



HAL
open science

Anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt et nickel-cuivre posés sur CoO (111)

Damien Le Roy

► **To cite this version:**

Damien Le Roy. Anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt et nickel-cuivre posés sur CoO (111). Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00606199

HAL Id: tel-00606199

<https://theses.hal.science/tel-00606199>

Submitted on 5 Jul 2011

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

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

THÈSE

présentée par

Damien LE ROY

pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER
(Arrêté ministériel du 30 Mars 1992)

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt et nickel-cuivre posés sur CoO (111)

Soutenue publiquement novembre 2009

Composition du jury

M. RESPAUD	Rapporteur
S. ANDRIEU	Rapporteur
H. RENEVIER	Examineur
P. ANDREAZZA	Examineur
W. WERNSDORFER	Directeur de thèse
R. MOREL	Encadrant de thèse

Thèse préparée au
CEA-Grenoble – Institut Nanosciences et Cryogénie

Cette thèse a été composée en grande partie grâce aux logiciels $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Donald E. KNUTH), $\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Leslie LAMPORT), $\text{pdfL}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Sebastian RAHTZ), *these.sty* (Thierry DEUTSCH), Inkscape (<http://www.inkscape.org>) et *gnuplot* (<http://www.gnuplot.info>) mis gracieusement à la disposition de la communauté scientifique par leurs auteurs.

Composée le 26 septembre 2009

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
I Magnétisme d'agrégats de Co et Ni_xCu_{1-x}	5
I 1 Introduction	5
I 2 Croissance d'agrégats	6
I 3 Synthèse d'agrégats nanométriques par condensation de phase vapeur	8
I 3.1) Bâti d'élaboration utilisé	8
I 3.2) Mesure <i>in situ</i> de la distribution de taille	12
I 3.3) Dépôt d'agrégats	15
I 3.4) Structure des agrégats Co	17
I 4 Magnétisme des nanoparticules ferromagnétiques	20
I 4.1) Effets de taille finie sur le moment magnétique dans les nanoparticules	20
I 4.2) Effets de l'environnement local	20
I 4.3) Anisotropie magnétique	21
I 4.4) Anisotropie du cobalt à l'état massif	22
I 4.5) Anisotropie magnétique effective de nanoparticules	23
I 4.6) Magnétisme d'agrégats Co	24
I 4.7) Relaxation thermique de l'aimantation	26
I 5 Propriétés du nickel et de l'alliage nickel-cuivre à l'état massif	26
I 5.1) Structure	26

I 5.2) Magnétisme de Stoner	28
I 5.3) Modélisation par une approche de plus proches voisins	29
I 6 Résultats expérimentaux	30
I 6.1) Couches minces Ni_xCu_{1-x}	30
I 6.2) Agrégats de Ni_xCu_{1-x}	31
I 7 Orientation <i>in situ</i> des axes d'anisotropie d'agrégats	45
I 7.1) Méthode expérimentale	45
I 7.2) Mesures expérimentales avec H_d dans le plan	46
I 7.3) Modélisation du dépôt d'agrégats sous champ	50
I 7.4) Modélisation des propriétés magnétiques d'agrégats orientés	51
I 8 Conclusion	56
II Couches minces de CoO : structure cristalline et magnétisme	63
II 1 Généralités : ordre magnétique et ordre cristallin	63
II 2 Structure magnétique	64
II 2.1) Antiferromagnétisme de type II	64
II 2.2) Structure magnétique de CoO	64
II 2.3) Anisotropie magnétique dans CoO	66
II 2.4) Spinnelle Co_3O_4	67
II 3 Croissance de films minces de CoO (111)	68
II 3.1) CoO (111) sur Si (001)	68
II 3.2) CoO (111) sur $\alpha - Al_2O_3$ (0001) et méthodes de croissance	73
II 4 Diffraction de rayons X sur des cristaux. Moyens expérimentaux	85
II 4.1) Diffraction de rayons X sur des cristaux	85
II 4.2) Moyens expérimentaux : diffractomètre haute résolution	87
II 4.3) Methodes expérimentales utilisées	88
II 5 Structure d'un film mince de Co_3O_4 (111)	91
II 5.1) Scans spéculaires	91

II 5.2) Deux variants dans le plan Co_3O_4 (111)	92
II 5.3) État de surface	92
II 6 Structure d'un film mince de CoO (111)	94
II 6.1) Scans spéculaires	94
II 6.2) Orientation du plan CoO (111) sur la surface $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)	97
II 6.3) Contraintes dans la couche CoO	98
II 6.4) Longueur de cohérence dans le plan CoO (111)	100
II 6.5) Discussion	106
II 7 Conclusion	109
III Le couplage d'échange F/AF et application aux agrégats	115
III 1 Introduction	115
III 2 Manifestations du couplage et description phénoménologique	117
III 2.1) Découverte de l'anisotropie d'échange	117
III 2.2) Manifestations du couplage	117
III 3 Modélisation du couplage d'échange	120
III 3.1) Énergie d'interaction	120
III 3.2) Interface parfaite et non compensée	120
III 3.3) Interface réelle	125
III 3.4) Influence des épaisseurs de couche	126
III 4 Les agrégats (F) déposés sur CoO(111) épitaxié	126
III 4.1) Préparation des échantillons	126
III 4.2) Manifestation du couplage et dépendance en température	127
III 4.3) Retournement d'aimantation dans le plan	129
III 4.4) Retournement d'aimantation hors plan	133
III 5 Conclusion	135

IV Magnétisme de particules uniques	139
IV 1 Introduction	139
IV 2 Retournement d'aimantation dans les nanoparticules	140
IV 2.1) Rotation uniforme de l'aimantation et anisotropie uniaxiale	140
IV 2.2) Généralisation du modèle S-W pour des anisotropies d'ordres supérieurs	144
IV 3 Modélisation du retournement d'aimantation de particules F couplées à un AF	144
IV 3.1) Hypothèse et expression de l'énergie magnétique du système	145
IV 3.2) Courbes de champ de retournement calculées	146
IV 4 Magnétométrie μ SQUID pour l'étude de nanoparticules uniques	149
IV 4.1) Magnétométrie à μ SQUID / nanoSQUID	149
IV 4.2) Élaboration des boucles μ SQUID	151
IV 4.3) Principe de fonctionnement :	153
IV 4.4) Modes de détection	157
IV 4.5) Courbes d'aimantation d'une particule unique	161
IV 5 Mesures μ SQUID sur des agrégats uniques de cobalt	172
IV 5.1) Champ de retournement d'agrégats de Co	173
IV 5.2) Anisotropie et distribution d'anisotropie	174
IV 5.3) Mesures de cycles d'aimantation	175
IV 6 Mesures μ SQUID sur des agrégats uniques de nickel	177
IV 6.1) Retournement d'aimantation dans les agrégats de nickel	177
IV 6.2) Dispersion des champ d'anisotropie dans les agrégats de nickel	179
IV 7 Anisotropie d'échange dans les agrégats Co et Ni déposés sur CoO (111)	181
IV 7.1) Préparation des échantillons	181
IV 7.2) Agrégats Ni déposés sur CoO (111)	183
IV 7.3) Agrégats Co déposés sur CoO (111)	184
IV 8 Conclusion	192
Conclusion	197
Annexe 1	201

INTRODUCTION

Des assemblées de particules nanométriques se forment naturellement dans des systèmes biologiques et géologiques. En laboratoire, plusieurs techniques permettent d'en faire leur synthèse, soit en réduisant la taille d'un objet (approche dite 'top-down'), soit en assemblant des atomes (approche dite 'bottom-up'). On peut ainsi élargir les possibilités de compositions chimiques, de morphologies et de structures des nanoparticules afin d'en contrôler les propriétés magnétiques, optiques ou encore électroniques. Les effets de tailles finies et la grande part d'atomes en surface confèrent aux nanoparticules des propriétés physiques différentes de celles des matériaux massifs. La miniaturisation des systèmes s'accompagne nécessairement de la maîtrise des techniques de synthèse, la connaissance de leur propriétés physiques et le développement d'outils de caractérisation adaptés.

En particulier, les nanoparticules magnétiques suscitent un intérêt grandissant tant du point de vue de la recherche fondamentale que technologique avec leurs applications potentielles dans le domaine médical (traitement par hyperthermie magnétique) ou dans l'enregistrement magnétique haute densité.

Nous parlerons dans ce manuscrit du magnétisme d'agrégats nanométriques d'environ 4,4 nm de diamètre (autour de 4000 atomes). En général dans cette gamme de taille, le moment magnétique est celui du matériau massif. Nous verrons que ce n'est pas toujours le cas, notamment dans les agrégats de nickel et d'alliages nickel-cuivre. En outre, le magnétisme des agrégats nanométriques diffère sensiblement de celui du massif, notamment de part leur anisotropie qui est souvent dominée par la contribution surfacique [Jam01]. Une limite physique s'oppose aujourd'hui à la manipulation de l'aimantation des nanoparticules à température ambiante. Plus les tailles sont réduites et plus le rapport entre l'énergie d'activation thermique et l'énergie d'anisotropie magnétique augmente. Ainsi, à température ambiante, les agrégats nanométriques sont dans un état magnétique particulier, appelé superparamagnétisme, dans lequel l'aimantation se retourne à des temps inférieurs aux temps de mesures.

Deux voies sont aujourd'hui explorées pour augmenter l'anisotropie magnétique effective des nanoparticules. La première piste consiste à élaborer des agrégats d'alliages présentant une forte anisotropie intrinsèque comme FePt, FePd ou CoPt lorsqu'ils sont chimiquement ordonnés dans la phase $L1_0$ [Sun00]. Outre les difficultés inhérentes à l'élaboration d'agrégats binaires stoechiométriques, les synthèses de nanoparticules sont généralement réalisées hors équilibre thermodynamique, menant spontanément à des alliages désordonnés. La principale difficulté est alors de créer l'ordre chimique dans les nanoparticules soit lors de leur formation, soit par un traitement *a posteriori* qui peut être un recuit

ou une irradiation. La deuxième possibilité est l'élaboration de systèmes composés de matériaux de magnétisme différent et dont l'assemblage conduit à une plus grande anisotropie [Sku03]. Cette piste constitue le cadre de l'étude présentée dans ce manuscrit. En particulier, il se situe dans la continuité du travail initié durant la thèse de Céline Portemont [Por06] portant sur l'anisotropie d'échange de nanoparticules de cobalt couplées à un matériau antiferromagnétique (AF). Nous continuons la discussion sur les mécanismes du couplage dans les agrégats cœur(F)-coquille(AF) et nous proposons une étude du magnétisme de particules uniques déposées sur une surface AF parfaitement orientée CoO (111). Il est établi que les effets du couplage F/AF dépendent essentiellement des propriétés magnétiques de AF. Nous proposons dans ce travail de discuter l'influence du magnétisme du matériau F en utilisant des agrégats Ni, $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ et Co.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres, présentant les caractéristiques intrinsèques d'agrégats de Co, Ni, d'alliages $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ ainsi que les propriétés structurales et magnétiques de films minces CoO. Nous assemblerons ensuite ces éléments pour sonder les effets du couplage F/AF.

Le chapitre I est consacré aux agrégats ferromagnétiques de Co, Ni et $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$. Nous détaillerons la méthode de synthèse des nanoparticules par condensation de vapeur d'atomes et nous nous intéresserons à leurs propriétés structurales et magnétiques. Nous présenterons la première étude expérimentale d'agrégats binaires $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ et montrerons que si à l'état massif, ce matériau a un magnétisme simple de type Stoner, il se comporte différemment à l'échelle des nanoparticules. Nous finirons ce chapitre par une méthode de dépôt sous champ magnétique qui permet d'aligner les axes d'anisotropie des agrégats *in situ* et nous verrons quelles perspectives d'études ces résultats préliminaires permettent d'envisager.

Le chapitre II concerne la croissance, la structure et le magnétisme des couches minces CoO. Nous présenterons la méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique et nous étudierons la structure cristalline de films CoO (111) en épitaxie sur substrat saphir $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). Les plans CoO (111) sont particulièrement intéressants pour notre étude car ils peuvent être parfaitement non compensés magnétiquement. Or, la plupart des modèles théoriques et des résultats expérimentaux décrivant le comportement d'un système F/AF montrent que c'est dans cette configuration que les effets du couplage sont les plus marqués.

