase expérimental, même si les profils de phase sont moins aisés à appréhender qualitativement. Nous optimisons ensuite la valeur de la longueur d'échange effective,  $\ell_{ex}^*$  qui peut être différente de la longueur d'échange intrinsèque  $\ell_{ex} = \sqrt{2\mu_0 A/J_S^2}$ . Pour le FeNi<sub>44</sub>, nous avons trouvé 7 nm pour une particule de 75 nm au lieu de 3.2 nm (voir Fig. 12.5).

Pour un hologramme dans le plan  $(z, y)$ , le calcul découle du même principe, le profil de phase n'étant plus en cloche, mais en sigmoïde.

$$\phi_z(r) = \frac{e}{\hbar} J_S \int_{-R}^{+R} \int_{-\sqrt{R^2-r^2}}^{+\sqrt{R^2-r^2}} \sin \left[ \arctan \left( e^{-r/\ell_{ex}^*} \right) \right] dr.dz \quad (12.7)$$



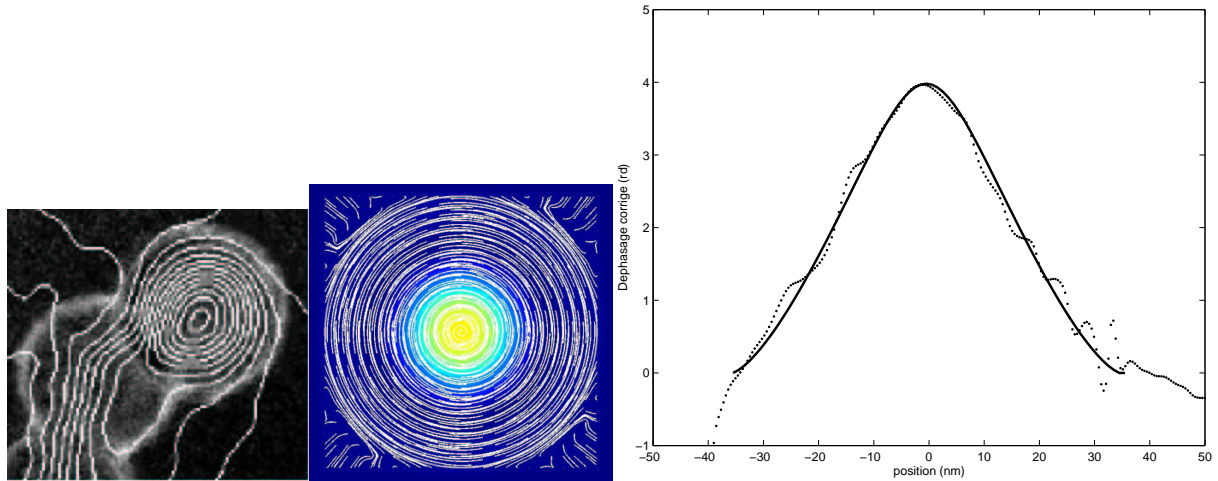


FIG. 12.5: Image de la composante azimutale de l'aimantation mesurée (gauche) et simulée (milieu). Profil diamétral de phase (points) et son ajustement par une distribution de Bloch (droite).

Des simulations micromagnétiques ont été effectuées pour nous aider à comprendre la structure des vortex et également à prédéterminer la taille des coeurs de vortex. Les mesures et les simulations sont en accord, mais il est difficile de comprendre quels sont les paramètres qui influencent le résultat, qui dans les deux cas est global. Pour cette raison, nous avons développé un modèle analytique permettant de calculer le paramètre de Bloch à partir de considérations énergétiques simples (énergie d'échange, énergie dipolaire et énergie de Zeeman).

Comme l'énergie dipolaire ne peut être calculée analytiquement dans ce type de situation complexe, nous avons dû faire des approximations radicales :

- Le coeur de vortex est considéré comme uniforme, i.e. l'énergie qui y est associée est purement magnétostatique

$$F_{ms} = N_z \frac{J_S^2}{2\mu_0} V_C \quad (12.8)$$

où le coefficient démagnétisant est celui d'un ellipsoïde de révolution de même rapport d'aspect et le volume du coeur est la portion de la sphère comprise dans le cylindre de diamètre  $d_c$  et d'axe  $z$ .

- Les spins du vortex sont considérés dans le plan normal à  $z$ , i.e. l'énergie qui y est associée est purement d'échange

$$F_{ex} = 2\pi AD \left[ \ln \frac{\frac{d_c}{D}}{1 - \cos\left(\arcsin \frac{d_c}{D}\right)} - \cos\left(\arcsin \frac{d_c}{D}\right) \right] \quad (12.9)$$

Il suffit, alors, de rechercher numériquement le minimum de  $F_{ms} = F_{ex}$  (il n'existe pas de solution analytique au système d'équations). Nous voyons Fig. 12.7, que les résultats corrént très bien les mesures et les simulations pour les petites tailles, mais s'écartent notablement pour les grosses particules. Cet effet s'explique bien sûr par l'approximation faite sur l'énergie dipolaire qui est systématiquement surestimée. En particulier pour les grosses particules le champ dipolaire créé

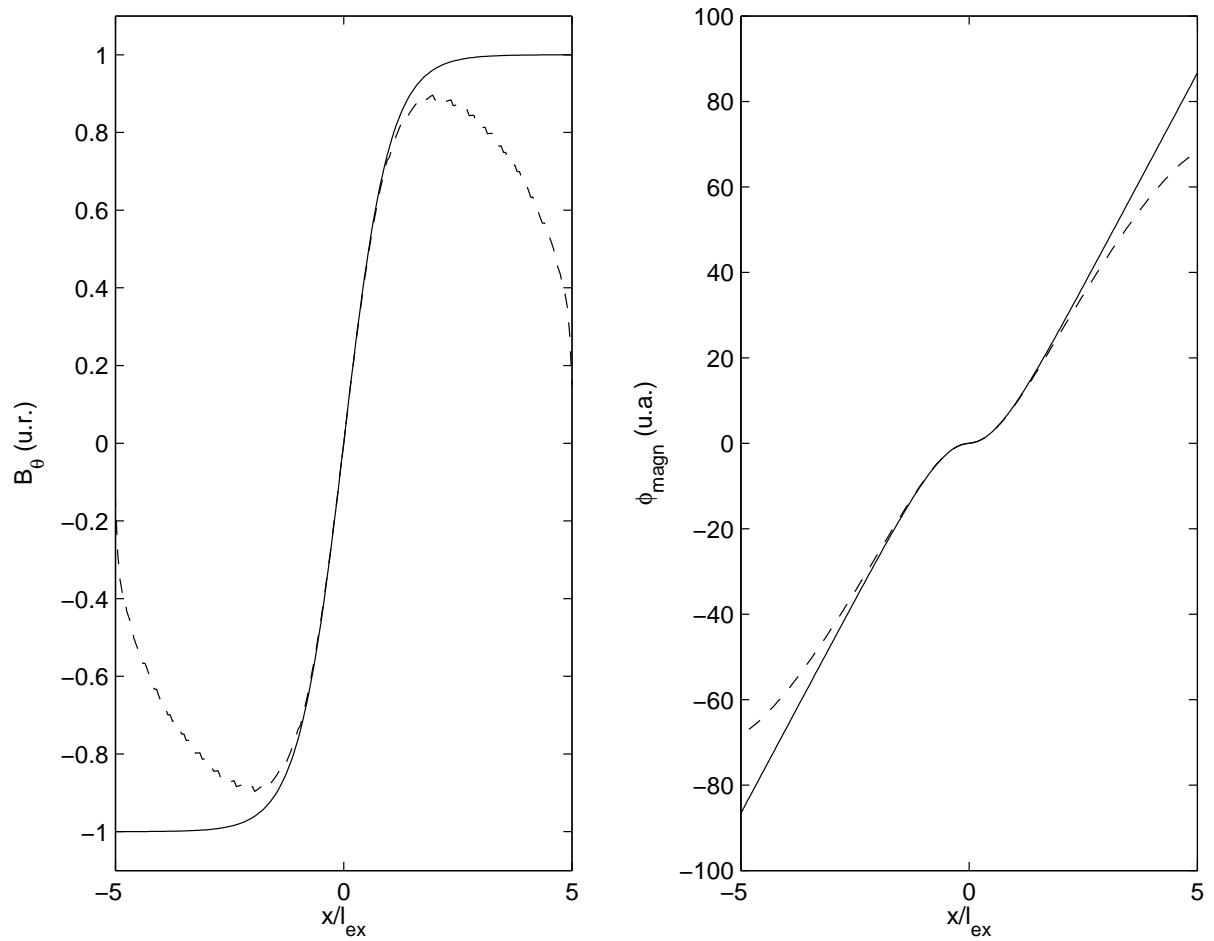


FIG. 12.6: Induction moyenne dans le plan équatorial, projeté sur une ligne, comparée avec l'induction le long d'un rayon perpendiculaire à l'axe polaire (à droite). Profil de phase correspondant (à gauche).

## 12. Nanomagnétisme à l'échelle locale

par le coeur peut se refermer en partie à l'intérieur de la particule. Ce modèle analytique a permis de montrer que c'est surtout la profondeur de coeur, donc le diamètre de la particule (ce que nous avons appelé canal le Bloch) qui est déterminante pour la longueur d'échange. En outre, il donne un excellent minorant de ce paramètre dans la gamme nanométrique (<100 nm, la gamme au-dessus étant dite submicronique) et pourra être utilisé avec profit pour initialiser les simulations et diminuer ainsi le temps de calcul.

Le problème majeur de ce modèle est qu'il donne une tendance du diamètre de coeur qui n'évolue pas de la même manière que dans l'expérimentation et dans la simulation. En effet, une approximation pour le coefficient démagnétisant  $N_z = \alpha (d_c/D)^2$  pour  $D \gg d_c$ , conduit à un diamètre de coeur

$$d_c = \pi \ell_{ex}^* = \pi \sqrt{\frac{2\mu_0 A}{N_z J_S^2}} = \pi \frac{\ell_{ex} D}{\sqrt{\alpha} d_c} \quad (12.10)$$

$$\ell_{ex}^* = \sqrt{\frac{\ell_{ex} D}{\pi \sqrt{\alpha}}} \quad (12.11)$$

Or, nous constatons, qu'expérimentalement  $\ell_x^*$  varie linéairement en fonction de  $D$ .

Une première idée a été d'ajouter un terme d'anisotropie magnétocristalline. Si le vortex s'enroule autour d'un axe de facile aimantation, la densité d'énergie d'anisotropie associée au vortex est  $K_1/2$  pour une symétrie uniaxiale et  $K_1/8$  pour une symétrie cubique. Si l'anisotropie est uniaxiale et forte, la courbe  $\ell_{ex}(D)$  devient linéaire, mais dans le cas des échantillons étudiés, qui ont une anisotropie cubique et faible, l'effet est négligeable.

Il est donc naturel de penser que le terme manquant est un terme de couplage magnétostatique qui peut être extrêmement important à cette échelle. En effet, nous avons remarqué, dans les simulations, que les spins, à l'extérieur du vortex, sont légèrement tournés dans le sens opposé à ceux du coeur. Ceci ne peut s'expliquer que par une minimisation de l'énergie démagnétisante qui tends à faire croître  $d_c$ . Comme l'énergie magnétostatique associée au couplage coeur/vortex ne peut être décrite analytiquement, nous avons choisi de la représenter comme un terme de Zeeman ; celui-ci étant nul pour le vortex et pour le coeur, nous avons  $F_z = -J_S H V_c$ , le champ vu par le coeur étant donc proportionnel à la polarisation, nous aurons

$$F_Z = -\zeta \frac{J_S^2}{2\mu_0} V_c \quad (12.12)$$

où  $\zeta$  désigne le coefficient de couplage coeur/coquille ("core/shell"). Le champ d'induction "extérieur"  $B_{ex} = \mu_0 H = 0.1$  T, permet de recoller aux résultats expérimentaux sur l'ensemble des mesures réalisées avec le FeNi<sub>44</sub> (voir Fig.12.7). Ceci laisserait supposer que le coefficient de couplage coeur/coquille serait de l'ordre de  $\zeta = 1/16$  pour une sphère. Il faut cependant rester extrêmement prudent avec ce résultat, car il n'a pas encore été possible de le valider sur d'autres types d'alliages et il est fort probable qu'il faudra encore de nombreux mois pour avoir suffisamment de données.