Le chapitre III est consacré au magnétisme d'une assemblée de particules de Co et $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ dans un environnement AF. Nous présenterons les différents modèles décrivant le couplage d'échange et nous les confronterons à nos résultats expérimentaux. Jusqu'à présent, les études du couplage d'échange F/AF dans les agrégats nanométriques ont été réalisées pour des particules cœur(F)-coquille(AF), soit dans des agrégats noyés dans des matrices AF métalliques ou isolantes. Dans ce type de configuration, la grande surface d'interaction engendre des effets significatifs sur l'anisotropie des particules. En revanche, ces systèmes ne permettent pas de relier les modifications d'anisotropie à la configuration des spins à l'interface F/AF tant celle-ci est complexe. Nous montrerons que les résultats obtenus sur des particules déposées sur une surface AF parfaitement 2D et ordonnée permettent de mieux appréhender les mécanismes du couplage.

Le chapitre IV propose une analyse expérimentale du magnétisme de particules uniques par magnéto-métrie μSQUID . Nous présenterons le principe de fonctionnement de cet outil de caractérisation et ses développements récents qui nous ont permis de mesurer les premiers cycles d'hysteresis de particules uniques de quelques nanomètres. Par ailleurs, nous avons étudié les effets du couplage F/AF à

l'échelle microscopique et nous mettrons en évidence la contribution à l'anisotropie magnétique des nanoparticules induite par le couplage.

- [Bil94] I. M. L. Billas *et coll.*, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [Jam01] M. Jamet *et coll.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4676 (2001).
- [Por06] C. Portemont, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (2006).
- [Sku03] V. Skumryev *et coll.*, *Nature* **423** 850 (2003).
- [Sun00] S. Sun *et coll.*, *Science* **287**, 1989 (2000).

I

MAGNÉTISME D'AGRÉGATS DE CO ET $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$

I 1 Introduction

Les agrégats nanométriques suscitent un intérêt grandissant, du fait des nombreuses applications potentielles que leur seule taille permet d'envisager et des propriétés physiques nouvelles qu'ils manifestent. Si leur intégration dans les technologies de pointe ou leur utilisation dans le domaine médical motivent de nombreuses recherches, leur synthèse constitue un sujet d'étude à part entière. Les contrôles précis et simultanés de leur taille, structure, composition chimique ou organisation sur une surface présentent des difficultés qu'aucune technique ne permet aujourd'hui de maîtriser. Concernant les agrégats magnétiques binaires, les études réalisées jusqu'à présent portaient essentiellement sur les alliages susceptibles de présenter une forte anisotropie comme CoPt [Xu03] ou FePt [Sun00] (K_F de l'ordre de 10^7 erg.cm^{-3} à température ambiante). L'ordre chimique nécessaire à la forte anisotropie est souvent obtenu par recuit mais s'accompagne généralement d'une augmentation de la taille des cristallites. Une étude récente d'agrégats de CoPt de 2 nm combinant des observations TEM et des mesures SQUID semble indiquer que les fortes valeurs de K_F attendues dans les agrégats d'alliages $L1_0$ pourraient être surestimées [Tou08a].

Une forte anisotropie peut d'autre part être obtenue dans les agrégats ferromagnétiques F en les couplant par échange à un matériau antiferromagnétique AF [Sku03]. Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans ce cadre. L'anisotropie magnétique des matériaux antiferromagnétique AF est généralement de l'ordre de 10^8 erg.cm^{-3} . Dans l'hypothèse d'une forte interaction d'échange à l'interface F/AF, la contribution induite à l'anisotropie de F pourrait être d'autant plus marquée que la contribution intrinsèque est faible. En outre, peu d'études portent sur le couplage d'échange F/AF avec une température de Néel supérieure à la température de Curie [Cai99] [Bla07]. Il est admis que l'aimantation de F oriente les spins de AF lors du refroidissement du système à travers la température de Néel. Il peut

être intéressant pour la compréhension du couplage d'étudier l'ordre de F en contact avec AF ordonné. L'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ est un candidat potentiellement intéressant pour cette étude tant on peut diluer le magnétisme du nickel par l'augmentation de la teneur en cuivre. À l'état massif, l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ est décrit par le modèle simple de Stoner [Mey58]. Nous présentons dans ce manuscrit les résultats de la première étude expérimentale d'agrégats de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ de 4 nm de diamètre couvrant toute la gamme de compositions ferromagnétiques ($x \in [0,5 \ 1,0]$).

Au cours de ce travail de thèse, nous avons aussi exploré une technique pour orienter *in situ* les axes d'anisotropie des agrégats au moment de leur dépôt. Les résultats magnétiques obtenus sur des particules ainsi orientées concluront ce chapitre.

I 2 Croissance d'agrégats

Par les méthodes de gravure actuelles ('approche top-down'), on réalise des objets de tailles nanométriques [Liu02], jusqu'à 10 nm environ. Pour des tailles inférieures, on a recourt à des techniques d'assemblage d'atomes ('approche bottom-up') dont on peut distinguer trois grandes catégories, illustrés sur la figure I.1 : le dépôt atomique, la synthèse par voie chimique et la condensation de vapeur d'atomes. Toutes ces techniques sont complémentaires avec des champs d'applications et/ou d'études différentes.

Dépôt atomique sur une surface : Le dépôt d'atomes sur une surface présente l'avantage de conduire spontanément à des agrégats isolés avec une distribution gaussienne relativement étroite des distances entre particules. Selon le système considéré, le dépôt atomique peut mener spontanément à des réseaux bi-dimensionnels avec de faibles dispersions de taille [Wei05]. Le principe de cette synthèse repose essentiellement sur des considérations thermodynamiques, la croissance spontanée de nanoparticules dépend des rapports de tensions de surfaces des différentes interfaces du système et la mobilité des atomes sur le substrat. La réactivité chimique des éléments déposés avec le substrat et l'état de surface de ce dernier, notamment sa rugosité et la présence de défauts, contribuent également aux résultats de la croissance. La principale limite de cette méthode de synthèse réside dans le choix restreint du substrat et dans la préparation de la surface. Cette méthode est *a priori* moins adaptée pour une intégration de particules dans des empilements complexes.

Synthèse par voie chimique : La synthèse d'agrégats par voie chimique permet de produire de grandes quantités de particules. La passivation de leur surface par des ligands dont on peut moduler la taille, permet d'obtenir une auto-organisation bi-dimensionnelle (I.1(b)) ou même tri-dimensionnelle sur un substrat [Sun00]. La technique de synthèse utilisant des micelles permet également de maîtriser la taille des agrégats. Ces particules s'intègrent plus aisément dans des applications en biotechnologie, sous forme de colloïdes. En outre, la possibilité de fonctionnaliser leurs surfaces permet d'envisager des traitements médicaux *in vivo* ciblés, par exemple le traitement de tumeurs par concentration locale de médicaments [Che07] ou par hyperthermie magnétique [Lac08]. Les nanoparticules obtenues par voie chimique présentent un coût de production bien plus faible que les techniques par voie physique.

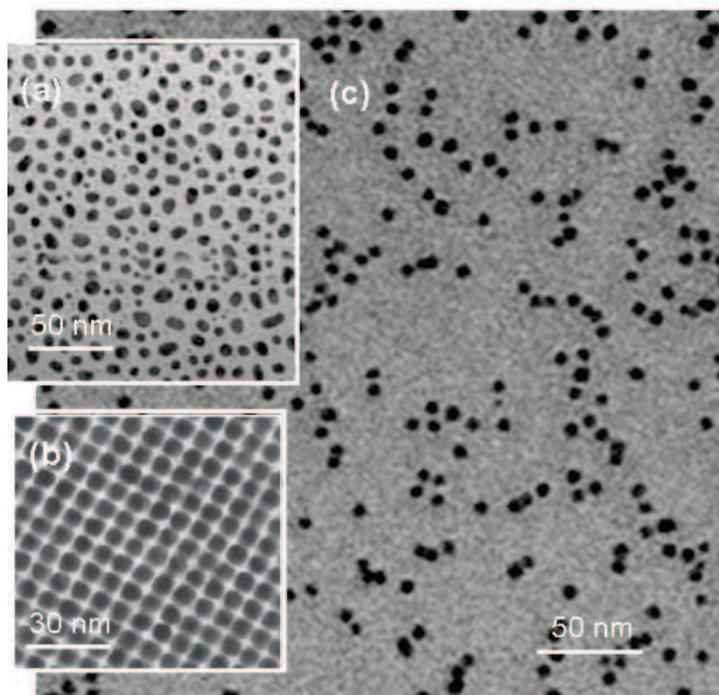


FIG. I.1 – (a) Agrégats de CoPt de 5 nm obtenus par dépôt atomique [Cas05] (b) Agrégats de FePt de 6 nm obtenus par voie chimique [Sun00] (c) Agrégats de Co de 5 nm obtenus par condensation de vapeur d'atomes.

Par contre, leur protection organique modifie sensiblement les propriétés physiques, en particulier magnétiques, de leur surface. De plus, la couche organique externe, qui constitue une protection contre l'oxydation, s'évapore à des températures relativement basses (de l'ordre de la centaine de degrés Celsius), ce qui rend plus difficile l'utilisation de recuit.

Condensation de phase vapeur : La condensation de vapeur d'atomes se prête bien à des études de particules libres [Ger00]. On peut se référer à l'ensemble des travaux réalisés par De Heer *et coll.* à Lausanne sur les propriétés physiques de particules libres de métaux de transition *3d* (Fe, Co, Ni) [Bi94]. Elle permet d'élaborer des particules de toutes natures (isolante, semiconductrice ou métallique) et de les inclure dans des empilements complexes, tels que ceux que nous avons utilisés dans ce travail pour réaliser des mesures μ SQUID. Lorsqu'ils sont déposés, les agrégats produits par condensation de vapeur d'atomes se répartissent en général de manière aléatoire sur une surface [Mor03]. Selon la nature du substrat et son état de surface, une grande mobilité des particules peut mener à leur auto-organisation autour de défauts [Han05] [Bar02]. C'est cette dernière technique de synthèse que nous avons utilisée, et dont nous allons détailler le principe.

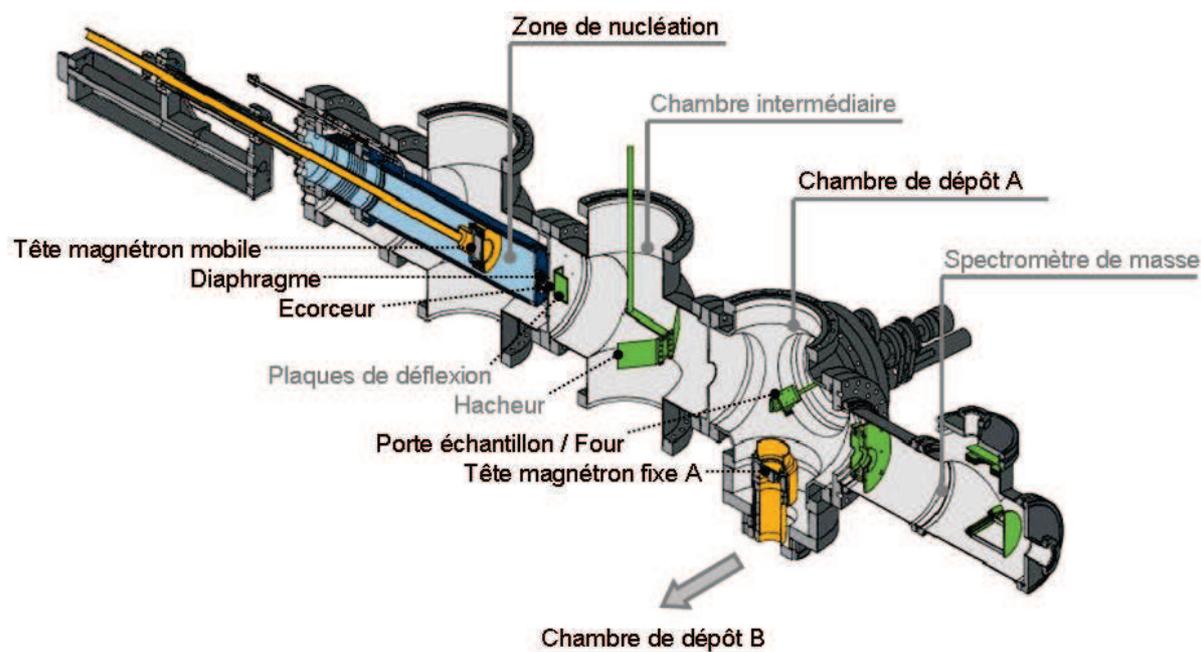


FIG. I.2 – Bâti de fabrication d'agrégats.