Le couplage magnétostatique entre le coeur de vortex et la périphérie de la particule est mis en évidence par la simulation micromagnétique (voir section suivante). En effet, la composante axiale de l'aimantation à l'équateur est négative, ce qui ne peut s'expliquer que par le couplage magnétostatique évoqué précédemment (voir FIG.12.8). Cette composante devient particulièrement importante pour les grosses particules (120 nm), à l'intérieur de laquelle l'aimantation tends

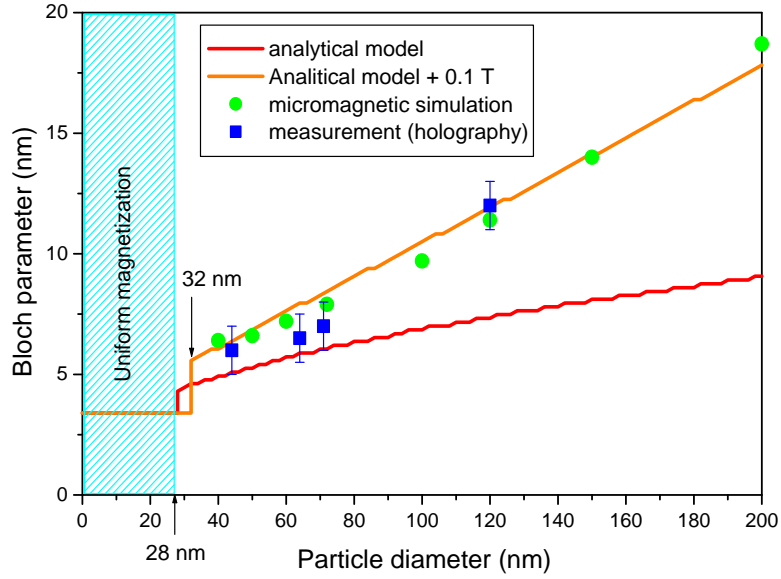


FIG. 12.7: Diamètre du coeur de vortex en fonction de la taille de particule.

à se refermer, non seulement dans le plans équatorial, mais aussi dans le plan méridien. Cette configuration semble s'éloigner de plus en plus du vortex et tends à devenir une sorte bi-domaine concentrique (voir FIG.12.8) avec une largeur de paroi de l'ordre de 10 nm, soit  $\approx \pi \ell_{ex}$ .

L'effet de cette composante opposée au coeur de vortex complique sensiblement l'extraction de la longueur d'échange effective puisque le profil de Bloch donne  $J_z \rightarrow 0$  quand  $r \rightarrow R$ . Comme nous le voyons sur la FIG., l'ajustement de  $\ell_{ex}^*$  ne peut être fait que sur la demi-hauteur pour les simulations. De plus, le choix du profil de Bloch est relativement arbitraire. En effet, l'approche proposée par J. Miltat conduit, pour un plot cylindrique, à un profil d'expression [Mil94] :

$$\frac{J_z}{J_S} = e^{-(x/\ell_{ex}^*)^2} \quad (12.13)$$

Cette approche, qui prend en compte les charges magnétiques de surface, donne un profil plus proche de celui obtenu par simulation mais avec une valeur nettement plus élevée de  $\ell_{ex}^*$ . Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans une sphère, la composante polaire négative de l'aimantation à l'équateur supprime les charges magnétiques de surface. La distribution des angles des spins par rapport au plan équatorial, serait alors tel que  $\int_{sphre} \theta dv = 0$ . Par ailleurs, la structure du vortex est très différente pour des plots cylindriques de caractéristiques comparables : les simulations réalisées par Mlle Buda montrent que, pour cette géométrie, l'aimantation polaire à une composante négative à la périphérie du coeur et nulle au bord du plot [Bud01].

Il faut encore remarquer que le présent modèle n'est valable que si le coeur de vortex est plus petit que le diamètre de la particule, ce qui signifie qu'il est incapable de donner la taille limite,  $d_{SD}$  pour laquelle la particule est mono-domaine. Pour connaître cette limite, nous ferons appel à des résultats classiques.

## 12. Nanomagnétisme à l'échelle locale

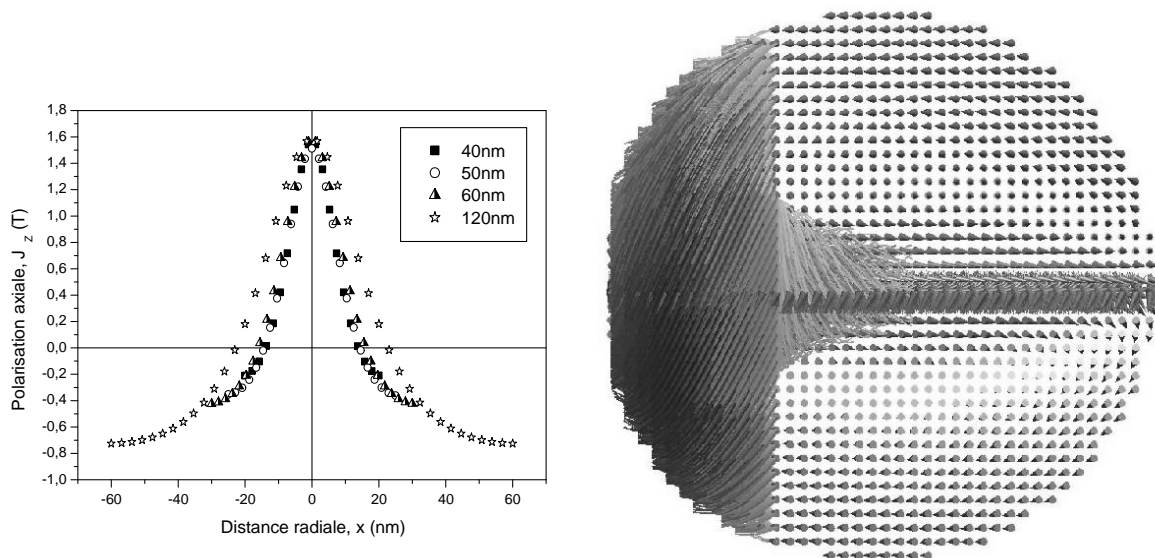
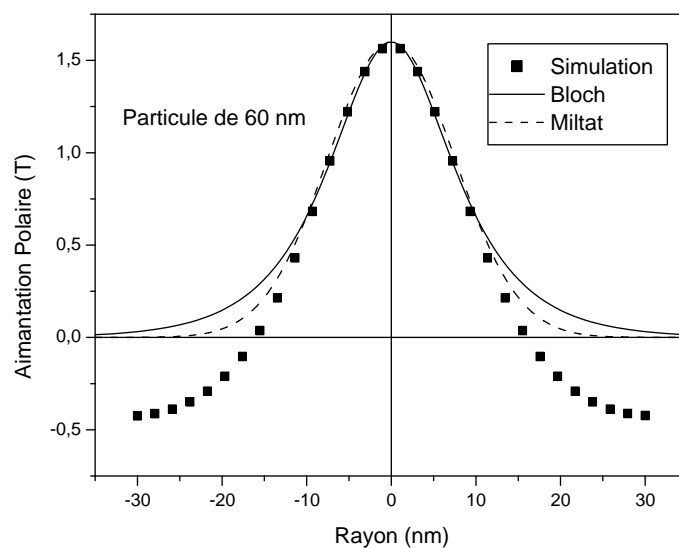


FIG. 12.8: Profil d'aimantation polaire dans l'état rémanent en fonction de la taille de la particule, obtenu par simulation micromagnétique. A droite, structure magnétique pour la particule de 120 nm.



Comparaison entre le profil d'aimantation polaire et les différents modèles. Le paramètre  $\ell_{ex}^* = 6.5$  et  $15$  nm pour les équations (12.2) et (12.13), respectivement.

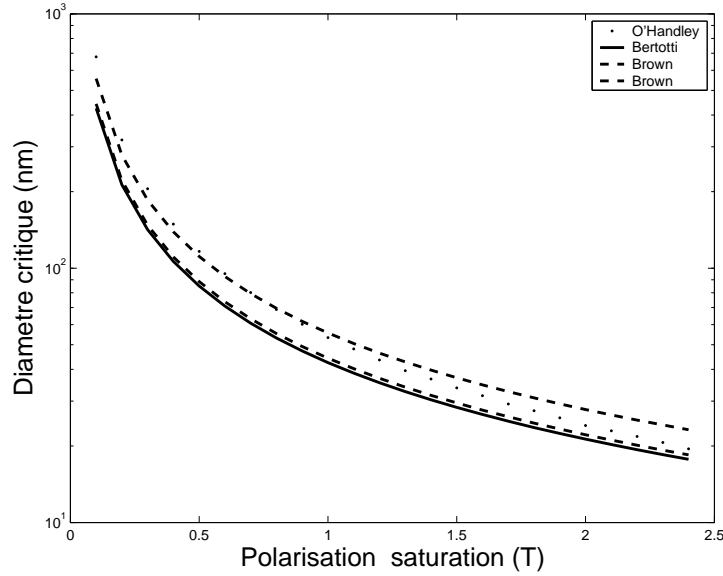


FIG. 12.9: Comparaison des formules donnant le diamètre critique de transition mono-domaine  $\rightarrow$  vortex en fonction de la polarisation magnétique à saturation. L'anisotropie magnétocristalline est négligée ( $\kappa = 0$ ).

La manière la plus simple est de considérer, comme Bertotti [Ber98], que le vortex est équivalent à une portion de paroi de Bloch, ce qui revient à ne prendre en compte l'énergie d'échange qu'entre spins adjacents dans la direction radiale. Nous trouvons, dans ce cas :

$$d_{SD}^{Bertotti} = 4\sqrt{3} \frac{\ell_{ex}}{\sqrt{1-3\kappa}} \quad (12.14)$$

Le calcul de Brown, basé sur les concepts de micromagnétisme, donne, quant à lui [Bro68] :

$$7.211\ell_{ex} < d_{SD}^{Brown} < 9.058 \frac{\ell_{ex}}{\sqrt{1-2.808\kappa}} \quad (12.15)$$

En ne considérant que l'énergie d'échange entre spins adjacents, dans la direction azimutale, O'Handley a trouvé [O'H00] :

$$d_{SD}^{O'Handley} = 2\sqrt{\frac{9\mu_0 A}{J_S^2} \left[ \ln\left(\frac{d_{SD}}{d_{nn}}\right) - 1 \right]} \quad (12.16)$$

Nous mentionnerons enfin le calcul de Kittel qui est intéressant, bien qu'erroné, puisqu'il en résulte qu'une particule très douce n'est jamais mono-domaine (en fait il est valable pour un matériau dur, mais il donne pourtant un ordre de grandeur correct pour le fer !)

$$d_{SD}^{Kittel} = \frac{36\mu_0\sqrt{AK_1}}{J_S^2} \quad (12.17)$$

## 12. Nanomagnétisme à l'échelle locale

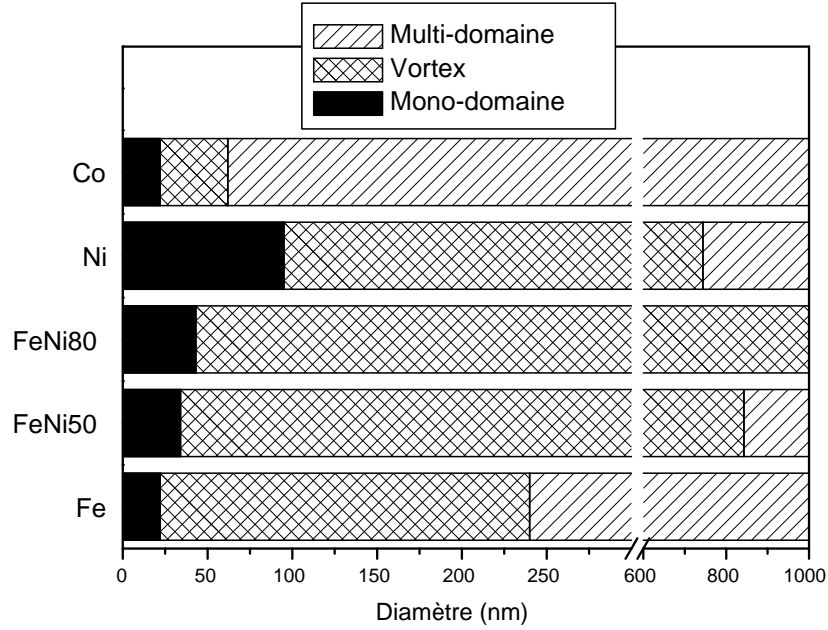


FIG. 12.10: Structure magnétique en fonction du diamètre, pour quelques matériaux. Le diamètre limite monodomaine est calculé avec (12.16) et le diamètre limite vortex est calculé avec (12.20).

Par la même occasion, il peut sembler utile de tenter de donner une définition pour la transition mono-domaine  $\rightarrow$  multi-domaine. Pour des particules à structure en vortex et de tailles très grandes devant  $\ell_{ex}$ , nous pouvons négliger l'énergie démagnétisante de la ligne de Bloch. En se basant sur la même approche que O'Handley, nous pouvons écrire l'énergie du vortex comme correspondant à l'énergie d'échange

$$F_{ex} = \frac{3A}{R^2} \left[ \ln \left( \frac{2R}{a} - 1 \right) \right] \times \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (12.18)$$

Pour une particule multi-domaines, de symétrie cubique, il se forme deux parois à  $90^\circ$  et l'énergie démagnétisante est nulle

$$F_w = 2\gamma_{90^\circ} \pi R^2 \quad (12.19)$$

avec  $\gamma_{90^\circ} = \gamma_{180^\circ}/2 = 2\sqrt{AK_1}$  d'où :

$$d_{MD} = 2K \left[ \ln \left( \frac{d_{MD}}{a} - 1 \right) \right] \quad (12.20)$$

### 12.3. Simulation micromagnétique des cycles d'hystérèse de vortex

Toutes nos simulations ont été réalisées au laboratoire en utilisant la version libre du logiciel OOMF distribuée par le NIST. D'après certains spécialistes, ce code ne calculerait pas, de manière exacte, le champ magnétostatique à la surface, mais il a l'incomparable avantage d'être gratuit et utilisable par les non-spécialistes ! Cela étant, comme nos particules ont un diamètre de plusieurs dizaines de nm, ce problème n'est, à priori, pas critique. D'ailleurs, le but de nos simulations n'était pas, au départ, de déterminer, de manière exacte, les tailles critiques auxquelles les structures magnétiques changent, mais seulement d'aider à comprendre et à interpréter les hologrammes.

Le logiciel de simulation micromagnétique OOMMF [DP] est un logiciel d'éléments finis qui calcule les composantes du vecteur aimantation à chaque élément du maillage en résolvant l'équation de Landau-Lifshitz dans le cas statique :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{(1-\alpha^2)} \left[ \vec{M} \wedge \vec{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_S} \vec{M} \wedge (\vec{M} \wedge \vec{H}_{eff}) \right] \quad (12.21)$$

où  $M$  est l'aimantation,  $H_{eff}$  le champ magnétique effectif,  $\gamma$  et  $\alpha$  le rapport gyromagnétique et la constante d'amortissement de Landau-Lifshitz, respectivement. Indépendamment de la nature du matériau, la valeur de  $\alpha$  est fixée à 0.5, pour assurer une convergence rapide. Le champ effectif est calculé par dérivation de l'énergie totale, qui inclue les contributions d'échange, d'anisotropie, de Zeeman et démagnétisante par rapport à l'aimantation

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\partial E}{\partial \vec{M}} \quad (12.22)$$

La récurrence s'arrête quand un état stable est atteint, c'est à dire quand la variation d'énergie est plus faible qu'une valeur déterminée.

Nous avons effectué une série de simulation pour des particules de FeNi<sub>44</sub>. Au départ du calcul, un champ suffisant pour saturer la particule est appliqué suivant un axe de facile aimantation. Quand le calcul converge, le résultat du calcul est enregistré, puis un nouveau calcul est effectué avec un champ plus faible et ainsi de suite, jusqu'à avoir calculé un cycle complet. La composante du moment magnétique de la particule, suivant l'axe du champ appliqué, est calculée à partir des fichiers de sortie de OOMMF, pour chaque valeur de champ. Ce calcul est réalisé en utilisant un logiciel écrit par J. Moulin au laboratoire.

Sur la Fig.12.11, nous constatons que la particule de 30 nm est encore monodomaine mais, que le retournement de l'aimantation ne se fait pas brutalement, comme on pourrait s'y attendre (voir Akulov-Antik-Néel-Stoner). Le retournement se produit en deux temps, un basculement vers une structure en vortex pour une valeur de champ dit, de nucléation,  $H_{nucl}$ , avant de rebasculer vers un état saturé, au champ dit de "switching",  $H_{switch}$ . Ce comportement est assez étonnant, car il produit un champ coercitif extrêmement important, par rapport à celui prévu ( $H_C = H_K = \frac{2K_1}{J_S}$ ) qui est de l'ordre de 6 mT.

Le même processus est observé dans les particules de 40 et 50 nm, mais avec un champ de nucléation positif, ce qui signifie que l'état rémanent correspond à un vortex. Il existe cependant une petite différence, car, à  $H_{switch}$ , on ne passe par un état intermédiaire avant la saturation.



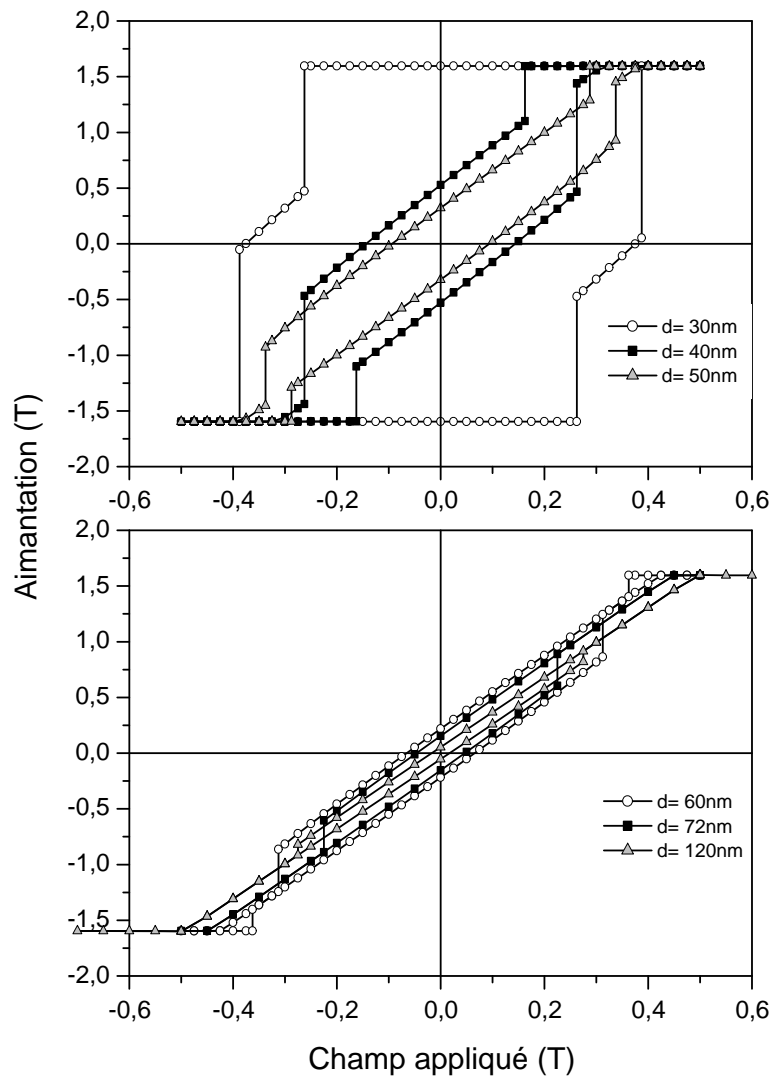


FIG. 12.11: Simulation du cycle d'hystérésis de particules de  $\text{FeNi}_{44}$  de différentes tailles

### 12.3. Simulation micromagnétique des cycles d'hystérèse de vortex

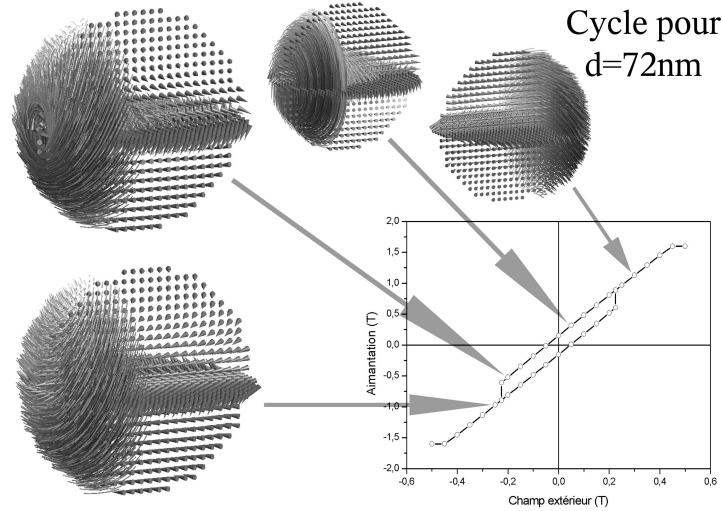


FIG. 12.12: Différentes configurations magnétiques pendant le parcours du cycle d'hystérèse. On observe la saturation, une structure de vortex et une structure en vis.

Pour les particules de plus de 60 nm, le champ de nucléation disparaît. La particule passe de la saturation au vortex, pour le champ de saturation  $H_{sat}$ . Pour un champ plus négatif que  $H_{switch}$ , on bascule dans l'état intermédiaire dont nous venons de parler, qui est une structure en vis (voir Fig.12.12). La structure en vis n'est pas un état fondamental ; est métastable et n'existe pas à la rémanence.

Afin d'observer l'effet des différents paramètres sur ces structures magnétiques, nous avons fait varier l'anisotropie et l'aimantation, dans les simulations. Nous avons pu tracer une sorte de diagramme de structure magnétique, qui donne les différentes structures en fonction du champ appliqué réduit ( $H/M_S$ ) et du diamètre réduit de la particule ( $D/\ell_{ex}$ ). Ce diagramme est unique pour toute valeur de la constante d'échange et de l'aimantation à saturation, tant que la particule est sphérique et que son anisotropie est négligeable ( $\ell_K \gg \ell_{ex}$ ).

Nous remarquons, sur ce diagramme, que le champ de saturation dépend très peu de la taille. Compte tenu de ces variations et du pas de calcul, il semble même qu'il en soit pratiquement indépendant. En fait, lorsque la particule est saturée, l'énergie d'échange est nulle. Si l'anisotropie magnétocristalline est négligeable, le champ extérieur doit être tel que l'énergie de Zeeman soit égale à l'énergie démagnétisante, soit :

$$\mu_0 H_{sat} = N_{\parallel} J_S \quad (12.23)$$

où  $N_{\parallel}$  est le facteur démagnétisant de la particule. Afin de vérifier ce point, nous avons fait des simulations supplémentaires pour des particules ellipsoïdales de rapport d'aspect variable pour un diamètre constant de 72 nm (Fig.12.14). Elles montrent clairement que la courbe donnée par (12.23) est dans la barre d'erreur des simulations.

De même, le champ de basculement peut se décrire à partir de considérations magnétostatiques et d'observations sur les cycles d'hystérèse simulés. La courbe d'aimantation dans la partie du cycle

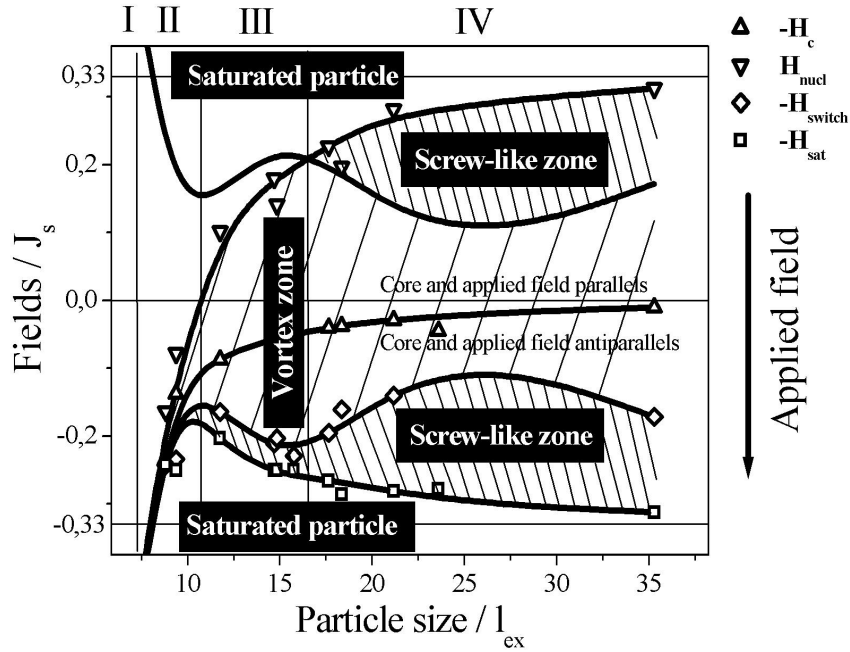


FIG. 12.13: Diagramme des structures magnétiques en fonction du champ réduit et de la taille de particule réduite, pour des particules très douces et sphériques.

où la structure est en vortex est parfaitement linéaire : cela signifie que le processus d'aimantation est un processus de rotation, qui correspond aux moments magnétiques du pourtour, le coeur de vortex n'étant pas impliqué au premier ordre. Passé une certaine valeur de champ appliqué dans le sens opposé au coeur,  $H_{switch}$ , le vortex se retourne brutalement et les moments se réorganisent en vis. Si nous représentons le coeur de vortex par une zone d'aimantation uniforme ellipsoïdale de diamètre  $\pi \ell_{ex}^*$  et de hauteur  $D$ , et si nous négligeons, au premier ordre, les interactions entre le coeur et le reste du vortex, alors le retournement a lieu quand :

$$\mu_0 H_{switch} = N_{||}^* J_S \quad (12.24)$$

où  $N_{||}^*$  est le facteur démagnétisant associé à l'ellipsoïde de diamètre  $\pi \ell_{ex}^*$  et de hauteur  $D$ . La courbe en haut de la Fig.12.14, semble indiquer cette tendance, même si l'écart est relativement important.