I 3 Synthèse d'agrégats nanométriques par condensation de phase vapeur

La synthèse de nanoparticules par condensation de vapeur d'atomes se réalise en deux temps : la vaporisation puis la nucléation et la croissance d'agrégats. Une partie de la caractérisation est faite *in situ* sur le faisceau d'agrégats, nous déterminons en particulier la distribution en taille et la quantité d'agrégats déposés. Les propriétés magnétiques sont réalisées *ex situ* après avoir déposé les agrégats sur un substrat.

I 3.1) Bâti d'élaboration utilisé

Notre bâti de fabrication d'agrégats est illustré sur la figure I.2. Ce type de source a été développé par l'équipe du Dr. Haberland, de l'université de Freiburg [Hab92]. Dans notre bâti, deux têtes magnétrons supplémentaires sont dédiées à la croissance par pulvérisation cathodique (chambres de dépôt A et B) de couches minces métalliques, semiconductrices ou isolantes. Cet équipement permet l'intégration des nanoparticules dans des matrices de toutes natures, en gardant les échantillons sous ultravide (quelques 10^{-9} mbar), même pendant les changements de cible.

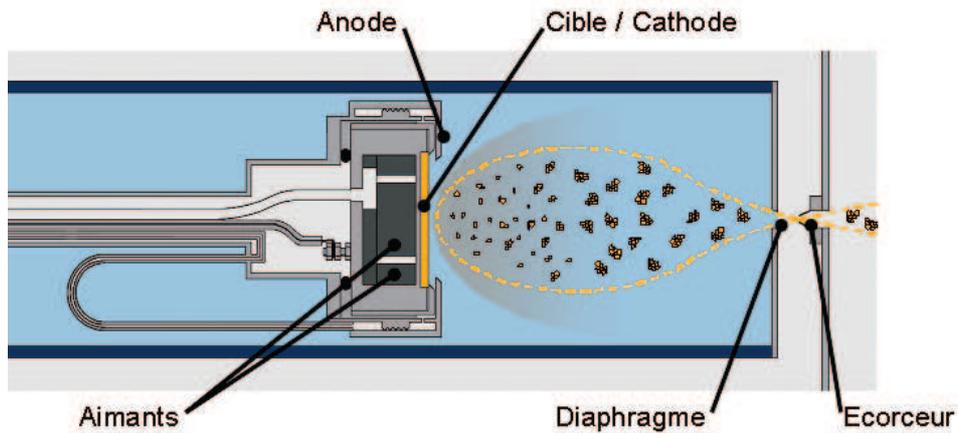


FIG. I.3 – Schéma de la source et illustration du processus de nucléation.

a Vaporisation d'atomes

Il existe plusieurs moyens de générer une vapeur d'atomes : en chauffant un métal dans un creuset [Sat80], par ablation laser [Die81], par arc électrique [Sie90] ou encore par pulvérisation cathodique [Hab92]. Le premier procédé est adapté aux matériaux à bas point de fusion mais se limite à ceux-ci. L'ablation laser et l'arc électrique en revanche permettent d'étudier une gamme de matériaux quasi illimitée, tant l'énergie utile à la vaporisation est concentrée, améliorant ainsi le rendement d'évaporation. Nous avons utilisé une source magnétron, qui permet de fabriquer des agrégats d'atomes de toute nature (métaux, semi-conducteurs, alliages,...). Les principaux avantages de cette technique sont la facilité d'utilisation et l'obtention de flux intenses de particules par rapport aux autres méthodes.

La figure I.3 contient un schéma de principe de la source à pulvérisation cathodique et condensation telle que nous avons utilisée. La tête magnétron permet de confiner le plasma au voisinage de la cible, ce qui améliore la vitesse de pulvérisation mais entraîne une inhomogénéité de son érosion. Elle est mobile, ce qui permet de modifier le volume de la zone de nucléation (la nucléation se produit dans la zone contenue entre la tête magnétron et le diaphragme). Les agrégats illustrés sur la figure montrent que la taille est directement liée au volume de la zone de nucléation. De l'azote liquide circule en permanence dans la double-paroi de l'enceinte (zone noire de la paroi) afin de refroidir le gaz porteur. À la sortie du piège, on trouve deux trous. Le premier a un diamètre réglable (diaphragme) et nous permet de maîtriser la pression dans le piège. Le second a un diamètre fixe (4 mm), se présente comme un tube de longueur finie et définit la largeur du faisceau à l'entrée de la chambre de dépôt.

La cible est un disque de 5 cm de diamètre avec une épaisseur de quelques millimètres. Les cibles constituées de matériaux magnétiques à forte perméabilité, tels que le Fe, Ni, Py, ont tendance à écranter le champ du magnétron, faisant chuter le rendement de pulvérisation mais on peut s'affranchir de cette limite en réduisant leur épaisseur. La pulvérisation cathodique est une des méthodes qui autorisent l'étude de la plus grande variété de matériaux, qu'ils soient isolants ou conducteurs.

b Formation d'agrégats

La condensation peut être obtenue de plusieurs façons : la détente supersonique ou l'injection d'un gaz inerte, de manière continue ou pulsée, qui a pour rôle d'évacuer l'énergie libérée lors de l'agrégation. On remarque que le refroidissement par détente supersonique nécessiterait de travailler dans une gamme de pressions plus fortes (de l'ordre du bar), incompatible avec les hautes tensions du plasma. Dans notre procédé de croissance, le refroidissement est assuré par les atomes du gaz porteur, eux-mêmes refroidis au contact des parois de l'enceinte de nucléation dans lesquelles circule de l'azote liquide.

Plus l'élément constituant le gaz porteur est lourd, plus le refroidissement est efficace et les agrégats formés sont gros. Ainsi, l'utilisation de He permet d'obtenir plus facilement de petits agrégats (quelques centaines d'atomes) mais ce gaz est aussi plus difficile à pomper. L'utilisation de Kr mène à la formation de gros agrégats. Dans ce travail, nous avons principalement utilisé Ar qui constitue un bon compromis.

Dans certains cas, l'utilisation d'un gaz réactif peut être intéressant. En guise d'exemple, nous pouvons citer les recherches en cours de l'équipe 'agrégats' de l'INAC au CEA Grenoble, qui consistent à injecter de l'azote lors de la nucléation d'agrégats d'alliages CoPt pour favoriser ensuite leur mise en ordre chimique par désorption de celui-ci.

Nucléation et croissance La nucléation et la croissance des agrégats sont non seulement régies par des aspects structuraux mais aussi thermodynamiques et cinétiques. Les conditions expérimentales sont déterminantes, en témoigne la large variété de structures observées pour des tailles de particules similaires (cet aspect est discuté dans la partie consacrée à la structure des agrégats nanométriques).

D'un point de vue thermodynamique, le calcul de l'énergie libre de Gibbs prévoit une taille critique d'agrégats en dessous de laquelle la dissociation spontanée est énergétiquement favorable. En revanche, passée cette taille critique de germe, qui se situe autour d'un dizaine d'atomes, l'agrégat croît de manière irréversible.

D'un point de vue cinétique, les processus de croissance et désintégration d'agrégats coexistent, leur évolution étant liée aux conditions expérimentales. Les équations de Smoluchowski [Smo17] décrivent la croissance par collisions successives d'agrégats de différentes tailles. Si ces approches constituent des pistes pour traiter de la synthèse de nanoparticules par condensation, la détermination des mécanismes mis en jeu et de leur poids constituerait un sujet d'étude à part entière.

Nombre de collisions et taille des particules Du point de vue expérimental, de nombreux paramètres, dépendant les uns des autres, interviennent dans la croissance des agrégats. Il est difficile de quantifier l'influence de chacun. On peut néanmoins se baser sur le principe que la taille des particules augmente avec le nombre de collisions.

On peut modifier ce nombre de collisions en modifiant la longueur de l'enceinte de nucléation. Le magnétron de la source d'agrégats est mobile, ce permet de régler la longueur de la zone entre 3 cm et 40 cm. Lorsque la zone de nucléation est réduite à quelques centimètres, on forme des agrégats de

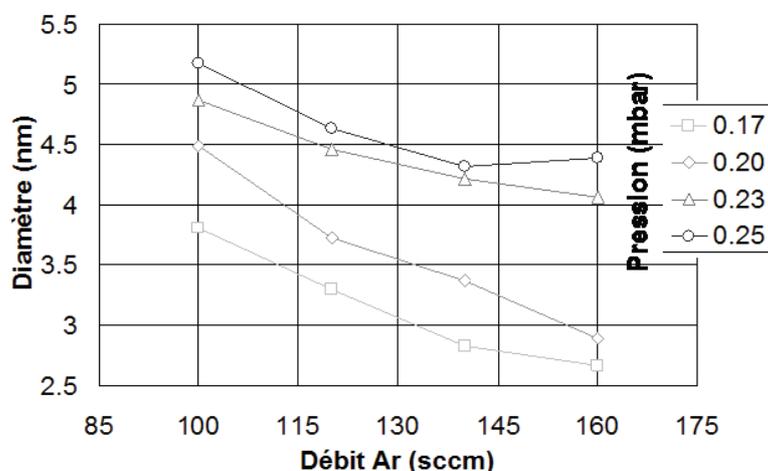


FIG. I.4 – Evolution de la taille des agrégats de Ni en fonction du débit de gaz porteur et de la pression dans la chambre de nucléation.

quelques atomes et la résolution atomique du spectromètre à temps de vol permet de déterminer leurs compositions chimiques.

Le nombre de collisions dépend à la fois du temps que met la particule à traverser la chambre et de son libre parcours moyen. La figure I.4 montre l'évolution du diamètre des agrégats en fonction du débit de gaz porteur et de la pression dans la chambre de nucléation. À débit de gaz constant, la taille augmente avec la pression, qu'on contrôle par l'ouverture du diaphragme. À pression constante, on augmente la taille des particules en diminuant le débit de gaz porteur, ce qui revient à diminuer le temps que les agrégats passent dans la zone de nucléation. On remarque que plusieurs configurations permettent d'élaborer des agrégats de taille identique. Nous verrons dans la suite que ces conditions diffèrent par le profil du faisceau dans la chambre de dépôt.

À la sortie de l'enceinte de nucléation, les agrégats pénètrent dans une zone où le vide est de l'ordre de 10^{-5} mbar. Le libre parcours moyen des particules est alors de quelques mètres, supérieur à la distance parcourue pour atteindre le substrat. Aucune collision entre agrégats n'intervient dans la chambre de dépôt, ce qui permet d'affirmer que la nucléation n'a lieu que dans la chambre de nucléation.

On peut mesurer la vitesse des agrégats à l'aide de plaques déflectrices, placées à la sortie de la chambre de nucléation. On mesure alors la tension à appliquer pour que le faisceau d'agrégats ne pénètre pas dans le spectromètre de masses à temps de vol. Cette vitesse est de l'ordre de 100 m/s, semblable à la vitesse du gaz porteur à la sortie du diaphragme que l'on peut calculer d'autre part.

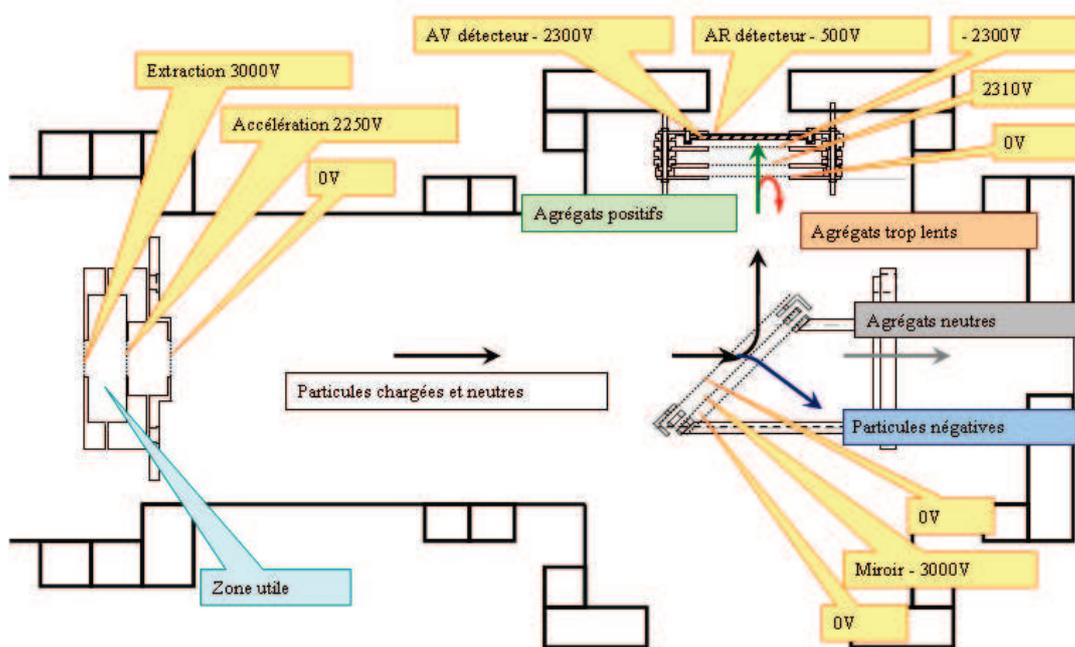


FIG. I.5 – Schéma de principe du spectromètre à temps de vol utilisé.