Enfin champ de nucléation est donné par la formule de Brown [Bro57]

$$\mu_0 H_{nucl} = \left[ 0.71 \left( \frac{d_{SD}}{D} \right) - \frac{1}{3} \right] J_S \quad (12.25)$$

Le champ coercitif, quant à lui, n'a en réalité rien de remarquable, puisqu'il ne correspond à aucun phénomène particulier. Il est néanmoins simple de le définir à partir de la polarisation rémanente

$$\mu_0 H_C = N_{||} J_R \quad (12.26)$$

12.3. Simulation micromagnétique des cycles d'hystérèse de vortex

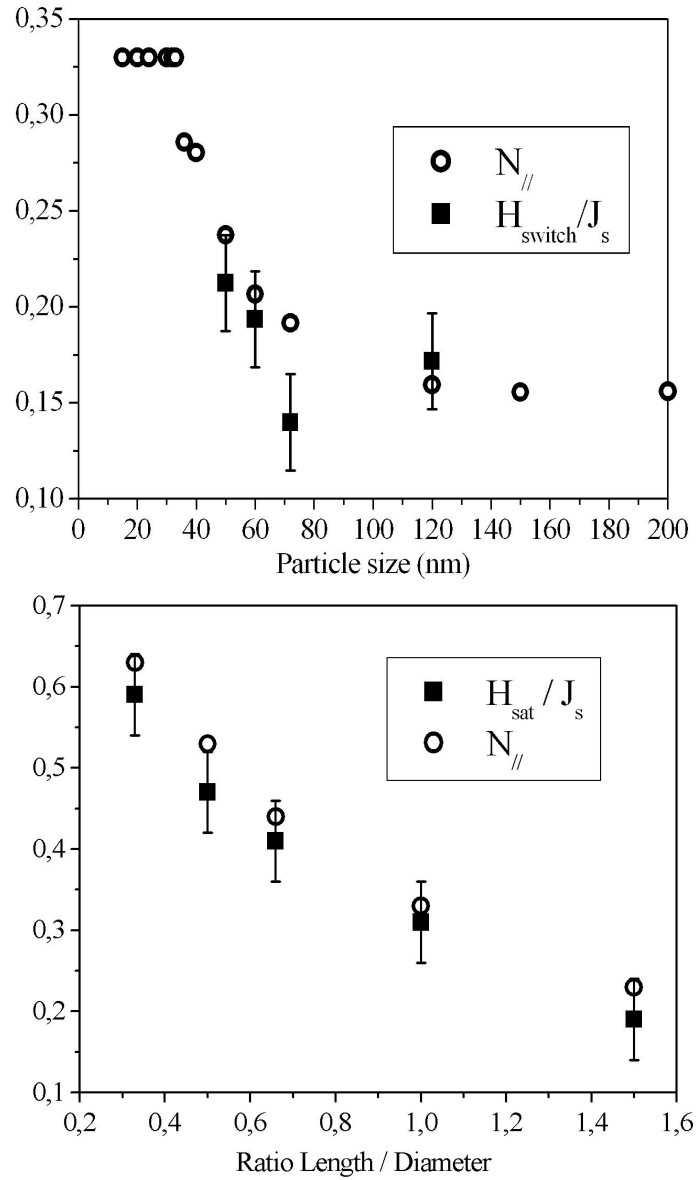


FIG. 12.14: Comparaison entre le facteur démagnétisant de la particule et le champ de saturation (en valeur réduite, en bas). Corrélation entre le facteur démagnétisant d'un ellipsoïde de même géométrie que le coeur de vortex et le champ de saturation (en bas).

## 12. Nanomagnétisme à l'échelle locale

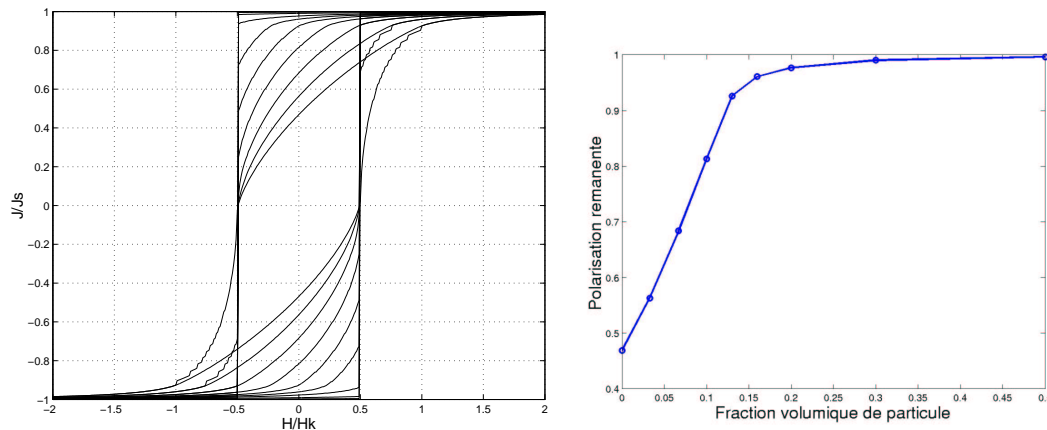


FIG. 12.15: Cycles d'hystérèse d'un ensemble de particules avec AFA uniformément distribué et évolution du taux de rémanence en fonction de la fraction volumique de particules.

### 12.4. Simulation du comportement collectif d'un ensemble de nanoparticules

Afin de mieux prévoir l'effet des interactions dipolaires dans un matériau composite, constitué de nanoparticules séparées par un isolant, nous avons cherché à simuler le comportement d'un ensemble de particules, en se basant sur le modèle dit de Stoner et Wohlfarth. La difficulté est de prendre en compte les interactions dipolaires, qui portent sur des grandes distances et compliquent terriblement les calculs.

Nous avons, dans un premier temps, choisi une approche de type champ moyen. On calcule d'abord le cycle d'hystérèse pour un grand nombre de particules dont les axes de facile aimantation sont distribués de manière homogène dans l'espace. Pour chaque valeur du champ d'excitation, on calcule la somme des projections des moments magnétiques sur l'axe de quantification (en l'occurrence celui du champ). Cette polarisation est ajoutée à l'excitation comme un champ de Lorentz pondéré par la fraction volumique de particules magnétiques et le calcul reboucle jusqu'à la convergence. Pour une série de 10 cycles de 1000 point avec une convergence de 1/1000, il faut environ 13h de calcul sur une machine Alpha (800 MHz 64 b). Les résultats de ce calcul sont montrés Fig.12.15.

Nous remarquons que, si le taux de rémanence est fortement affecté par la densité de particules, le champ coercitif reste constant. Ce résultat est dû au fait que nous ne prenons en compte que la composante suivant l'axe de quantification du champ dipolaire moyen. Cependant, la composante perpendiculaire peut avoir un effet important sur le champ coercitif. En effet, nous pouvons simuler le comportement d'une particule suivant son AFA, avec un champ d'excitation parallèle et un champ de polarisation constant, perpendiculaire. Comme cela est illustré Fig.12.16, le champ coercitif disparaît quand  $H_P \gg H_K$ . Cela signifierait que si deux particules adjacentes ont leurs AFA perpendiculaires, le coercitif devrait être inférieur à  $H_K$ . En revanche, il est clair que si deux particules adjacentes sont anti-parallèles, le coercitif devrait augmenter.

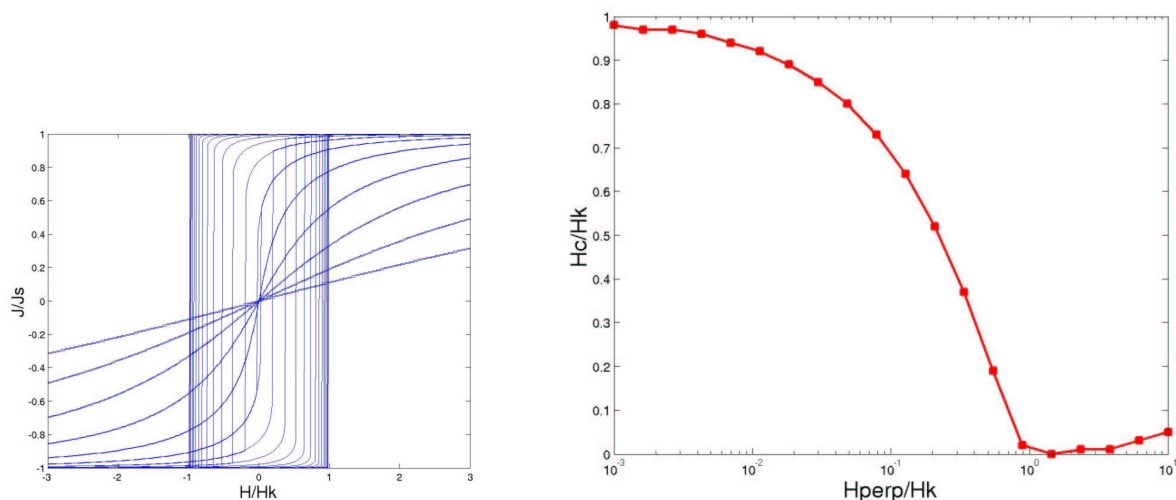


FIG. 12.16: Cycles d’hystérèse mesuré suivant son AFA, pour une particule, excité dans la même direction (gauche) ; évolution du champ coercitif en fonction du champ de polarisation (droite).

## 12.5. Conclusion

L’observation de la structure magnétique interne de nanoparticules sphériques très douces, combinée avec la simulation micromagnétique et la modélisation analytique, a permis d’avancer dans la compréhension de l’organisation des vortex de spins dans des objets tridimensionnels. L’originalité de notre travail réside dans le fait que toutes les études menées sur ce sujet concernent des objets minces [WWB<sup>+</sup>02] ou plats [TGD<sup>+</sup>03]. L’approche analytique que nous avons développée a l’avantage de mieux cerner l’influence des divers paramètres intrinsèques (raideur d’échange, constante d’anisotropie, polarisation à saturation) ou extrinsèques (taille, forme) par rapport à la simulation qui apporte un résultat “fini” et demande des temps de calculs extrêmement longs si l’on désire étudier l’influence de ces paramètres. Son défaut est qu’elle n’est apte à reproduire les résultats expérimentaux que si l’on ajoute un paramètre à ajuster. En revanche, si notre interprétation se vérifiait, elle aurait permis de prédire l’importance du couplage coeur/coquille à l’intérieur du vortex. L’interprétation des profils de phase expérimentaux semble compatible avec une structure de type paroi de Bloch. En revanche, les mesures ne montrent pas de composante négative notable de l’aimantation polaire à l’équateur. Cet effet est probablement dû au couplages dipolaires le long des chaînes de particules qui introduisent un champ extérieur notable dans la direction polaire.

L’approche “champ moyen” que nous avons utilisée pour étudier les interactions dipolaires dans un ensemble de nanoparticules dispersées a rapidement démontré ses limites. Elle n’est pas apte à étudier l’influence de la fraction volumique sur le champ coercitif, car par principe, la polarisation globale est nulle ce qui implique des couplages anti-parallèles. En revanche, nous considérons qu’elle est valable entre la saturation et la rémanence, car dans ce cas, toutes les particules ont une composante d’aimantation dans la direction du champ.

## 12. *Nanomagnétisme à l'échelle locale*

# 13. Instrumentation

## 13.1. Mesures thermo-magnétiques

Deux types d'instruments pour les mesures thermomagnétiques ont été développés dans notre équipe. Le premier a été construit au CNAM, en 1995, pour mesurer les propriétés de rubans uniques, longs (30 cm). Il avait pour avantages de donner une mesure de champ coercitif très précise (le champ était mesuré par "H-coil" ), d'une part, et, d'autre part, de permettre l'application de champs relativement élevés ( $4 \text{ kA.m}^{-1}$ ) grâce à son solénoïde d'excitation. Mais la conception de sa cellule de mesure en longueur et de son élément de chauffage (résistance sur tube céramique) avait le défaut de produire des gradients de température importants et donc limitait les vitesses de chauffage (voir [TH]).

Pour la thèse de Z. Gercsi, nous avons utilisé un four tubulaire à âme métallique et à refroidissement liquide, dans lequel nous plaçons un tore de ruban enroulé, de 10 à 15 mm de diamètre et bobiné avec du fil de cuivre enfilé dans une gaine de quartz. Avec ce four, la température est homogène sur l'échantillon et les dynamiques de 10 à 20  $\text{K.mn}^{-1}$  sont permises. Il est donc beaucoup mieux adapté pour des mesures pendant la cristallisation. En revanche, à cause de la forme toroïdale et de l'encombrement de la gaine minérale d'isolation, la densité de courant d'excitation est relativement faible et, en pratique, l'excitation est limitée à  $1 \text{ kA.m}^{-1}$ , ce qui est parfois insuffisant pour saturer certains matériaux dans nos expériences.

Toutes ses mesures sont réalisées à basse fréquence avec un hystérésigraphe tout-digital. La  $fem$  secondaire et le courant primaire sont acquis par un oscilloscope Nicolet 12 bits de haute qualité métrologique. La précision 12 bits est indispensable si le matériau est saturé car pendant la saturation la  $fem$  secondaire est très petite devant la valeur crête. Si la précision n'est pas suffisante, la dérive d'intégration devient forte et des boucles secondaires apparaissent dans le cycle d'hystérèse. Aucun filtrage n'est utilisé pour ne pas déphaser les signaux (pour des matériaux très doux, 1 degré de déphasage peut décupler le champ coercitif apparent). Pour éliminer le bruit aléatoire, il suffit de faire une acquisition moyennée sur un nombre important de période (16 à 100 selon la qualité du signal et de l'oscilloscope). Pour éliminer le bruit synchrone harmonique du réseau, de manière uniforme sur toute la période, la fréquence de mesure et le nombre de périodes sur lequel s'effectue la mesure, doit respecter la condition  $\frac{1}{n} = \frac{1}{f_{mesure}} - \frac{1}{f_{reseau}}$ . Pour une fréquence de 37 Hz, il faut idéalement moyenné sur 143 périodes (ou un multiple de 143). Après acquisition en mode moyenne, les signaux et les calibres sont transférés vers un PC, via l'interface IEEE. Un programme intègre numériquement la  $fem$  par la méthode des trapèzes, puis calcule le cycle B(H) en tenant compte des facteurs géométriques de l'échantillon et en corrigeant éventuellement le flux dans l'air. Par principe, l'intégration numérique n'a pas de dérive propre, ce qui est très avantageux par rapport à un intégrateur analogique. En revanche, il n'est pas possible de faire de mesure quasi-statique vraie.

L'hystérésigraphe tout-digital est universel et sert donc aux mesures des pertes, sur une large bande



### 13. Instrumentation

de fréquence. Pour les mesures au-delà du kHz, nous utilisons un oscilloscope Lecroy 8 bits rapide. En haute fréquence, la précision 12 bits n'est pas nécessaire, car on ne sature pas les échantillons (ou alors on les brûle!) .

#### 13.2. Magnétomètre à échantillon vibrant

Le magnétomètre vibrant a été construit lors de la thèse de J. Moulin, à partir d'un électro-aimant produisant un champ uniforme de 0.3 T dans un volume cylindrique de 5×5 cm. Des pièces polaires ont été fabriquées pour porter le champ à 0.9 T. Nous avons fabriqué une cellule de mesure comprenant un transducteur (moteur+excentrique) et 4 bobines de mesure. Un tube à double paroi, destiné à recevoir de l'azote liquide peut être intercalé entre l'échantillon et les bobines. La tension aux bornes des bobines mises en série/opposition est mesurée avec un amplificateur à détection synchrone EG&G et transféré vers un PC via l'interface IEEE. Il permet de mesurer le moment magnétique à saturation, pour les matériaux très doux et le cycle d'hystérèse, quasi-statique pour les matériaux à base de nanopoudre. Les mesures sont de bonne précision jusqu'à 3 mg de matériau magnétique, ce qui est assez mauvais par rapport à un VSM du commerce (100 à 1000 fois moins précis) mais avec un coût incomparablement moins élevé (d'un facteur 10 000 environ!).

#### 13.3. Mesure du coefficient de magnétostriction

Au début de nos travaux sur la magnétostriction (1992-93), nous utilisions des jauges de contrainte piezo-résistives, dont le coefficient de jauge est de plus de 100 (contre 2 pour les jauges métalliques), qui permettent de mesurer aisément des déformations de l'ordre de 1 ppm. Elles étaient parfaitement adaptées aux mesures sur des tôles de Fe-Si de plus de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, mais pas pour des rubans amorphes ou nanocristallins. Effet, le ruban étant plus mince que la jauge, il est difficile de savoir exactement ce que l'on mesure. Notre équipe s'orientant résolument vers les matériaux nanocristallins, il a fallu concevoir un nouveau système adapté. Notre choix s'est porté sur le principe Small Angle Magnetization Rotation, qui est basé sur le principe de couplage magnéto-élastique. Cette méthode a le défaut d'être indirecte, mais elle est parfaitement adaptée aux rubans minces. En général, ce type de système utilise une double excitation sous la forme d'un solénoïde et d'une paire de bobines de Helmholtz, ce qui est plutôt adapté pour des rubans longs et étroits, car le champ démagnétisant longitudinal doit être nul. Comme nous travaillions sur des rubans de 1 cm ou plus, nous avons conçu un système plus adapté, utilisant deux culasses. Cet instrument a, à notre connaissance un design unique en son genre et il est probablement le seul appareil de ce type en France. Le dispositif SAMR a été conçu et mis au point par un stagiaire ingénieur CNAM encadré par F. Alves [AR3].

#### 13.4. Mesure du coefficient d'anisotropie uniaxiale

Le problème de la mesure du coefficient d'anisotropie uniaxiale est simple à résoudre dans le cas où cette anisotropie est transversale à l'axe du ruban. La première méthode consiste à évaluer le travail d'aimantation à partir du cycle d'hystérèse mesuré suivant l'axe du ruban. Cette méthode est valable, surtout, si l'anisotropie est exclusivement uniaxiale et transversale (cycle plat). Dans

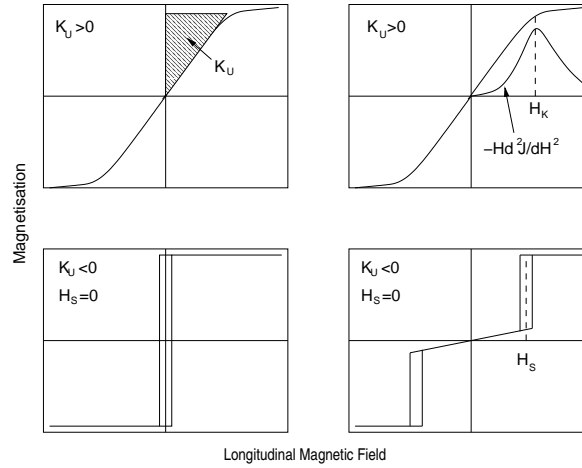


FIG. 13.1: Représentation schématique des méthodes de mesure de l'anisotropie uniaxiale. En haut, anisotropie transversale, en bas la méthode développée.

le cas où l'anisotropie a plusieurs composantes, ou si elle est spatialement distribuée, il faut avoir recours à une méthode plus complexe ; celle-ci consiste à calculer la dérivée seconde de l'aimantation qui présente un maximum local à la valeur du champ d'anisotropie liée à la présence de domaines perpendiculaires et dont le cycle a une dérivée discontinue à cette valeur [AR72]. Une manière plus pratique de détecter ce phénomène consiste à calculer la distribution de l'anisotropie [BHV<sup>+</sup>89].

$$P(H) = -H \cdot \frac{d^2 J}{dH^2} \quad (13.1)$$

Afin de mesurer l'anisotropie induite longitudinale, nous avons mis au point une méthode de mesure exclusive. Cette méthode, dérivée de celle de Weber et al. [WAB97], a pour principale originalité de pouvoir se libérer de l'anisotropie de forme. En effet, les méthodes usuelles requièrent un échantillon de forme circulaire.

Dans un premier temps, nous mesurons le cycle d'hystérèse suivant l'axe du ruban, avec un champ transversal de polarisation, en utilisant l'un des dispositifs représentés dans la Fig. 13.3. Les cycles prennent une forme particulière, avec un décalage symétrique en champ (voir Fig. 13.2). Ce champ de décalage,  $H_S$ , est en rapport direct avec le coefficient d'anisotropie uniaxiale,  $K_U$ , mais dépend aussi de la forme de l'échantillon. Si on fait varier le champ de polarisation  $H_B$ ,  $H_S$  varie mais la forme reste la même, il est possible d'extraire l'effet de forme s'il existe une relation de linéarité entre la composante perpendiculaire de l'aimantation et  $H_B$ . Cette relation est naturellement trouvée pour  $H < H_S$ , car en l'absence de domaines, l'aimantation ne se fait que par rotation. Il suffit donc de tracer un graphique de  $H_S = f(H_B)$  et d'extrapoler à  $H_B = 0$  pour trouver  $K_U$  (cf. Fig. 13.4).

Cette méthode a montré une grande efficacité pour de nombreux types d'amorphes et de nanocristallins, aussi bien, pour une anisotropie induite par des contraintes de trempe (fils amorphes FeSiB), que pour un recuit sous champ (Finemet) ou sous contrainte (FeZrB et FeCoSiBNbCu). Elle ne peut être efficace que pour des échantillons très longs, (il faut  $N_{||} = 0$ ), ou suffisamment longs pour pouvoir être mis entre les pôles d'une culasse de retour, mais ce n'est pas un désavantage, puisqu'elle a justement été inventée pour ce cas. Elle se différencie principalement de la

### 13. Instrumentation

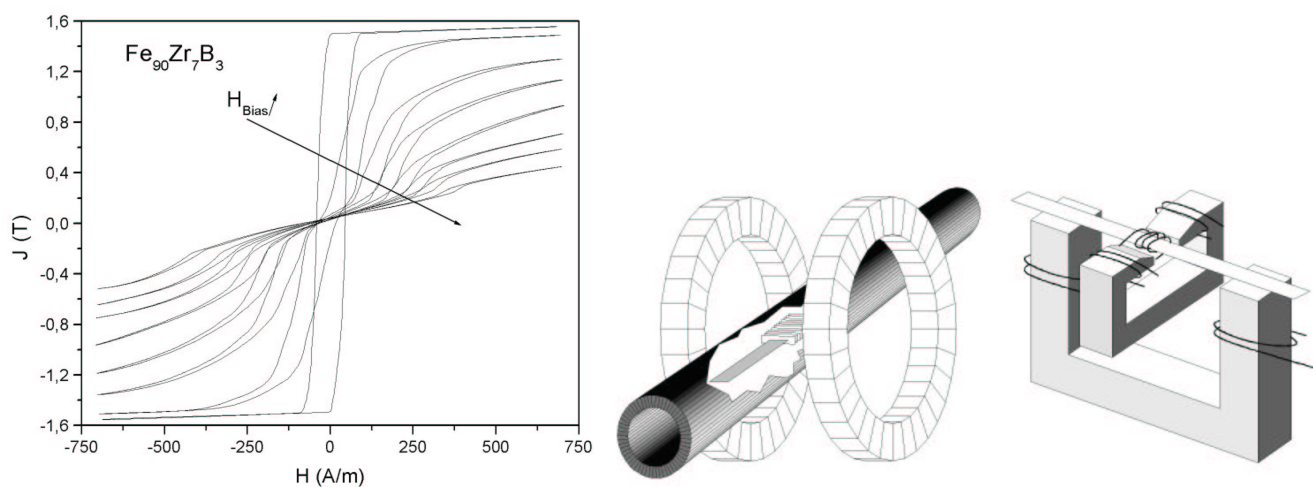


FIG. 13.2: Cycles d'hystérésis décalés par application d'un champ transversal

FIG. 13.3: Dispositifs de mesure de l'anisotropie longitudinale

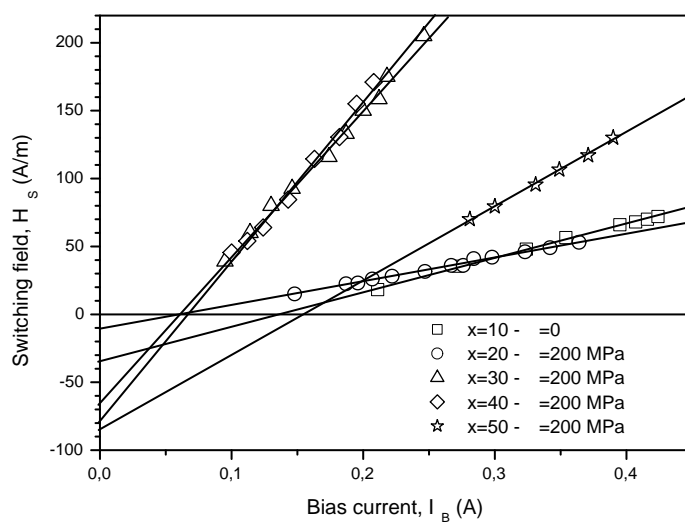


FIG. 13.4: Tracés permettant de déduire l'anisotropie induite pour une série d'alliages  $(Fe_{100-x}Co_x)_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$

méthode originale de Weber par la dépendance de  $H_S$  sur  $H$  (si l'échantillon est isotrope  $H_S$  est indépendant de  $H$ ).

## 13.5. Logiciel de traitement des spectres de diffraction de rayons X

Le traitement des diffractogrammes X de matériaux composés de deux phases métalliques, l'une étant amorphe et l'autre nanocristalline, peut poser de grands problèmes. En effet, le premier halo d'un verre métallique à base de fer (ou métal de transition) se situe à un angle de réflexion très proche de celui du pic correspondant aux plan [110] du fer. Si les grains de la phase cristalline sont très fins ( $<10$  nm), l'élargissement de la raie rend les deux phases quasiment indiscernables. En ce qui concerne les alliages de type Finemet, la difficulté n'est pas trop grande, car il y a un petit décalage entre les deux raies qui permet de les résoudre à peu près correctement avec un logiciel du commerce, de type Origin ou autre, si la fraction volumique d'amorphe est relativement importante (au moins 40%). Cependant, le résultat peut être sensiblement influencé par le choix de la ligne de base, qui est assez arbitraire avec ce type de logiciels. Les deuxième et troisième pics de l'amorphe sont larges et peu intenses ; comme, en plus, ils ne sont pas résolus, il reste, vers les grands angles un fond continu qui ne doit pas être confondu avec la ligne de base. Ce fond continu devient très important quand le principal halo est quasiment centré sur le même angle que le (110) (cas des alliages à base Fe-Co) et surtout si la taille de grain est très petite ( $\approx 5$  nm comme les amorphes massifs nanocristallisés) car il peut permettre de doser beaucoup plus précisément les phases, comme nous allons le montrer plus loin.