I 3.2) Mesure *in situ* de la distribution de taille

La méthode de synthèse utilisée présente le fort intérêt de mener à des flux importants d'agrégats et qu'une part importante des particules produites est chargée (environ 30%), ce qui permet d'utiliser un spectromètre à temps de vol sans avoir recours à des procédés d'ionisation, tels que les lasers pulsés.

a Spectromètre à temps de vol

Le bâti de fabrication d'agrégats est équipé d'un spectromètre de masse à temps de vol, qui permet de mesurer *in situ* la distribution en taille des particules produites. En général, la gamme d'étude couvre des tailles de 2 à 6 nm. En effet, en dessous de 2 nm, on perd la possibilité d'utiliser la balance à quartz qui permet de connaître la masse déposée (la masse déposée par unité de temps est trop faible). Au-dessus de 6 nm de diamètre, le rendement de détection du spectromètre à temps de vol est plus faible. Un schéma de ce dispositif est présenté sur la figure I.5.

Extraction et accélération : Les particules entrent dans le spectromètre à temps de vol avec une énergie initiale de l'ordre de 10^{-18} J. À l'entrée se trouve la zone d'extraction et d'accélération. Elle comprend deux zones délimitées par trois grilles polarisées entre 3 kV et la masse. Un pulse de tension est appliqué périodiquement sur ces grilles et de manière synchronisée avec le détecteur. Les particules

détectées sont celles chargées positivement et situées dans la première zone au moment du pulse. La valeur du potentiel de la seconde grille est choisie pour conférer une énergie cinétique (de l'ordre de 10^{-15} J) telle que les particules identiques, quelle que soit leur position dans la première zone, arrivent au détecteur en même temps.

Vol libre : Une zone de vol libre de 40 cm environ succède à la zone d'accélération. Les agrégats précédemment accélérés s'y déplacent à une vitesse qui ne dépend que de leur masse et de leur position dans la zone d'accélération au moment du pulse. Pour ne détecter que les agrégats positifs, un système de trois grilles orientées à 45° par rapport à la trajectoire du faisceau permet de séparer les charges. Les agrégats neutres, insensibles au champ électrique, traversent le miroir. Les agrégats chargés négativement sont défléchis par le champ électrique dans une direction opposée à celle du détecteur (vers le bas sur le schéma). Quant aux agrégats chargés positivement, ils sont déviés vers le détecteur.

Détection : Les agrégats positifs pénètrent enfin dans la zone de détection. Un champ électrique repousse les agrégats qui n'ont pas été suffisamment accélérés à l'entrée du spectromètre. Les agrégats sélectionnés sont à nouveau accélérés pour atteindre une énergie de l'ordre de 5 keV lorsqu'ils arrivent au détecteur. Celui-ci est une double galette de microcanaux (MCP, Multi-channelplate), il est constitué de milliers de canaux de diamètre micronique et le long desquels règne un champ électrique. L'impact des agrégats sur le détecteur provoque l'émission d'un électron secondaire et initie un phénomène de cascade, générant 10^6 électrons secondaires. L'impulsion de charge ainsi créée est brève, inférieure à la nanoseconde. Elle est collectée par l'anode et traitée par l'électronique de mesure.

Résolution : Le spectromètre à temps de vol fonctionne dans une gamme de taille allant de quelques atomes à des agrégats de l'ordre de 10 nm. Pour les agrégats les plus petits, constitué d'un ou quelques d'atomes, le facteur limitant est la dispersion d'énergie donnée aux particules lors de l'accélération. En effet, selon leur position dans la zone d'accélération, elles ne subissent pas exactement la même accélération. Prenons le cas d'un ion Ni^+ , dont la masse est de l'ordre de 10^{-26} kg. Dans les conditions décrites plus haut, le temps de parcours de cet ion en vol libre est d'environ $5 \mu\text{s}$, avec une dispersion de 50 ns.

Notre dispositif permet néanmoins d'atteindre la résolution atomique, même pour des éléments de masses proches tels que nickel et cuivre. Un spectre de temps de vol autour de la masse atomique du Ni est présenté sur la figure I.6. On y distingue les différents isotopes dont on peut évaluer l'abondance relative. On remarque qu'il a été obtenu en pulvérisant une cible d'alliage $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ mais que cette composition ne correspond pas au rapport des aires relatives des pics de chaque élément. Le spectre peut être ajusté avec des fonctions de Lorentz. La proportion des deux éléments calculée à partir de cet ajustement est plus riche en nickel. Cet écart, trop grand pour être attribué à une inhomogénéité de la cible, peut provenir des énergies de liaison ou d'un taux d'ionisation plus faible pour Cu.

Concernant les agrégats de 4 à 5 nm de diamètres, que nous étudions en général, nous avons pu vérifier que les distributions de tailles obtenues avec le spectromètre sont en accord avec celles déterminées à partir d'observations au microscope électronique en transmission. Ce résultat est important car

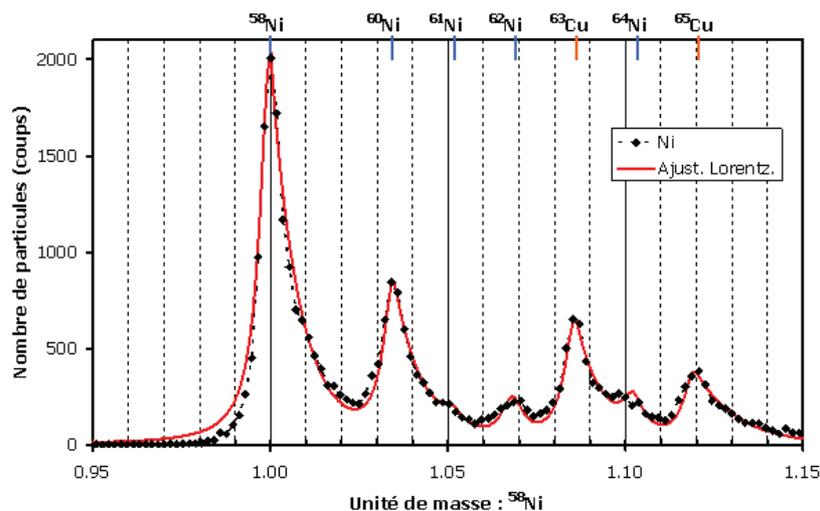


FIG. I.6 – Ions détectés au spectromètre à temps de vol. L'unité de masse est celle de l'isotope ^{58}Ni .

il prouve que les agrégats positifs, détectés, sont représentatifs de l'ensemble des agrégats déposés, en terme de taille.

Les particules élaborées avec notre dispositif couvrent les tailles auxquelles se manifestent des propriétés physiques singulières, en particulier du point de vue du magnétisme. D'une manière générale, ces effets sont particulièrement sensibles au diamètre des agrégats. La dispersion en taille est un paramètre qu'on cherche systématiquement à réduire autant que possible. Dans ce but, des laboratoires ont équipé leur source d'un dispositif permettant la sélection en masse des particules en vol. C'est le cas de l'équipe "Nanostructures Magnétiques" du LPMCN (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures) de Lyon. Un quadrupole a permis de réduire la dispersion en tailles d'un facteur quatre [Ala04]. Les distributions obtenues avec ce tri en masses sont de type gaussien avec une largeur à mi-hauteur d'environ 10%. Néanmoins, le flux de particules est lui aussi fortement réduit et devient trop faible pour utiliser un spectromètre à temps de vol. En outre, les faibles vitesses de dépôts (plusieurs heures par nanomètre déposé) nécessitent une grande stabilité des conditions expérimentales telles que la pression ou les flux de gaz.

Habituellement, avec notre dispositif, nous obtenons des distributions de taille en log-normale, avec une largeur de l'ordre de 15 à 20%. Un spectre représentatif des distributions de tailles obtenues dans ce travail est présenté sur la figure I.7. Souvent, on note la présence d'une épaule sur le pic à des tailles inférieures (ici 3,5 nm). L'utilisation du spectromètre à temps de vol et son fonctionnement continu pendant le dépôt est très utile puisque les mesures systématiques de la distribution de taille avant et après dépôt nous assure une connaissance précise des caractéristiques des particules déposées. La stabilité de la source est d'environ 30 min, ce qui rend difficile les dépôts très longs. C'est pour ces raisons que l'équipe 'agrégats' de l'INAC du CEA Grenoble n'a pas opté pour un dispositif de sélection en taille.

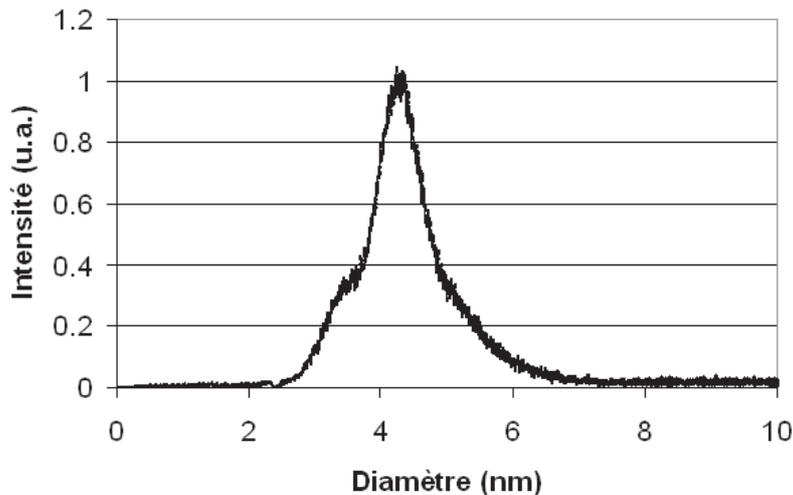


FIG. I.7 – *Distribution de taille d'agrégats de Ni.*

I 3.3) Dépôt d'agrégats

Lorsque la source est en fonctionnement, la pression dans la chambre de dépôt est de l'ordre de 10^{-5} mbar essentiellement constituée d'argon. Nous avons mentionné que dans cette chambre de dépôt, les agrégats se déplacent à une vitesse de quelques centaines de mètres par seconde, ce qui correspond à une énergie cinétique de l'ordre de 0,1 eV/atome. Une étude de simulation en dynamique moléculaire a montré que cette faible énergie engendre peu de dommages lors du dépôt à la fois sur la structure de l'agrégat et sur l'ordre cristallin à la surface du substrat [Hab95].

La faible énergie des agrégats au moment du dépôt pourrait favoriser leur mobilité. Celle-ci dépend de la nature des agrégats, du substrat et l'état de surface du substrat (densité de défauts, rugosité). En général, les agrégats de Co, Ni, NiCu sont déposés sur une couche d'alumine amorphe. Des observations au microscope électronique en transmission ont permis de vérifier que la distribution des distances entre agrégats est de type poissonnienne. Cela signifie que les agrégats sont répartis aléatoirement sur le substrat et n'interagissent pas entre eux. Dans l'hypothèse où les agrégats sont mobiles, on attendrait plutôt des amas de particules, ce qui n'est pas observé. Sur la figure I.8, on reporte la distribution des distances entre agrégats mesurée à partir d'une observation TEM et son ajustement par une loi de Poisson. On remarque un écart à l'ajustement pour des distances inférieures au diamètre des agrégats, simplement dû au fait que la distance minimum mesurée correspondant à deux agrégats en contact est égale à la somme de leurs rayons. Cela se traduit aussi par un pic autour de la valeur du diamètre moyen, puisque tous les événements de la distribution poissonnienne à faible distance se trouvent concentrés à cette valeur. On note que cette organisation aléatoire des agrégats est caractéristique de la méthode de synthèse par condensation de vapeur d'atomes. Pour les agrégats formés à la surface d'un substrat par dépôt atomique, la distribution des distances est le plus souvent gaussienne.