### Diffractogramme d'un cristal

La phase cristalline présente, en théorie, un profil dit gaussien (la courbe gaussienne a été découverte par Laplace, alors que Gauss avait 7 ans!), si elle est exempte de défauts et de contraintes.

$$G_{\phi,\beta}(\theta) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\beta}{4(\theta - \phi)^2 + \beta^2} \quad (13.2)$$

avec la largeur intégrale  $\beta = \frac{\lambda}{2D \cos \phi}$

- \* la taille du domaine cohérent  $D$  (taille de grain)
- \* l'angle de diffraction  $\phi = \arcsin \frac{\lambda}{2d}$
- \* la longueur d'onde de la radiation  $\lambda = 0.1788965$  et  $0.1540598$  nm pour des anti-cathodes de Co et Cu respectivement
- \* la distance entre plan réticulaires  $d = \frac{a}{\sqrt{s}}$
- \* le paramètre de maille  $a = 0.2866$  nm pour le Fe
- \*  $s = h^2 + k^2 + l^2$  où  $(h k l)$  est l'indice du plan réticulaire considéré

Le diffractogramme est donc la somme des raies dont seul le paramètre  $s$  change et qui correspond à la structure cristallographique. Par exemple, pour une maille cubique centrée, les raies visibles dans la gamme d'angles usuelle ( $20^\circ < 2\theta < 140^\circ$ ) sont (110), (200), (211), (220) et (310) soit  $s = 2, 4, 6, 8, 10$ . Seules les intensités doivent être ajustées, car elle dépendent de la texture du matériau.

## Diffractogramme d'un amorphe

L'avantage de l'état amorphe est qu'il est parfaitement homogène à grande distance et que l'ordre à courte distance a une structure unique, quelle que soit la composition. Il est donc possible de connaître a priori les positions et les intensités relatives des pics, ainsi que leur forme. Les plans de réflexion, dans un amorphe, se situent à des distances relatives 1, 5/3 et 2 qui correspondent grosso-modo à une structure en tétraèdre. Cette structure, homogène à grande distance conduit à des intensités relatives, en général, proche de 1, 1/5 et 1/7 et les largeurs relatives 1, 5/3 et 2. Comme on ne peut pas paver l'espace avec des tétraèdres réguliers, il existe une distorsion des plans réticulaires qui donne théoriquement un profil de raie Lorentzien.

$$\mathcal{L}_{\phi,\beta}(\theta) = \frac{2}{\beta} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ \frac{-4 \ln 2 (\theta - \phi)^2}{\beta^2} \right] \quad (13.3)$$

$\sqrt{s} = 1.25, 1.25/1.67$  et  $1.25/2$  pour un amorphe.

En conséquence, nous pouvons considérer le diffractogramme comme unique et totalement caractérisé par  $D$ , la taille du domaine cohérent, et la distance moyenne entre proches voisins  $x_m = d\sqrt{s}$ , équivalente à un paramètre de maille. Cette stratégie permet d'optimiser la déconvolution sur toute la plage angulaire ( $\approx 100^\circ$ ), au lieu de  $10^\circ$  environ, ce qui permet de diminuer l'incertitude du même rapport.

## Le programme

Dans la pratique, les raies de la phase cristalline ne présentent, généralement, pas un profil gaussien mais de type pseudo-Voigt, qui correspond en fait à la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne.

$$pV(\phi, \beta, \xi) = \xi \mathcal{L}(\phi, \beta) + (1 - \xi) \mathcal{G}(\phi, \beta) \quad (13.4)$$

Pour les nanocristallins,  $\zeta \approx 0.3 - 0.5$ . Le décalage angulaire du diffractogramme par rapport aux positions relatives théoriques des pics, qui apparaît quand l'échantillon est décalé du plan focal, est corrigé en utilisant la formule de Nelson-Taylor-Sinclair, ce qui permet d'éliminer l'erreur d'évaluation du paramètre de maille.

$$\frac{1}{\theta_{cor}} = \frac{1}{\sin \theta} - \frac{k}{\lambda} \cos^2 \theta \left( \frac{1}{\sin \theta} - \theta \right) \quad (13.5)$$

Comme les grains ont un diamètre généralement inférieur à 15 nm, la largeur instrumentale n'est pas corrigée.

La fraction cristallisée est calculée simplement en comparant l'aire du pic (110) de la phase cristalline et celle du pic principal de l'amorphe. Ceci suppose que le facteur de diffusion de l'amorphe est le même que celui du cristal, ce qui n'est pas exact puisque l'amorphe a une concentration en bore importante. En conséquence, la fraction cristallisée est systématiquement surévaluée. Considérant l'incertitude liée aux nombreux paramètres, il ne serait probablement pas raisonnable de prendre en compte ce problème de manière précise. En fait, il faudrait passer à une autre famille de logiciels plus évolués comme RIETCAN [Lut99] ou MAUD [Lut03], mais

qui ne sont pas d'un abord facile. Nous nous limiterons donc à évaluer la borne supérieure de la correction à apporter. Nous appellerons  $c$  la concentration en éléments légers contenus dans l'amorphe et nous supposerons que leur facteur de diffusion est très petit devant celui des métaux de transition. La correction maximale à apporter en fonction de  $c$  est :

$$\Delta v_X = \frac{(1-c)v_X}{1-cv_X} \quad (13.6)$$

En général, la concentration en bore, dans la phase amorphe, n'excède pas 0.3 après recuit, ce qui signifie, d'après la Fig.13.5, que la fraction cristallisée est surévaluée au maximum de 0.09, quand elle est proche de 0.50 (i.e. une incertitude de  $\pm 10\%$  sur  $v_X$  ce qui est correct). Un résultat donné par le logiciel sera interprété de la manière suivante :  $v_X^{vrai} = (v_X - \Delta v_X) \pm \Delta v_X$ . Ce résultat peut être affiné en recalculant la concentration en bore de la phase amorphe résiduelle à partir de la composition de l'alliage mère. Après trois itérations, la valeur de la correction converge et conduit à une correction de quelques 5-6% pour des fractions cristallisée de l'ordre de 60%.

## Le logiciel BeRTA

Nous avons écrit un logiciel à partir des principes énoncés ci-avant. Pour ce développement, nous avons utilisé le langage de programmation MATLAB qui, outre ses capacités mathématique, possède une bonne interface graphique. Le programme a été appelé BeRTA pour *B*asic *e*x' *R*ay *T*reatment for *A*morphous based materials (un clin d'oeil à Mme Bertha Röntgen dont la main gauche fut l'objet du premier cliché radiographique de l'histoire).

Après avoir choisi l'anticathode et le fichier de données expérimentales, l'utilisateur clique le principal pic cristallin. Le programme affiche le spectre simulé avec le paramètre de maille calculé à partir du pic majeur ainsi que les paramètres par défaut, correspondant à des intensités relatives de raie, une taille de grain et une fraction cristalline arbitraires, et une distance entre plus proches voisins ainsi qu'une taille de domaine cohérent pour la phase amorphe qui correspond à des valeurs habituelles pour les "base-fer". Dans la version courante, l'utilisateur doit ajuster tous les paramètres à la main, ce qui nécessite un peu d'expérience mais présente le grand avantage d'éviter l'effet "boîte noire", cause des confusions que l'on sait.

L'utilisateur a le choix du type de structure entre CS, CFC et DO<sub>3</sub>, dont les paramètres  $s$  sont implémentées dans le programme. Il est possible d'ajouter une deuxième phase cristalline si cela est nécessaire. Dans ce cas, le programme donne aussi fraction de la seconde phase.

Dans la Fig.13.6, nous donnons un exemple de décomposition d'un diffractogramme, obtenu avec un amorphe massif partiellement nanocristallisé. Un logiciel classique de déconvolution peut trouver un grand nombre de tierces  $D$ ,  $v_X$ ,  $\zeta$ , qui donnent un très bon "fit" dans la zone 30-60°, en fonction des valeurs initiales de ces paramètres. Le présent logiciel permet d'initialiser  $v_X$ , indépendamment des autres paramètres à une valeur très proche de la valeur finale sur la région  $2\theta > 70^\circ$ . L'optimisation porte alors essentiellement sur  $D$  et  $\zeta$ , autour du premier halo amorphe. On peut ensuite approcher la valeur de  $D$  en ajustant sur la demi-hauteur supérieure du pic (110) qui est peu sensible à  $\zeta$ , puis enfin  $\zeta$ . A ce moment de la procédure, on est déjà très proche du résultat final.

Il faut noter, ici, qu'il est préférable d'avoir un diffractogramme de l'alliage amorphe brut afin de vérifier les intensités relatives des trois pics de l'amorphe. De plus, si les diffractogrammes ont été réalisés dans des conditions identiques, il est possible de déterminer la fraction amorphe en comparant l'aire du pic principal déconvolué avec celle, correspondante, de l'alliage brut.

### 13. Instrumentation

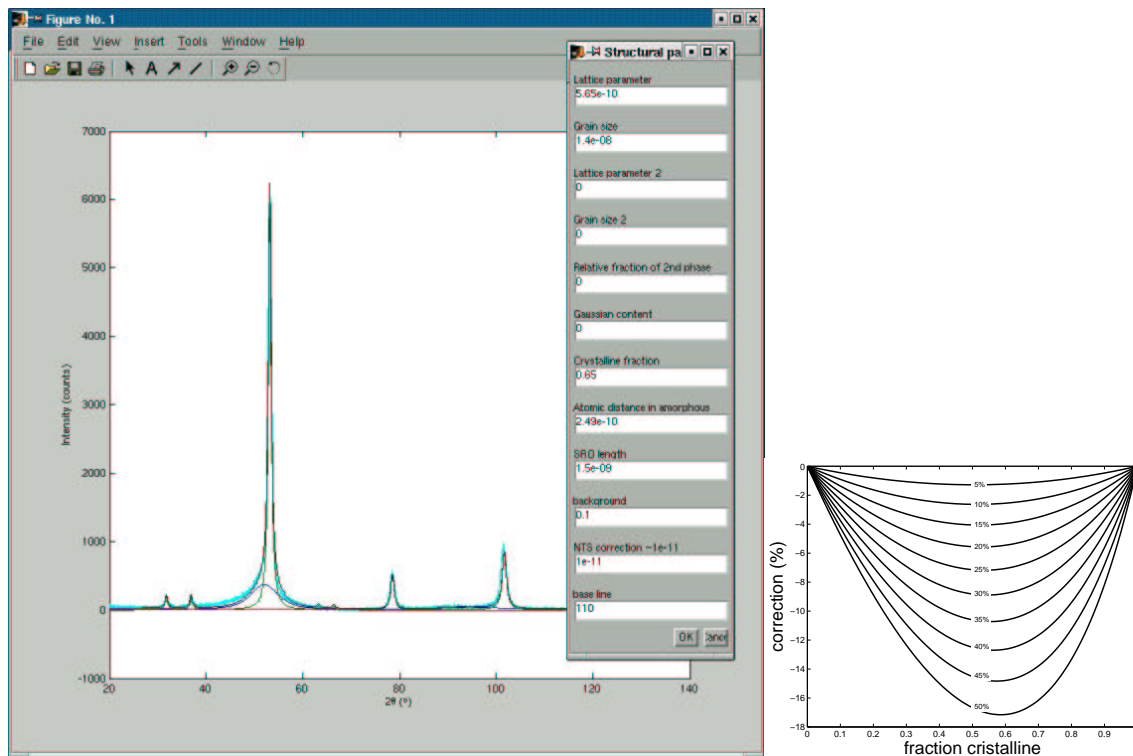


FIG. 13.5: Vue de la fenêtre graphique et de l'interface du programme "BeRTA". L'exemple montre un amorphe contenant une proportion importante de nanocristaux de structure  $\text{DO}_3$  (type  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ). A droite, la courbe de correction de la fraction cristallisée, en fonction de la fraction évaluée par le logiciel (rapport d'intensités) paramétré par concentration en bore dans l'amorphe résiduel.

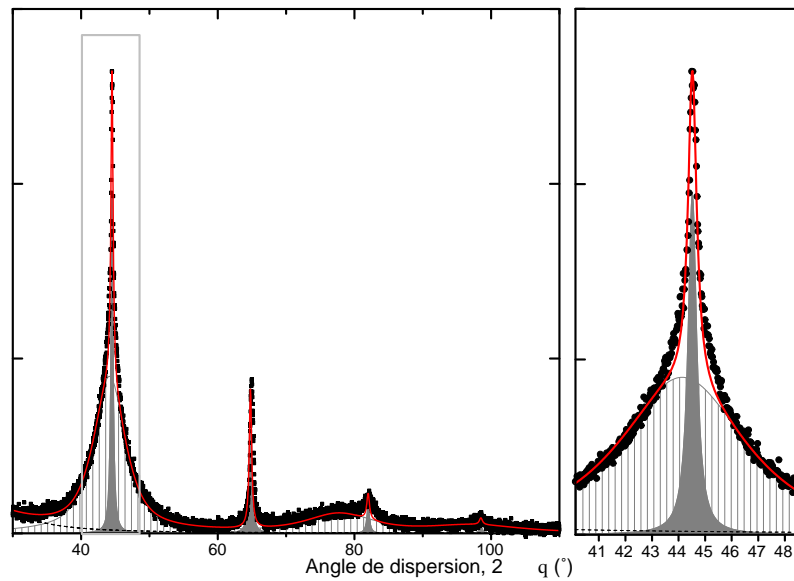


FIG. 13.6: Exemple de déconvolution d'un diffractogramme X, obtenu avec un amorphe massif nanocristallisé. Comme le pic (110) cristallin est assez large (grains de 5 nm) et que le pic amorphe principal est très proche, la fraction amorphe est déterminée par les grands angles, ce qui permet de découpler les paramètres "fraction cristallisée" et "taille de grain".