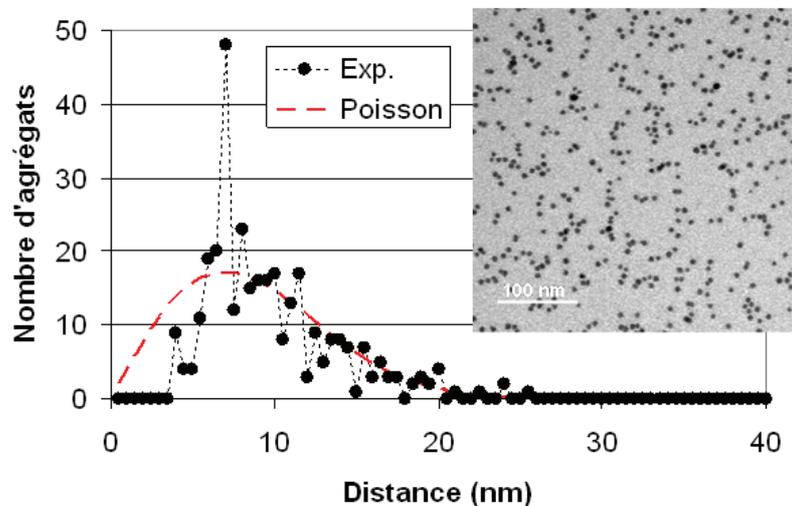


FIG. I.8 – Répartition d'agrégats de cobalt de 5 nm sur une surface de carbone amorphe, déterminée à partir d'observations TEM.

Deux orifices separent la chambre de nucléation de la chambre intermédiaire : le diaphragme circulaire réglable (d'un diamètre d'environ 4 mm) et l'écorceur. Cette configuration définit le cône du faisceau d'agrégats. À la distance où se trouve le porte-échantillon, le faisceau fait 5 cm à mi-largeur.

Le profil gaussien du faisceau a été observé en déplaçant la balance à quartz. La figure I.9 montre ce profil dans le plan horizontal contenant l'axe de la source. Les agrégats de Ni et Co ont été obtenus dans les mêmes conditions de pression, débit de gaz (100 sccm), température dans la chambre de nucléation (120 K) et puissance plasma (30 W). La taille du substrat étant de 1 cm^2 , ce profil de faisceau entraîne un écart maximum de densité d'agrégats déposés de l'ordre du pourcent.

Il ressort cependant que la largeur et l'intensité du faisceau varient en fonction du débit de gaz porteur et la pression dans la chambre de nucléation. Les forts débits de gaz favorisent le rétrécissement du faisceau, tout comme les fortes pressions. Ainsi, dans certaines conditions (par exemple un débit de gaz supérieur à 140 sccm), la mesure faite à la balance à quartz n'est plus fiable.

En général, la vitesse de dépôt est de l'ordre de $0,1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour des agrégats de 4.5 nm de diamètre, cela signifie qu'on dépose en moyenne $210 \text{ particules} \cdot \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas de mesures μSQUID , nous cherchons à déposer des densités de l'ordre de la centaine de particules par μm^2 . En effet, cette densité de particule permet d'avoir une forte probabilité de détecter quelques particules sous chaque pont. Cela correspond à des temps de dépôt de l'ordre de la seconde. Dans ces conditions, l'incertitude sur le temps de dépôt est grande, ce qui a justifié l'installation d'un coupeur de faisceau dans la chambre intermédiaire. Celui-ci permet de diviser par un facteur 80 le flux de particules, réduisant ainsi l'incertitude sur la quantité d'agrégats déposés.

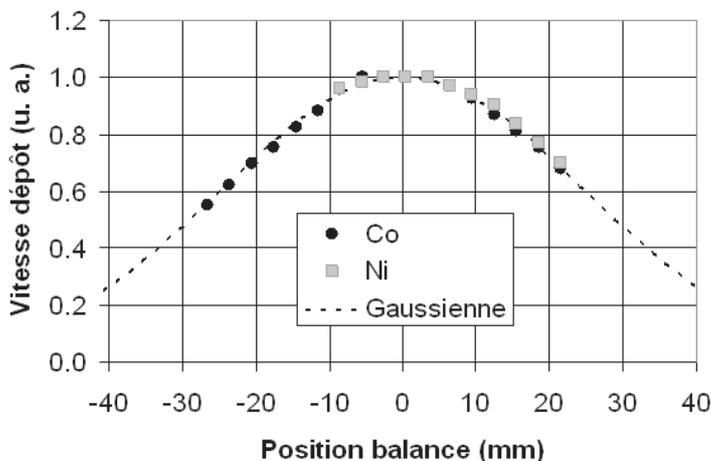


FIG. I.9 – Profil gaussien du faisceau d'agrégats de Co et Ni obtenu dans les mêmes conditions de pression, débit de gaz porteur, longueur de nucléation. Cette mesure a été effectuée dans le plan horizontal contenant l'axe de la source.

Si le faisceau est bien caractérisé, une mesure à la balance à quartz donne la juste quantité de matière sur le substrat. Cela peut permettre, entre autre, la mesure de l'aimantation spécifique.

I 3.4) Structure des agrégats Co

Nous présentons dans cette partie les structures fréquemment observées à l'échelle nanométrique et leur domaine de stabilité, en focalisant notre propos sur les métaux de transitions $3d$. Ces aspects ont déjà été largement décrits dans la thèse de Céline Portemont [Por06]. Nous en rappelons ici quelques résultats principaux.

En dessous de 420°C , la phase cristalline la plus stable est *hcp*. Selon le procédé de synthèse, les résultats expérimentaux font apparaître une variété de structures, maclées ou non, pour des agrégats de tailles similaires. On trouve notamment cette diversité de structures dans les particules de Co : *fcc* [Jam01] [Che94], *bcc* [Dur01] [Res98] ou icosaédriques [Koc05] [Mor03] [Kit97].

L'icosaèdre, présenté sur la figure I.10(a) correspond à un assemblage de 20 tétraèdres *fcc*. C'est une structure multimaclée, tout comme le décaèdre de la figure I.10(b). Dans le cas des nanoparticules de Co, une étude de relaxation par la méthode *Ab initio* a mis en évidence une contraction radiale et une dilatation à l'intérieure des faces.

Des agrégats de Co de 4 à 6 nm ont été observés au microscope électronique à haute résolution (HRTEM). Lorsque les clichés de diffraction laissent apparaître un ordre cristallin dans les agrégats, il s'agit toujours d'icosaèdres. Les clichés sont différents selon que le faisceau d'électrons traverse les

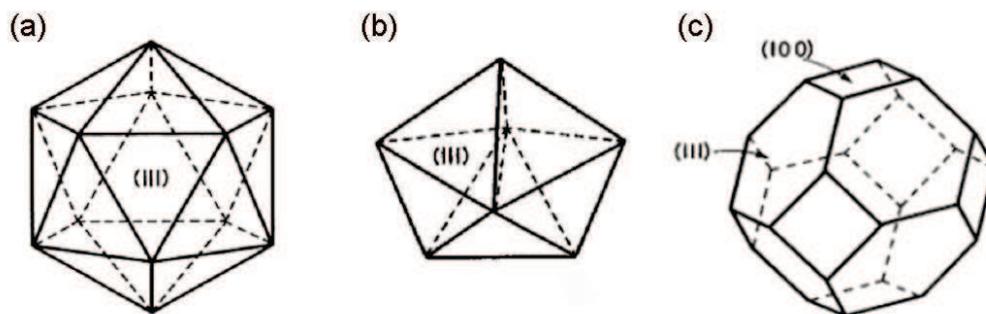


FIG. I.10 – Différentes structures observées pour des agrégats nanométriques. (a) et (b), sont des structures multimaclées, respectivement l'icosaèdre et le décaèdre. (c) représente une structure *fcc* non maclée, ici un octaèdre tronqué

agrégats dans leur axe binaire, ternaire ou quinaire [Mor03]. Une illustration de ces résultats est donnée sur la figure I.11.

Une étude en diffraction de rayons X avec un rayonnement synchrotron menée au cours de la thèse de Céline Portemont a confirmé la proportion dominante d'icosaèdres [Por06].

Cette structure est la plus fréquemment observée [Kit97] [Koc05]. On peut expliquer ce résultat par des considérations énergétiques simples. L'octaèdre tronqué est la structure *fcc* non maclée qui présente l'énergie la plus faible. Sa surface est composée de facettes (100) et (111). Dans la structure icosaédrique, la surface, qui ne présente que des facettes (111), est de plus faible énergie. Ce gain en énergie de surface est partiellement compensé par un coût en énergie élastique.

À l'échelle nanométrique, le rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre d'atomes de volume est grand (pour un agrégats de Co de 4 nm, environ 28% des atomes occupent des sites en surface). L'énergie de surface contribue donc de manière significative.

Dans la gamme de tailles couvrant quelques dizaines d'atomes à quelques milliers, le calcul classique indique que la structure énergétiquement favorable est l'icosaèdre [Ino69]. Les calculs théoriques permettent de prédire les limites de stabilité en taille, pour un élément donné, des différentes structures, maclées ou non [Cle91]. Ils donnent l'énergie en fonction de la taille pour une structure donnée. Les résultats de tels calculs sur des nanoparticules de cobalt sont contenus dans la figure I.12. Ils montrent une stabilité de l'icosaèdre jusqu'à 4 nm et prévoient pour des tailles supérieures une structure non maclée *fcc* de type octaèdre tronqué.

La principale limite de ces calculs réside dans le fait qu'ils négligent tout aspect relevant de la cinétique de formation. Or cette dernière peut être à l'origine d'une structure métastable. C'est d'ailleurs une explication possible du fait que l'icosaèdre est largement observé pour des tailles supérieures à celles prédites par ce type de calcul.

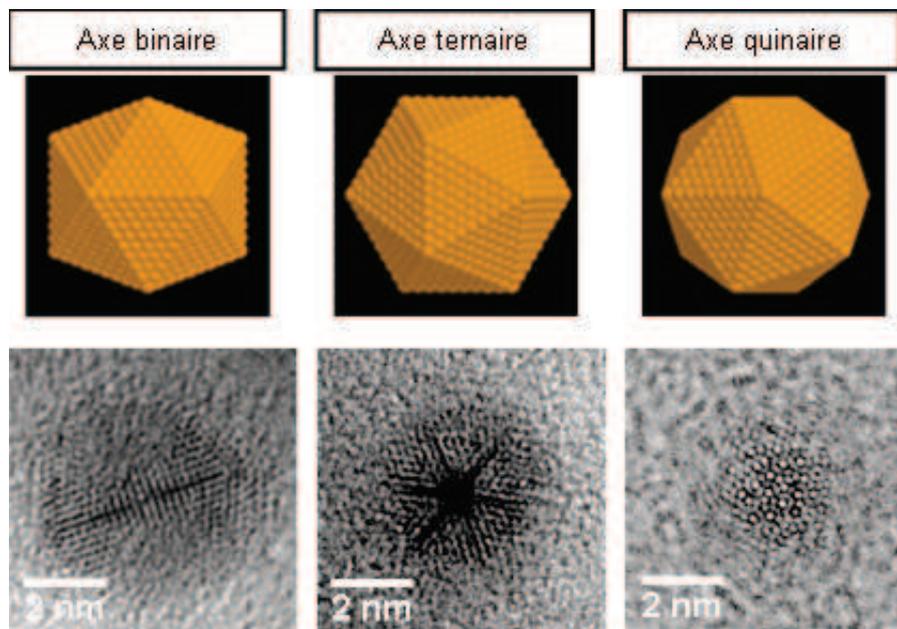


FIG. I.11 – Observations HRTEM d'agrégats Co [Mor03].