### 13. *Instrumentation*

## 14. Conclusions et perspectives

### 14.1. Matériaux nanocristallisés à partir d'un précurseur amorphe

Les systèmes de type HITPERM,  $\text{FeCoRB}(\text{Cu})$ , où R est un métal réfractaire (Zr, Nb, Hf...), inventés par le groupe de Michael McHenry à Pittsburg, ont montré certaines qualités à haute température [WLM<sup>+</sup>98]. En particulier, la polarisation à saturation dépasse 1.5 T à 400°C. Cependant ; il n'est pas encore prouvé que des applications puissent déboucher à ces températures. En effet, si l'isolation électrique peut-être réalisée avec des gaines de céramique ou de quartz, ces dernières sont très encombrantes, ce qui conduit à un très mauvais coefficient de bobinage. De ce fait, les systèmes à haute température auraient une puissance volumique assez faible et un inductance de fuite élevée. En outre, les performances en terme de pertes ne sont pas suffisamment bonnes pour concurrencer les plus récents développements des tôles de FeCo.

Les systèmes de type FINEMET,  $\text{FeCoSiNbBCu}$ , sont beaucoup plus performants du point de vue des pertes et semblent avoir un potentiel intéressant pour des fonctionnements au dessus de 150°C. Ils ont des propriétés assez versatiles, car leur perméabilité peut être assez bien contrôlée par des recuits sous champ. En fonction du champ appliqué pendant le recuit et de la composition, il est possible de "fabriquer" des cycles d'hystérésis quasi-linéaires jusqu'à la saturation avec une perméabilité entre 300 (Co=80% des métaux de transition) et 100 000 (sans Co). Leur défaut serait peut-être d'avoir une polarisation relativement modeste, car les alliages riche en Co ont une saturation technique en dessous de 1 T.

Les alliages de type PYROPERM,  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_5\text{B}_8\text{P}_2$ , pourraient constituer une voie intéressante à approfondir [AR27]. Ces alliages ont une polarisation à saturation élevée et une stabilité thermique comparable aux HITPERM, mais présentent l'avantage de pouvoir être coulés dans l'air et non pas sous atmosphère neutre (ce qui est un handicap important pour la production industrielle).

Les études sur les alliages nanocristallisés à partir de précurseurs amorphes, paraissent aujourd'hui arriver à un point où les universitaires n'ont plus qu'un rôle mineur à jouer. A par pour les PYROPERM, les études qui restent à mener sur ce type d'alliages, nous paraissent devoir relever essentiellement de la R&D industrielle dans un avenir proche.

Sur un plan plus fondamental, le modèle l'anisotropie aléatoire, après avoir été mis à l'épreuve de tout une série de matériaux, a subi toute une série de modifications et d'adaptations diverses. Il ne nous semble pas pertinent d'ouvrir de nouvelles voies d'étude dans ce sens, sans avoir de nouveaux moyens de caractérisation physique locale, qui permettraient de résoudre les controverses actuelles. Nous poursuivrons, tout de même, l'étude sur les transitions de phase magnétique pendant la cristallisation en les complétant par des mesures de la fraction cristallisée, in-situ, au synchrotron de Grenoble. Il serait également intéressant de mettre ce modèle

## 14. Conclusions et perspectives

à l'épreuve de la simulation micromagnétique comme l'on déjà tenté de faire nos collègues de Budapest [Kak04, KV04] sur 1500 grain de 12 nm. Leurs travaux montrent un effet compatible avec l'anisotropie aléatoire, mais il est difficile de tirer des conclusions car il n'a pas été possible de simuler un système assez grand. Une simulation plus complète du problème devrait porter sur au moins  $10^6$  grains, ce qui nécessiterait une puissance de calcul considérable.

En revanche, une étude sur la localisation de l'anisotropie aléatoire suivant 1, 2 ou 3 dimension reste encore à faire. En effet, les quelques études qui ont été menées sur les couches minces de FINEMET, n'ont pas réellement abordé ce problème de manière systématique. Il conviendra dans le futur, d'étudier l'évolution du champ coercitif de couches minces de FINEMET ou de NANOPERM, en fonction de l'épaisseur dans une gamme allant de  $1\ \mu\text{m}$  à 10 nm. Dans ce but, nous sommes en train de mettre en place une collaboration avec Ajay Gupta (Inter University Consortium, Indore, Inde) et Shashank Kane (Université Devi Ahila, Indore). Il s'agira d'étudier une série d'échantillons de type FeZrBCu avec une gamme d'épaisseur aussi large que possible. Les propriétés structurales seront étudiées par diffraction de rayons X et spectrométrie Mössbauer. Les propriétés magnétiques seront mesurées par microscopie à effet Kerr quantitative et par des mesures magnétiques conventionnelles. Nous espérons valider la théorie de l'anisotropie aléatoire pour un système pseudo 1:0, telle que nous l'avons développée dans ce rapport.

### 14.2. Nanomagnétisme

Les études sur la structure des vortex dans les nanoparticules vont se poursuivre, en portant l'attention sur la transition monodomaine-vortex. Il faudra, pour cela, disperser les nanoparticules, de manière à minimiser les interactions dipolaires qui perturbent l'interprétation des résultats. Les voies envisagées pour la dispersion sont les suivantes :

- \* Le piégeage dans un co-polymère bloc mésoporeux (collaboration avec J. Delaire, PPSM, ENS de Cachan). L'avantage de ces polymère est de pouvoir contrôler la taille des pores (autour de 30 nm) et la distance entre les pores. Ce type de système pourrait également servir à étudier les interactions dipolaires entre nanoparticules.
- \* La dispersion .... (collaboration Bordeaux)

A partir de ces échantillons, nous pourrions étudier plus finement la structure des vortex dans des nanoparticules métalliques douces produites par fusion cryogénique (permalloy 50, 70 et 90). Nous essaierons de faire évoluer le modèle analytique que nous avons développé et de valider certaines hypothèses que nous avons fait dans ce cadre. Nous utiliserons les mêmes techniques pour déterminer les transitions monodomaine-vortex-polydomaine dans le cobalt. En effet, les paramètres physiques du cobalt conduisent à priori à des transitions dans la gamme de taille des grains obtenus par fusion cryogénique (il n'est d'ailleurs pas certain que l'état vortex existe dans une sphère de cobalt). Ces études expérimentales nécessiteront des études micromagnétiques plus poussées. Outre l'utilisation du logiciel OOMMF, avec les nouveaux moyens méso-informatique de l'école, les études micromagnétiques pourront être menées en collaboration avec nos collègues de l'Académie des Sciences de Budapest (code de simulation LLG dynamique basé sur celui de Floyd B. Humphrey de l'Université de Boston) et nos collègues du Mans (code développé par Y. Labaye).

En ce qui concerne le comportement collectif, nous poursuivrons les travaux engagés, dans le cadre du stage de DEA de H. Azli, en collaboration avec M. Besbes du LGEP, sur un modèle à deux particules. Ce modèle utilise les équations de Stoner-Wohlfarth couplé avec les interactions

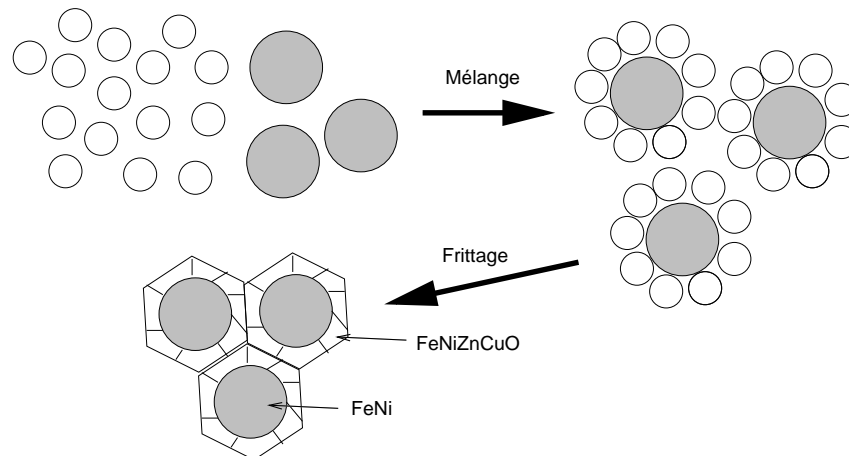


FIG. 14.1: Schéma des phases d'élaboration d'un composite métal-ferrite idéal.

dipolaires en considérant le moment magnétique localisé. Une solution d'énergie minimale est recherchée avec des algorithmes d'optimisation. Nous chercherons à vérifier si cette approche amène une réelle amélioration en terme de description de l'hystérésis de deux particules SW, et dans quelle mesure elle peut être étendue à un nombre significatif de particules avec une réelle efficacité sur le plan du temps de calcul.

### 14.3. Composites métal-ferrite

Après l'expérience du programme Matériaux dans lequel nous avons étudié un composite Fer/(ferrite MnZn), nous avons montré que le ferrite MnZn ne peut pas fritter à une température suffisamment basse pour obtenir une bonne densification et que ce ferrite réduit pendant le frittage. Nous utiliserons donc un ferrite NiZnCu qui fritte à une température beaucoup plus basse qui est beaucoup plus stable et qui grâce à sa haute résistivité permet des applications à très haute fréquence. La nanopoudre ferromagnétique aura une composition FeNi 50/50 dont l'induction à saturation est élevée (1,6 T). Ces matériaux devraient présenter de meilleures performances par rapport aux ferrites classiques utilisés en permettant une induction de travail plus élevée et en présentant une meilleure conductivité thermique. L'objectif est clairement de tirer avantages à la fois des propriétés des ferrites et de celles des métaux, c'est à dire obtenir une induction à saturation et conductivité thermique proche des métaux et une résistivité de ferrite. L'obtention de ses propriétés dépendra de la qualité de la méso-structure en nid d'abeille (ferrite entourant le métal). Cette architecture devrait pouvoir s'auto-organiser sous sollicitation mécanique (mélange par broyage doux ou ultra-sons) si les poudres respectent la condition  $D_{mtal} = 2D_{ferrite}$ .

L'augmentation de la polarisation magnétique permettrait d'augmenter la limite fréquentielle des ferrites de la famille NiZn. En effet, ceux-ci étant parfaitement isolés ils sont limités par la résonance de paroi de Bloch (liée à la polarisation magnétique) et la résonance gyromagnétique liée à l'anisotropie magnétocristalline. Dans la mesure où on peut parvenir à un réel comportement collectif (couplage d'échange interphase), le facteur de mérite perméabilité par fréquence pourra être nettement amélioré.

L'augmentation de la polarisation à saturation et donc de l'induction de travail est un problème

## 14. Conclusions et perspectives

clé pour l'intégration de puissance. Les matériaux que nous cherchons à mettre au point devraient pouvoir par un contrôle de l'architecture et des propriétés individuelles des deux phases remplir ces conditions. De plus la faible température de frittage les rends compatible avec les techniques de cofrittage (bobine sérigraphiées en alternance avec le matériau magnétique). L'amélioration de la conductivité thermique renforce l'intérêt technologique de ces matériaux.

Le transfert technologique pour les composites métal-ferrite pourra s'effectuer vers Thales R&T, qui est partenaire de cette étude depuis le début. Si le procédé envisagé permet d'obtenir l'architecture visée, nous pourrons l'appliquer à des composites métal-ferrites durs (en collaboration avec l'équipe de F. Fiorillo et G. Bertotti à l'IEN de Turin). En théorie, un composite ferrite de barium + fer pourrait avoir un produit  $(BH)_{max}$  de  $100 \text{ k.J}^{-3}$ , ce qui représente la moitié de celui d'un aimant terre-rare (mais sans terre-rare!) et trois fois celui d'un ferrite.

### 14.4. Nanoparticules superparamagnétiques pour les applications de diagnostic biologique

Cette nouvelle activité a été suscitée par un partenaire industriel (dont le nom doit rester confidentiel) qui souhaite développer un appareil de diagnostic basé sur la détection de particules superparamagnétiques. Le principe consiste à mélanger une solution contenant des capsules renfermant des particules SPM avec le complexe biologique à analyser (par exemple du sang). L'anticorps capte l'entité biologique (une bactérie, par exemple) qui lui est spécifique et le tout passe par un filtre dont les pores laissent passer les capsules célibataires (100-500 nm) et retiennent les capsules qui ont capté l'entité biologique recherchée. Une mesure magnétique permet de déterminer la quantité de particules SPM retenue, donc la quantité de virus. La détection doit avoir une sensibilité de l'ordre de 10 ng de matière magnétique, ce qui est très faible. Une mesure d'aimantation (VSM, AGFM, SQUID) est exclue en raison de l'encombrement et du prix des appareils. Une simple mesure de susceptibilité n'est pas envisageable en raison de la dilution (le flux magnétique dans l'air serait très supérieur au flux dans les particules). Une solution a été trouvée par P. Nikitin de l'Institut de Physique Générale de l'Académie des Sciences de Moscou. Elle est basée sur la détection de la non-linéarité associée à la saturation. Notre travail consistera, dans un premier temps, à transférer la technologie vers un industriel de l'électronique pour la réalisation d'une pré-série de prototypes industriels. Dans un deuxième temps, nous étudierons la validité d'un nouveau principe de détection et, dans un troisième temps, nous testerons de nouveaux types de ferrofluides. En effet, ceux couramment utilisés, en général des nanoparticules de maghémite (5-10 nm), ne sont pas optimisés pour la détection. Nous avons, par une étude théorique, déterminé la nature de la particule optimale pour la détection qu'il faudra, avec différents collaborateurs, produire et tester.

Cette nouvelle activité s'inscrit dans les thèmes de l'Institut d'Alembert et elle constituerait une partie des activités d'un nouveau pôle, "Nanobio", associant les nanotechnologies et la biologie. Pour le moment, notre activité ne couvre que la partie magnétisme et instrumentation qui s'inscrit complètement dans le périmètre de compétence de SATIE, mais il n'est pas exclu, à plus long terme, d'y associer les équipes de biologie de l'école.

# Bibliographie

- [ABC78] Alben, Becker, and Chi. *J. Appl. Phys.*, 49 :1643, 1978.
- [AK34] I. Antik and T. Kubyschkina. On the hysteresis loss in liquid ferromagnetics. *Wiss. Ber. Univ. Mosk.*, 11 :143–150, 1934.
- [Aku33] R. Akulov. *Zeits. fur Physik*, 81 :790, 1933.
- [AR72] G. Asti and S. Rinaldi. Nonanalicity of the magnetization curve. *Phys. Rev*, 28 :1584–1586, 1972.
- [Bar59] R. Barthes. *Mythologies*. Editions du Seuil, 1959.
- [BBB<sup>+</sup>00] V. Basso, C. Beatrice, M. Lo Bue, P. Tiberto, and G. Bertotti. Connexion between hysteresis and thermal relaxation in magnetic materials. *Phys. Rev.*, B61 :1278–84, 2000.
- [BBTB00] M. Lo Bue, V. Basso, P. Tiberto, and G. Bertotti. Hysteresis and thermal relaxation in nanocrystalline soft magnetic materials. *J. Magn. Magn. Mat.*, 215-216 :446–448, 2000.
- [BCdH94] I. Billas, A. Chatelain, and W. de Heer. Magnetism from the atom to the bulk iron, cobalt and nickel clusters. *Science*, 265 :1682–84, 1994.
- [Bec30] R. Becker. *Zeits. fur Physik*, 62 :253, 1930.
- [Bek98] D. L. Beke. Intrinsic and domain magnetism in nanocrystalline materials. *Cryst. Res. Technol.*, 7-8 :1039–59, 1998.
- [Ber98] G. Bertotti. *Hysteresis in magnetism*. Academic Press, San Diego, 1998.
- [BHV<sup>+</sup>89] J.M. Barandiaran, A. Hernando, M. Vazquez, J. Gonzalez, and G. Rivero. *IEEE Trans. Magn.*, 25 :3330, 1989.
- [BL59] C.P. Bean and J.D. Livingstone. *J. Appl. Phys.*, 30 :120, 1959.
- [Bro57] W. F. Brown. *Phys. Rev.*, 1957.
- [Bro68] W. F. Brown. *J. Appl. Phys.*, 1968.
- [Bud01] L-N. Buda. *Développement d'un code de calcul micromagnétique 2D et 3D : application à des systèmes réels de type films, plots et fils*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001.
- [CC63] E. R. Callen and H. B. Calen. *Phys. Rev.*, 129 :578, 1963.
- [DP] M. Donahue and D. Porter. Object oriented micro magnetic framework. Technical report, National Institute of Standards and Technology.
- [Ger04] Zs. Gercsi. *Structural and thermal dependence of soft magnetic properties of iron-cobalt based nanocrystalline materials*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, décembre 2004.

## Bibliographie

- [GHK<sup>+</sup>95] R. Grössinger, D. Holzer, C. Kussbach, H. Sassik, R. Sato turtelli, J. P. Sinnecker, and E. Wittig. High temperature behaviour of finemet ribbons in the amorphous and nanocrystalline state. *IEEE Trans. Magn.*, 31, 1995.
- [Her90] G. Herzer. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans. Magn.*, 26 :1397–1402, 1990.
- [Her91] G. Herzer. Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets. *Mat. Sci. Eng.*, A133 :1–5, 1991.
- [Her95] G. Herzer. Soft magnetic nanocrystalline materials. *Scripta Metall. et Mat.*, 33 :1741–56, 1995.
- [HK94] A. Hernando and T. Kulik. Exchange interactions through amorphous paramagnetic layers in ferromagnetic nanocrystals. *Phys. Rev.*, B49 :7064–67, 1994.
- [JWT<sup>+</sup>01] M. Jamet, W. Wendsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Perez. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanoparticle. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4676, 2001.
- [Kak04] A. Kakay. *Numerical investigations of micromagnetic structures*. PhD thesis, Eötvös Lorand University, Budapest, 2004.
- [KV04] A. Kakay and L. K. Varga. Micromagnetic simulation of random anisotropy model. *J. Magn. Magn. Mat.*, 2004.
- [Lau94] P. Laurent. *Les matériaux magnétiques hétérogènes*. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, 1994.
- [LSW94] H. K. Lachowicz and A. Slawska-Waniewska. *J. Magn. Magn. Mat.*, 133 :8238, 1994.
- [Lut99] L. Luterotti. Quantitative analysis by rietveld method. Technical report, Università di Trento, Italia, <http://www.ing.unitn.it/luttero/maud/index.html>, 1999.
- [Lut03] L. Luterotti. Materials analysis using diffraction. Technical report, Università di Trento, Italia, <http://www.ing.unitn.it/luttero/maud/index.html>, 2003.
- [Maz96] F. Mazaleyrat. *Contribution à l'étude de rubans ferromagnétiques nanocristallins*. PhD thesis, Université P. et M. Curie, Paris 6, 1996.
- [MBFR98] F. Mazaleyrat, J. Bigot, J-C. Faugières, and J-F. Rialland. An approach of thermal dependence of magnetization in two-phase nanocrystalline alloys. *Mat. Sc. Forum*, (269-272) :559–575, 1998.
- [Mil93] C. Milan. Contribution à la caractérisation de rubans ferromagnétiques nanocristallins. Mémoire d'ingénieur, CNAM, 1993.
- [Mil94] J. Miltat. *Applied magnetism*, chapter Domains and domain walls in soft magnetic materials. NATO ASI series. Kluwer, 1994.
- [MT02] J. Miltat and A. Thiaville. Vortex cores - smaller than small. *Science*, 298 :555, 2002.
- [Nar04] J. V. Narlikar. Croire au big bang est un acte de foi. *La Recherche*, (372) :65, 2004.
- [Née47] L. Néel. Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. *Comptes Rendus Hebdo. Aca. Sci.*, 224 :94–96, 1947.
- [Née49] L. Néel. *Comptes Rendus*, 228 :664, 1949.
- [Née53] L. Néel. L'anisotropie superficielle des substances ferromagnétiques. *Comptes Rendus. Acad. Sci. Paris*, 237 :1468–70, 1953.

- [O'H00] R. C. O'Handley. *Modern magnetic materials*. Wiley, New-York, 2000.
- [PNB<sup>+</sup>02] I. L. Prejbeanu, M. Natali, L. D. Buda, U. Elbels and A. Lebib, Y. Chen, and K. Ounadjela. In-plane reversal mechanism in circular co dots. *J. Appl. Phys.*, 91 :7343–45, 2002.
- [SC98] K. Suzuki and J.M. Cadogan. Random magnetocrystalline anisotropy in two-phase nanocrystalline materials. *Phys. Rev.*, B 58 :2730, 1998.
- [Sei93] R.W. Seigel. *Mechanical properties and deformation behaviour of materials having ultrafine microstructure*, page 509. Kluwer, Dordrecht, 1993.
- [SG05] P. Sharma and A. Gupta. Effect of preparation on the soft magnetic properties of FeCuNbSiB. *J. Magn. Magn. Mat.*, sous presse, 2005.
- [SGJ01] J.M. Soler, I.L. Garzon, and J.D. Joannopoulos. Structural patterns of unsupported gold clusters. *Solid State Com.*, 117 :621–625, 2001.
- [SW38] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth. Mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Trans. Roy. Soc.*, A 240 :599–644, 1938.
- [TGD<sup>+</sup>03] A. Thiaville, J-M. Garcia, R. Dittrich, J. Miltat, and T. Schrefl. Micromagnetic study of Bloch-point-mediated vortex core reversal. *Phys. Rev.*, B 67 :094410, 2003.
- [Tir94] B. Tirollois. Contribution à la caractérisation magnétique et mécanique de rubans ferromagnétiques nanocristallins. Mémoire d'ingénieur, CNAM, 1994.
- [TME<sup>+</sup>80] A. Tonamura, T. Matsuda, J. Endo, T. Arii, and K. Mihama. Direct observation of fine structure of magnetic domain walls by electron holography. *Phys. Rev. Lett.*, 1980.
- [Var98] L. K. Varga. Thermal behavior of the initial permeability in soft magnetic nanocrystalline materials. *J. Phys. IV France*, Pr2, 1998.
- [WAB97] W. Weber, R. Allenspach, and A. Bischof. Determining magnetic anisotropies from hysteresis loops. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :520–522, 1997.
- [WLM<sup>+</sup>98] M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, D. Thomas, K. Sikafus, J. O. Cross, and G. G. Harris. *J. Appl. Phys.*, 1998.
- [WWB<sup>+</sup>02] A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstren, and R. Wiesendanger. Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores. *Science*, 298 :577–580, 2002.
- [YC03] M. Hÿtch Y. Champion, P. Langlois. *Science*, 2003.
- [YFP<sup>+</sup>03] Y. Yoshizawa, S. Fujii, D.H. Ping, M. Ohnuma, and K. Hono. Magnetic properties of nanocrystalline FeMCuNbSiB alloys (M :Co,Ni). *Scripta Mater.*, 48 :863–8, 2003.
- [YY88] Y. Yoshizawa and K. Yamaguchi. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.*, 64 :6044, 1988.
- [Zen54] C. Zener. *Phys. Rev.*, B96, 1954.
- [ZRFC02] D. Zitoun, M. Respaud, M-C. Fromen, and M-J. Casanove. Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :037203, 2002.



## *Bibliographie*

# 15. Glossaire

## Symboles physiques

$A$  : constante (de raideur) d'échange (J/m)

$a$  : paramètre de maille (m)

$B$  : champ d'induction magnétique (T)

$D, d_C, d_{SD}, d$  : diamètre de particule, diamètre du coeur de vortex, diamètre limite monodomaine, distance entre plans réticulaires (m)

$H$  : champ d'excitation magnétique (A/m)

$J$  : polarisation magnétique (T)

$K_1, K_F, K_U$  : constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre, constante d'anisotropie de forme, constante d'anisotropie induite uniaxiale (J/m<sup>3</sup>)

$\ell_{ex}, \ell_K, \ell_w$  : longueur d'échange magnétostatique, longueur d'échange anisotropique, paramètre de paroi (m)

$N$  : coefficient démagnétisant

$T$  : température (°C, K)

$v_X$  : fraction volumique cristallisée

$w$  : coefficient de champ moléculaire de Weiss

$x$  : concentration chimique (%)

$\alpha$  : coefficient de dilatation

$\gamma$  : énergie surfacique de paroi (J/m<sup>2</sup>), coefficient de couplage interphase

$\Delta$  : coefficient de fluctuation d'échange

$\delta$  : distance entre particules (m)

$\varepsilon$  : coefficient d'asphéricité

$\kappa$  : coefficient de dureté magnétique

$\lambda$  : coefficient de magnétostriction (ppm), longueur d'onde (m)

$\sigma$  : contrainte (MPa), moment magnétique spécifique (Am<sup>2</sup>/kg)

## 15. Glossaire

### Termes techniques

FINEMET :  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{22.5-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  , alliage breveté par Hitachi Metals

HITPERM :  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{84}\text{B}_7\text{RCu}_1$  (R : Zr, Nb, Hf...), marque déposée

NANOPERM :  $\text{Fe}_{86-84}\text{B}_{8-6}\text{R}_7\text{Cu}_{0-1}$ , marque déposée par Alps Electric

RA : anisotropie aléatoire (random anisotropy)

SPM, SPB, SPR : superparamagnétique, superparamagnétisme bloqué, superparamagnétisme relaxé

SW : Stoner-Wolhfarth, phase magnétique dure

### Laboratoires

CECM : Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, Vitry /Seine, UPR CNRS

LGEP : Laboratoire de Génie Electrique de Paris, Gif /Yvette, UMR CNRS

LIMHP : Laboratoire d'Ingénierie de Matériaux et des Hautes Pressions, Villetaneuse, UMR CNRS

LPEC : Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Le Mans, UMR CNRS

PPSM : Photophysique et Photochimie Supra Moléculaire, Cachan, UMR CNRS

RISSPO : Reaserch Institute Solod State Physique