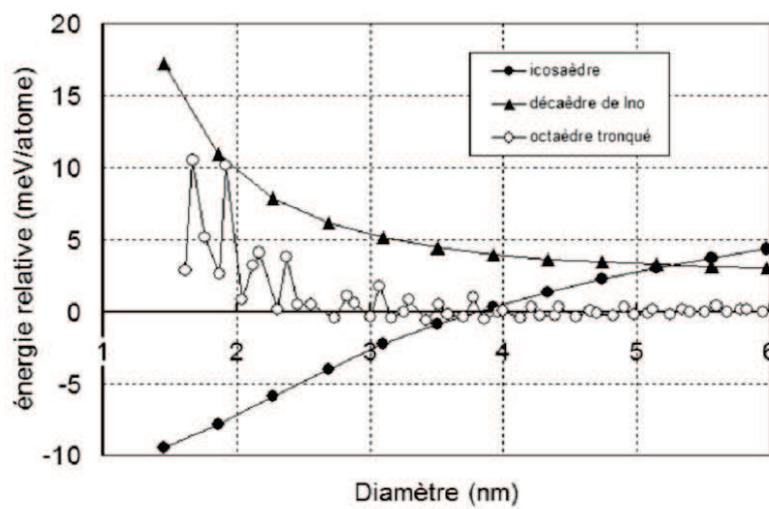


FIG. I.12 – Domaine de stabilité des structures d'agrégats nanométriques de cobalt.

I 4 Magnétisme des nanoparticules ferromagnétiques

I 4.1) Effets de taille finie sur le moment magnétique dans les nanoparticules

Dans les métaux de transition $3d$, des mesures par la méthode Stern-Gerlach de moment magnétique d'agrégats libres montrent que celui-ci est supérieur au massif dans les particules contenant jusqu'à quelques centaines d'atomes [Aps96] [Agu98]. Ces études montrent la transition progressive d'un comportement d'atome isolé (moment magnétique donné par la règle de Hund) au régime métallique. Au-delà de 1000 atomes, l'aimantation de l'agrégat correspond cependant à celle du matériau massif [Bil94]. Ce dernier résultat nous informe de l'absence de couche magnétiquement morte à la surface d'agrégats libres de Co et Ni.

Néanmoins, les agrégats que nous étudions sont déposés dans des matrices qui peuvent modifier de manière significative le magnétisme de la surface. L'existence d'une couche externe magnétiquement désordonnée a déjà été observée dans des nanoparticules déposées de Fe_2O_3 de 3-15 nm de diamètre (plusieurs milliers d'atomes) [Mil07]. Il est toutefois difficile de distinguer dans ce cas une inhomogénéité de la structure chimique d'un effet de surface. Jamet *et coll.* ont observé que les agrégats Co présentent une couche morte lorsqu'ils sont déposés dans une matrice de niobium, imputable à un mélange à l'interface entre le cobalt et le niobium.

Des résultats expérimentaux font d'autre part état de l'existence de couches magnétiquement mortes à la surface de film mince de Fe [Lie69], Co, Ni [Lie70]. Notons que la présence de deux couches mortes à la surface d'agrégats de 4 nm engendrerait une perte d'aimantation autour de 50%. Bien sûr, la nature de l'environnement des agrégats joue un rôle sur le magnétisme de la surface [Nik99].

I 4.2) Effets de l'environnement local

Les contraintes élastiques inhérentes à la structure des agrégats ou à leur environnement peuvent aussi être à l'origine d'une modification de leur magnétisme.

En particulier, les agrégats que nous étudions sont icosaédriques. Cette structure relativement complexe, avec vingt cristallites *fcc* séparés par autant de macles où la configuration locale est *hcp*, diffère sensiblement de la structure du matériau massif. De plus, les déformations élastiques sont importantes et, qui plus est, non homogènes. Les travaux de Portemont *et coll.* [Por06] ont mis en évidence une contraction radiale et une dilatation dans les facettes des agrégats de cobalt icosaédriques.

Pour tenter de prédire l'effet de ces déformations sur le moment magnétique il est alors intéressant de connaître l'influence que peut avoir un écart dans la distance aux premiers voisins sur le magnétisme de Ni et Co. Des calculs montrent que cristallisé dans une structure *bcc*, Ni est paramagnétique mais une légère distortion de la maille le rend ferromagnétique [Mor88]. La transition paramagnétique-ferromagnétique se produit pour une distance aux premiers voisins de l'ordre de 0,27 nm. Expérimentalement, on peut forcer Ni à adopter une structure *bcc* en le déposant en épitaxie sur GaAs (100). Il présente dans cette configuration un moment magnétique atomique autour de $0,51 \mu_B$ /atome [Tia05]. La distance aux premiers voisins est dans ce cas plus petite que la phase stable *fcc*. Des travaux théoriques

complémentaires étudient la stabilité des structures *fcc*, *bcc*, *hcp* pour Fe, Co, Ni [Guo00]. Qualitativement, il ressort de toutes ces études que le magnétisme de Ni diminue, voire disparaît, lorsque le volume atomique diminue.

I 4.3) Anisotropie magnétique

Dans un métal ferromagnétique, l'alignement parallèle des moments magnétiques atomiques voisins provient de l'interaction d'échange, de nature électrostatique. Cette interaction, forte entre plus proches voisins, est de courte portée, disparaissant à une distance de quelques paramètres de maille. L'énergie associée est isotrope, elle ne dépend que de l'orientation relative des moments magnétiques proches.

L'interaction d'échange ne permet pas à elle seule l'ensemble de propriétés magnétiques de ces matériaux, en particulier le phénomène d'hystérésis observé sur les cycles d'aimantation. Celui-ci vient de l'action conjuguée de l'interaction d'échange et un autre type d'interaction, plus faible mais reliant les propriétés magnétiques au référentiel de l'objet considéré : c'est l'anisotropie magnétique.

Les directions d'aimantation pour lesquelles l'énergie magnétique d'un système est minimale définissent son anisotropie. Celle-ci peut avoir différentes origine. Dans le cas d'une particule de taille nanométrique, la contribution intrinsèque peut prendre sa source dans le réseau cristallin, la discontinuité du milieu à la surface, les contraintes ou encore la forme de la particule. Une contribution à l'anisotropie peut aussi être induite par le couplage avec un autre matériau magnétique. Ce dernier point sera discuté dans le chapitre suivant.

L'anisotropie de forme (appelée aussi anisotropie dipolaire ou magnétostatique) correspond à la contribution des charges magnétiques fictives en surface (ou aux interfaces) qui créent un champ démagnétisant interagissant et s'opposant à l'aimantation.

L'anisotropie magnétocristalline provient quant à elle du couplage spin-orbite qui lie les moments magnétiques au champ cristallin [Cul72]. Ce dernier respecte la symétrie du cristal ce qui entraîne que les directions d'anisotropie correspondent à des directions cristallographiques. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline peut être évaluée en introduisant le couplage spin-orbite comme perturbation dans un calcul de structure de bandes électroniques [Bro40]. Plus récemment, il a été observé que l'anisotropie magnétocristalline était accompagnée d'une anisotropie du moment magnétique orbital [Bru89]. Or, du fait de la brisure de symétrie que constitue la surface, la valeur du moment orbital y est beaucoup plus importante que dans le volume ce qui explique la forte anisotropie de surface de films minces ou de particules. Au niveau expérimental, les mesures de XMCD permettent de mesurer précisément le moment orbital et d'évaluer ainsi son anisotropie. Le lien entre l'anisotropie du moment orbital et l'anisotropie magnétocristalline a ainsi été démontré sur des couches minces de Co [Wei95].

D'une manière générale, on exprime la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction des angles θ_x , θ_y , θ_z entre l'aimantation \vec{M} et les directions cristallographiques \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} . Pour un cristal cubique, Akulov [Aku31] a proposé l'expression I.1, faisant intervenir les cosinus directeurs α_x , α_y , α_z .

$$\begin{aligned}
 E_{MC} = & K_0 + K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2) \\
 & + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + K_3 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2)^2 \\
 & + K_4 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2) + \dots
 \end{aligned} \tag{I.1}$$

L'énergie magnétocristalline d'un cristal à symétrie hexagonale peut s'écrire quant à elle sous la forme :

$$E_{MC} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos \Phi \tag{I.2}$$

avec θ l'angle entre l'aimantation et l'axe facile et Φ l'angle dans le plan de base.

L'anisotropie peut aussi avoir pour origine une déformation du matériau, cette contribution est appelée anisotropie magnétoélastique. Elle a la même origine physique que l'anisotropie magnétocristalline. La simple différence est qu'elle est induite par une contrainte élastique. Par exemple, la différence de paramètre de maille entre un matériau massif et une couche mince en epitaxie et contrainte sur un substrat crée une contribution magnétoélastique. Elle peut aussi se manifester dans les nanoparticules déformées par leur impact sur un substrat [Hab92].

Dans les nanostructures et en particulier dans les nanoparticules, une grande part des atomes occupent la surface. La brisure de symétrie dans l'environnement des atomes en surface est généralement à l'origine d'une forte contribution à l'anisotropie magnétique, elle est appelée anisotropie de surface ou d'interface. La première interprétation phénoménologique de l'anisotropie de surface a été proposée par Néel [Nee54] avec un modèle d'interaction de paires faisant intervenir les coefficients magnétoélastiques du matériau massif. Il prévoit une contribution de la surface de deux ordres de grandeur plus grand que l'anisotropie de volume. Bien que ce modèle soit très utile en première approximation, l'approche de Bruno [bru89] basé sur l'anisotropie du moment orbital constitue un cadre beaucoup plus rigoureux de l'anisotropie de surface. Pour décrire correctement le magnétisme de la surface d'un matériau, il faut s'intéresser à la configuration des structures de bandes électroniques modifiée non seulement par l'environnement local mais aussi par les reconstructions de surface.

I 4.4) Anisotropie du cobalt à l'état massif

Le cobalt cristallise dans une structure *hcp*. Il adopte une structure *fcc* au-dessus de 420°C [Cul72].

En général, on caractérise un matériau ferromagnétique par son aimantation à saturation M_S à l'état massif ($M_S(\text{Co}) = 1400 \text{ emu.cm}^{-3}$), sa température de Curie T_C ($T_C(\text{Co}) = 1394 \text{ K}$) qui traduit la force de l'interaction d'échange entre les moments atomiques, et son anisotropie magnétique. L'anisotropie magnétocristalline du cobalt massif a été étudiée expérimentalement pour différentes structures par magnétométrie à effet Kerr [Suz94] ou par des mesures de couple [Pai84] notamment. On s'intéresse ici aux structures *hcp* et *fcc* qui sont les plus généralement rencontrées et celles qui interviennent dans les agrégats nanométriques que nous produisons.

Dans le cobalt hexagonal, l'axe *c* constitue une direction de facile aimantation tandis que le plan (0001) est un plan difficile [Cul72]. Les valeurs mesurées des constantes d'anisotropie à 77 K sont les suivantes [Pai84] :

- $K_1 \approx 8,2 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$,
- $K_2 \approx 1,0 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$,
- $K_4 \approx 0,1 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Nous avons vu plus haut l'expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dans le cas d'un cristal de symétrie cubique (equation I.1). En prenant le même formalisme, les valeurs des constantes K_1, K_2 à 77 K pour le cobalt *fcc* sont [Suz94] :

- $K_1 \approx -7,2 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$,
- $K_2 \approx 0,2 \cdot 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Dans les couches minces et les multicouches, il a été observé que l'anisotropie magnétique effective pouvait être dominée par la contribution de la surface [Mor09]. Cette augmentation de l'anisotropie a été observée à plusieurs reprises tant avec des agrégats de cobalt obtenus par voie chimique [Che95] qu'avec des particules obtenue par voie physique [Lui02].

I 4.5) Anisotropie magnétique effective de nanoparticules

Comme mentionné plus haut, les particules nanométriques telles que celles que nous produisons et étudions dans ce travail présentent une part importante d'atomes en surface. 28% des atomes d'un icosaèdre de 4 nm occupent des sites en surface. Au vu de l'exaltation prévue de l'anisotropie magnétique en surface, on peut s'attendre à ce que d'une part l'anisotropie magnétique dans les nanoparticules soit plus grande que dans le massif et inversement proportionnelle au diamètre et d'autre part que l'anisotropie effective soit dominée par la surface.

L'augmentation de l'anisotropie effective des agrégats nanométriques quand la taille diminue a été vérifiée expérimentalement, notamment dans les agrégats de cobalt [Che95]. Notons que la détermination expérimentale de l'anisotropie magnétique dans les agrégats n'est pas sans difficulté. Les études concernent en général des assemblées de particules du fait du peu de moyen de caractérisation permettant d'accéder au magnétisme de particules uniques. Or, les assemblées de particules présentent une dispersion en taille, en valeur d'anisotropie et probablement en ordre d'anisotropie (dans le cas le plus simple un mélange d'anisotropie uniaxiale et biaxiale). En outre, il est nécessaire de considérer une rotation cohérente de l'aimantation ce qui revient à considérer que l'interaction d'échange reste dominante entre deux spins voisins.

Les mesures de champ de retournement sur particules uniques par magnétométrie μ SQUID ont permis de valider l'hypothèse de rotation cohérente de l'aimantation dans les particules de 1000 atomes de cobalt [Jam01]. Ces mesures ont ainsi montré que l'anisotropie magnétique reste suffisamment faible devant l'interaction d'échange. Par ailleurs, ces résultats ont montré que l'anisotropie magnétique est largement dominée par la contribution surfacique. Pour décrire leurs observations, Jamet *et coll.* ont exprimé la densité d'énergie d'anisotropie effective e_K avec des termes quadratiques (surface) et biquadratiques (volume) sous la forme :

$$e_K = K_{S_1} \alpha_z^2 + K_{S_2} \alpha_y^2 + K_V (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) \quad (\text{I.3})$$

avec (x,y,z) les axes caractéristiques du réseau cubique du volume, K_V la composante volumique de l'anisotropie ($K_V \approx -0,7 \mu\text{eV}/\text{atome}$, z' l'axe facile lié à la surface avec K_{S_1} la constante d'anisotropie

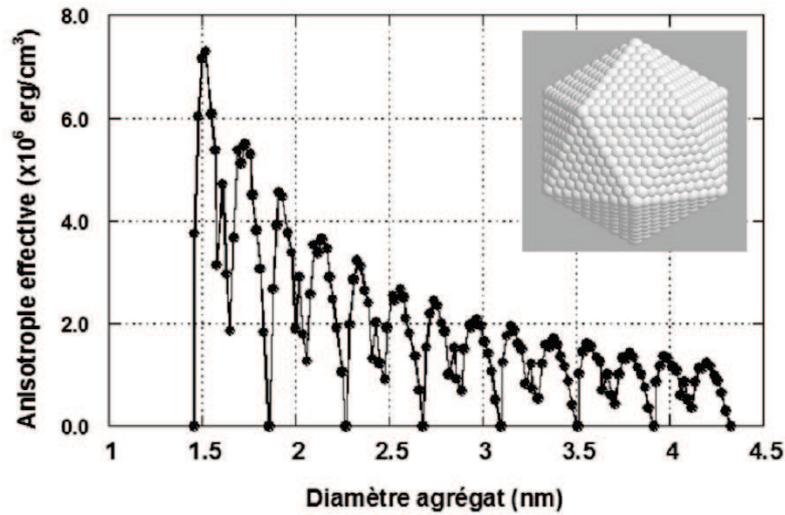


FIG. I.13 – Anisotropie magnétique calculée d'une particule icosaédrique de Co en fonction de la taille.

($K_{S_1} \approx -15 \mu\text{eV}/\text{atome}$), y' l'axe difficile de la surface et K_{S_2} sa constante d'anisotropie ($K_{S_2} \approx 6 \mu\text{eV}/\text{atome}$) [Jam04].

Concernant les structures multimaclées, Portemont *et coll.* ont mis en évidence une rotation cohérente de l'aimantation pour des particules de cobalt contenant de l'ordre de 5000 atomes [Por06]. Ils ont mis en évidence une dominante uniaxiale dans l'anisotropie effective. En partant d'une structure relaxée et considérant les paramètres caractéristiques de l'anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique du cobalt massif, Morel *et coll.* ont calculé par un modèle de paires de Néel l'anisotropie effective en fonction de la taille. Les données sont contenues dans la figure I.13. On y remarque une contribution inversement proportionnelle au diamètre des particules montrant l'importance de la surface. Une contribution périodique s'y ajoute, elle est liée à la séquence de remplissage de la structure icosaédrique. Les auteurs font ainsi apparaître une amplitude importante de l'anisotropie magnétique d'agrégats pour des tailles comparables.

I 4.6) Magnétisme d'agrégats Co

Des assemblées d'agrégats de cobalt de 4-5 nm ont été déposées dans un environnement métallique (Ag, Nb) ou isolant (Al_2O_3) par dépôt séquentiel. Les taux de couverture utilisés au cours de ce travail étaient autour de 0,1. Les courbes d'aimantation à 6 K, mesurées pour ces différents systèmes, sont contenues dans la figure I.14.

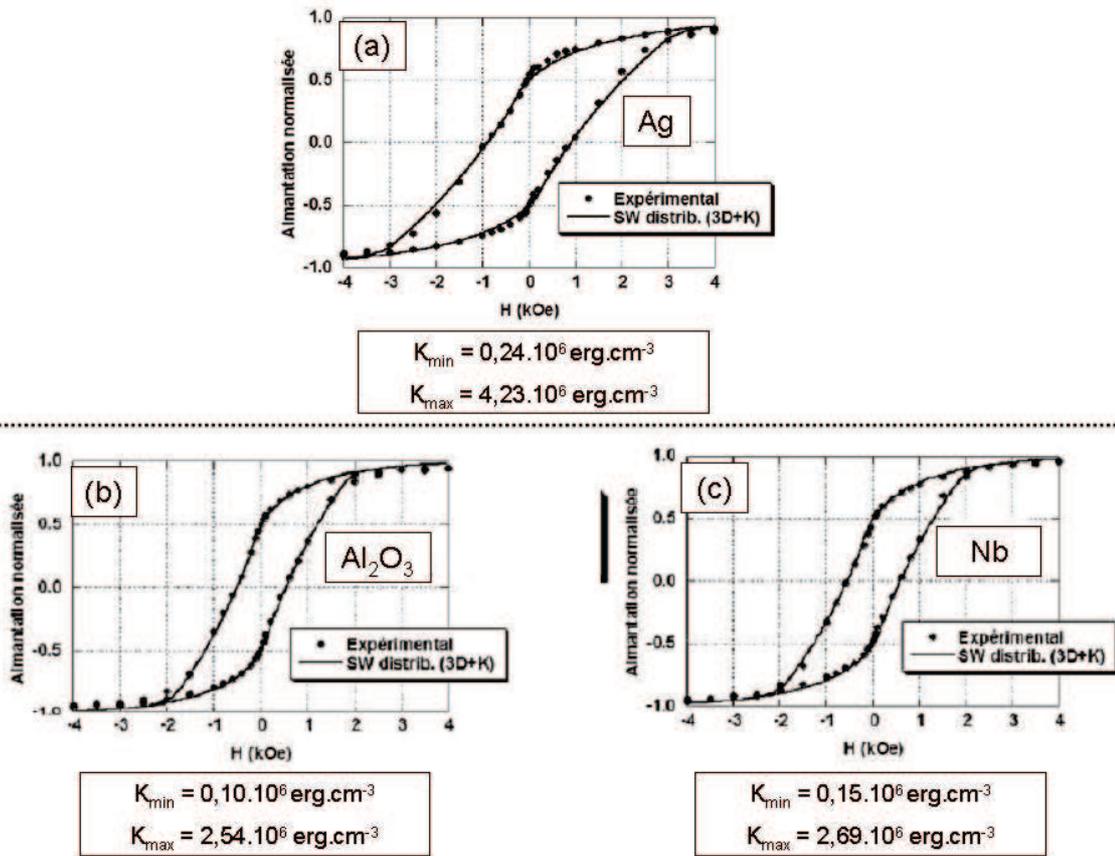


FIG. I.14 – Courbes d'aimantation pour des assemblées d'agrégats Co dans différentes matrices : (a) Ag, (b) alumine et (c) Nb. L'ajustement est obtenu en supposant une répartition homogène des constantes d'anisotropie entre K_{\min} et K_{\max} .

Il ressort que quelle que soit la nature de l'environnement des agrégats de cobalt, ils ont une anisotropie uniaxiale avec un retournement cohérent de l'aimantation. Il a été montré que leur comportement magnétique à basse température (typiquement 6 K) est parfaitement décrit par un modèle de Stoner-Wohlfarth (détaillé dans le chapitre IV) en supposant une distribution homogène des orientations des axes d'anisotropie ainsi qu'une distribution homogène des constantes d'anisotropie. Ces résultats permettent de considérer d'une part qu'à un taux de couverture de 0,1, les interactions entre particules sont négligeables, et d'autre part que la dispersion de taille se traduit de la même façon qu'une distribution de constante d'anisotropie.

I 4.7) Relaxation thermique de l'aimantation

L'effet de taille finie le plus rencontré est le superparamagnétisme. En général, l'énergie d'anisotropie magnétique est proportionnelle au volume de l'agrégat. Quand la température augmente, l'énergie thermique devient comparable à la barrière d'énergie séparant deux positions stables de l'aimantation. Au delà d'une certaine température, les fluctuations de l'aimantation se produisent avec une période de temps plus courte que les temps caractéristiques de mesure. Dans ce cas, une assemblée de particules se comporte comme un système paramagnétique avec un moment élémentaire de la forme $N\mu$ avec N le nombre d'atomes qui composent l'agrégat (quelques milliers) et μ le moment magnétique atomique.

Dans le cas d'une particule d'anisotropie uniaxiale, les variations du temps caractéristique τ des fluctuations thermiques de l'aimantation peuvent être décrites simplement par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (\text{I.4})$$

avec E_B la barrière d'énergie séparant les deux états stables de l'aimantation et τ_0 un temps d'essai qui dépend d'un grand nombre de paramètres tels que le facteur gyromagnétique, la température ou encore l'aimantation à saturation. L'hypothèse d'une valeur de τ_0 constante conduit au modèle dit de Néel-Brown. Quand le temps d'observation est très court devant le temps de relaxation τ , l'aimantation est fixe et l'assemblée de particules a un comportement ferromagnétique. Lorsqu'au contraire le temps de mesure est très long devant τ , le système se comporte comme un matériau paramagnétique. Dans une gamme de temps d'observation intermédiaire, on peut définir la probabilité de non renversement du moment magnétique de l'agrégat au temps t et à une température donnée :

$$P(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right). \quad (\text{I.5})$$

D'un point de vue expérimental, le modèle de Néel-Brown a été vérifiée sur des particules uniques monodomains par magnétométrie à μSQUID [Wer97]. D'autre part, on définit une température caractéristique des particules étudiées dite de blocage superparamagnétique, notée dans la suite T_b , qui définit la température critique pour laquelle l'énergie thermique est égale à la hauteur moyenne de barrière effective séparant les deux états stables de l'aimantation. La valeur de T_b est généralement utilisée pour caractériser l'anisotropie magnétique de nanoparticules.

I 5 Propriétés du nickel et de l'alliage nickel-cuivre à l'état massif

I 5.1) Structure

Dans son état massif, l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ forme une solution solide continue, comme le montre le diagramme de phase de la figure I.15. Sur toute la gamme de composition, les atomes de nickel et cuivre occupent de façon aléatoire les sites d'un même réseau fcc , formant ainsi un alliage désordonné. L'évolution du paramètre de maille avec la composition montre une légère contraction par rapport à la loi de Vegard [All04].

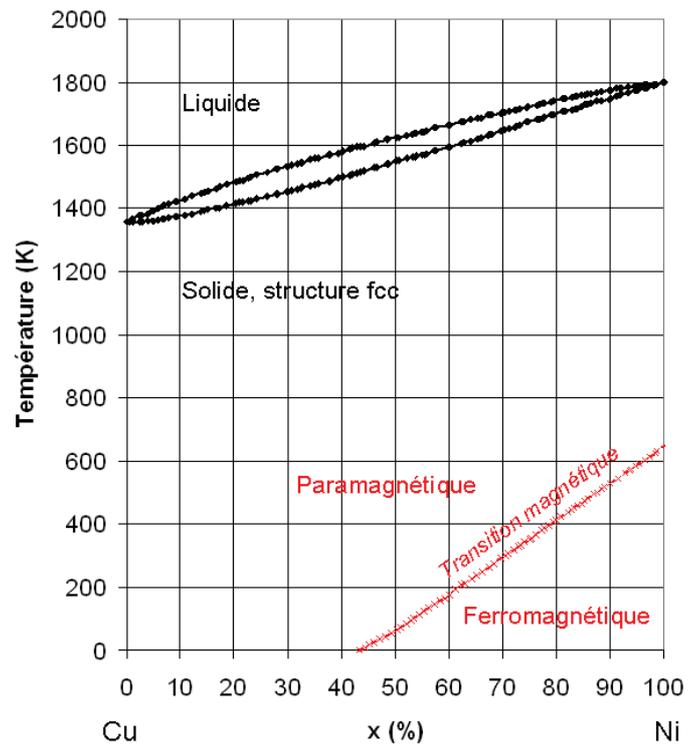


FIG. I.15 – Diagramme de phase de l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{100-x}$.

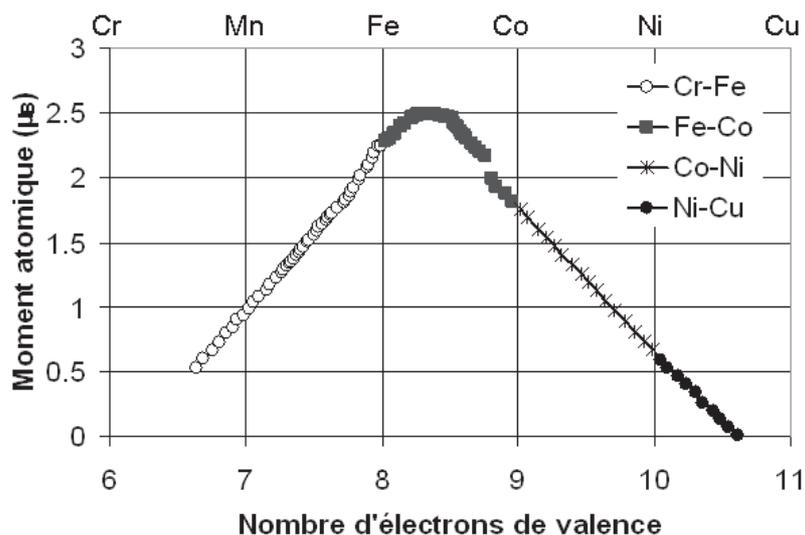


FIG. I.16 – Moments atomiques moyens dans les alliages binaires de métaux de transition 3d [Kittel].

I 5.2) Magnétisme de Stoner

Le magnétisme de l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{100-x}$ est un des meilleurs exemples d'application du modèle de bandes rigides où l'aimantation résulte du remplissage graduel des bandes 3d, dont la forme est supposée constante sur toute la plage de composition de l'alliage. Le graphe de Slater-Pauling, contenu dans la figure I.16, présente la valeur moyenne des moments magnétiques atomiques d'alliages binaires de métaux de transition 3d. Si on s'intéresse aux seuls alliages d'éléments qui se suivent dans le tableau périodique, on distingue deux régimes, dont on peut interpréter l'origine par le modèle de bandes rigides. Dans la partie de gauche, aucune des sous-bandes 3d(up) et 3d(down) n'est complète et le partage d'un électron supplémentaire renforce le magnétisme de l'alliage. En revanche dès lors qu'une des deux sous bandes est complète, le remplissage de l'autre fait diminuer le moment atomique moyen, ce qui correspond à la décroissance de la partie droite de la courbe. Le moment magnétique moyen disparaît lorsque le nombre d'électrons est suffisant pour occuper tous les états de la couche 3d. Ce cas critique intervient dans l'alliage nickel-cuivre, pour une teneur de cuivre attendue autour de 40%.

Ce comportement de bandes rigides confère à l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ des propriétés magnétiques dont l'évolution est régulière et prévisible [Mot35]. La température de Curie augmente linéairement avec x (quand $x > 0,4$) entre 0 et 630 K. Il en est de même pour le moment atomique moyen qui varie entre 0 et $0,6 \mu_B$. [Mey58][Ahe58]. Dans le domaine d'alliages ferromagnétiques, une variation de concentration de 1% modifie la température de transition magnétique d'environ 10 K. Un contrôle précis de la composition permet de moduler la température de Curie et inversement. Le fait qu'on puisse obtenir des transitions magnétiques autour de la température ambiante permet d'envisager certaines applications. Parmi elles, on peut citer l'hyperthermie magnétique utilisant des nanoparticules de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, pour

le traitement local de cellules cancéreuses [Bet04]. La transition à l'état paramagnétique des particules injectées *in vivo* pourrait permettre d'éviter une surchauffe et la détérioration de cellules saines voisines.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'anisotropie magnétique d'agrégats nanométriques et plus particulièrement l'effet induit par le couplage F/AF. Ce n'est que très récemment que le couplage F/AF a été étudié dans un système où $T_C < T_N$ [Bla07]. L'alliage Ni_xCu_{1-x} autorise ce type d'étude du fait de la possible modulation de T_C avec la composition.

I 5.3) Modélisation par une approche de plus proches voisins

Malgré ce qui a été mentionné plus haut, on observe un écart à la variation linéaire du magnétisme de Ni_xCu_{100-x} autour de la composition à laquelle disparaît le ferromagnétisme [Arr54]. Cette écart au modèle de bandes rigides peut s'expliquer par une inhomogénéité de l'alliage [Rob69a], largement observée en diffusion de neutron [Kou70] [Hic69] [Moz68]. Le modèle de bandes rigides constitue en un moyennage du remplissage des bandes $3d$ par substitution d'un atome de nickel par un atome de cuivre. En particulier, il ne prend pas en compte les disparités dans l'environnement local des atomes de nickel. En 1970, Perrier *et coll.* ont proposé un modèle faisant intervenir la nature des premiers voisins autour des atomes de nickel pour expliquer les variations du moment magnétique dans le domaine critique de composition (autour de $Ni_{50}Cu_{50}$). Localement, lorsqu'un atome de nickel possède un nombre minimum de voisins nickel, nombre déterminé par l'ajustement avec les observations expérimentales, il est magnétique. Ce modèle phénoménologique [Per70], bien que reposant sur des considérations simplistes, décrit bien l'évolution du moment magnétique moyen de l'alliage observée expérimentalement. Il traduit la nécessité d'une forte interaction d'échange entre électrons de conduction $3d$ autour d'un atome de nickel de l'alliage pour que celui-ci participe au magnétisme. Un autre modèle de ce type a été proposé par Robbins *et coll.* en 1969 [Rob69b], qui diffère de celui de Perrier par la condition sur l'environnement d'un atome de nickel le rendant magnétique. On note que le magnétisme d'autres alliages peut également être décrit en terme d'environnement de plus proches voisins. C'est le cas notamment de l'alliage fer-aluminium [Sri67].

On remarque que de tels modèles appliqués dans le cas d'agrégats nanométriques mèneraient à une aimantation à saturation plus faible que dans le massif du fait de la moindre coordination des atomes en surface. En effet, en pondérant le moment magnétique des atomes de nickel par le nombre de plus proches voisins du même élément, les sites en surface, dont la coordination est réduite, sont potentiellement moins magnétiques. Ce type d'effet dans les agrégats Ni_xCu_{1-x} est discuté plus loin.

Un dernier élément à prendre en compte, concernant le magnétisme de l'alliage Ni_xCu_{1-x} , est la ségrégation en surface des atomes Cu, observée notamment par des mesures XPS. Elle s'explique par des arguments thermodynamiques simples tels que la différence de tensions de surface. Si de tels effets sont présent dans les particules ils pourraient contribuer, par un enrichissement en nickel du coeur, à une augmentation de l'aimantation.

I 6 Résultats expérimentaux

I 6.1) Couches minces $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$

a Protocole expérimental

Nous avons étudié onze compositions de l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, couvrant l'ensemble du domaine ferromagnétique. Afin de mettre en évidence d'éventuels effets de taille finie dans les nanoparticules, nous avons étudié simultanément le magnétisme de couches continues élaborées par pulvérisation cathodique à partir des mêmes cibles. Le substrat est à température ambiante lors du dépôt. Les échantillons n'ont subi aucun traitement thermique. De ce fait, nos résultats peuvent différer de ceux obtenus sur des échantillons massifs pour lesquels l'homogénéité de l'alliage était obtenue après un recuit de plusieurs jours à 1000 °C [Mey58]. L'aimantation à saturation M_S a été déterminée à partir de cycles d'aimantation $M(H)$ mesurés à 6 K. Les films minces, d'épaisseur 40 nm ou 400 nm ont été élaborés sur substrat silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif. Une couche de protection d'alumine de 20 nm recouvre systématiquement les couches $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ afin d'éviter leur oxydation.

b Aimantation à saturation en fonction de la composition

L'évolution de M_S en fonction de x est présentée sur la figure I.17. On observe une variation linéaire pour les riches teneurs en nickel et un écart à cette linéarité au-dessus de 65%Ni, en accord avec les résultats généralement reportés pour le matériau massif. Le magnétisme persiste pour des teneurs en cuivre plus importantes que ce que prévoit le modèle de bandes rigides.

L'incertitude sur la mesure d'aimantation spécifique vient essentiellement de la mesure de la quantité de matière déposée, à laquelle s'ajoute l'imprécision de la mesure SQUID pour les films les moins magnétiques. À titre indicatif, une barre d'erreur de $\pm 15\%$ est représentée. Il importe de noter que la dispersion des mesures ne peut pas être attribuée à l'inhomogénéité de l'alliage au vu de la grande dispersion des valeurs obtenues pour les couches Ni. L'élaboration de couches minces d'alliages, à partir des mêmes cibles de pulvérisation que celles utilisées pour les agrégats, a entre autres permis de vérifier par EDX que la composition de l'alliage déposé était conforme à la composition nominale attendue, avec un écart inférieur à 1%.

c Effet de l'épaisseur de couche t

Lors de la mesure d'aimantation dans ces films, il nous a été donné d'observer que la forme du cycle d'aimantation apparaît directement liée à t , comme l'illustrent les courbes de la figure I.18, indépendamment de la composition de la couche. On remarque deux types de comportement magnétique à basse température, qui diffèrent de manière significative en termes de champ de saturation, de rémanence et de champ coercitif. Pour les couches les plus minces ($t \approx 40$ nm), on observe un cycle 'carré', présentant une forte rémanence ($M_R \approx 80\%$) et un champ coercitif faible ($H_c < 50$ Oe). Au contraire,

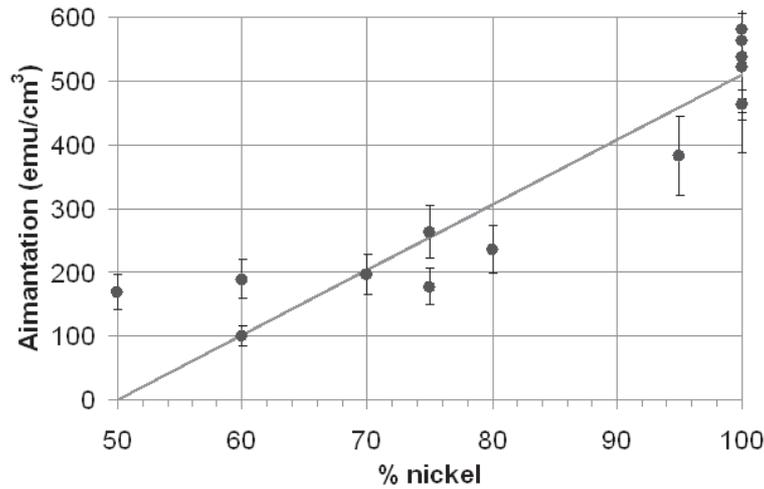


FIG. I.17 – Aimantation à saturation de films minces d’alliages $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ en fonction de la composition.

les couches les plus épaisses ($t \approx 400$ nm) ont une rémanence faible ($M_R \approx 10\%$), un champ coercitif et un champ de saturation H_{sat} plus forts ($H_c \approx 150$ Oe et $H_{\text{sat}} \approx 2$ kOe), comme le montrent les résultats contenus sur la figure I.19.

De manière générale, dans les couches minces ferromagnétiques, le retournement d’aimantation se fait par nucléation et déplacement de paroi de domaine. L’anisotropie perpendiculaire se manifeste en général du fait de la contribution de surface. Or dans nos mesures, on remarque que c’est pour les épaisseurs les plus grandes que l’aimantation rémanentes dans le plan est la plus faible et que le champ de saturation est le plus élevé. Ces résultats seraient plutôt à attribuer à une structure en domaine.

I 6.2) Agrégats de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$

Jusqu’à présent, les synthèses d’agrégats bimétalliques magnétiques portaient essentiellement sur les alliages susceptible de présenter des anisotropies fortes, telles que CoPt [Tou08a] ou FePt [Del07]. Récemment, des études expérimentales d’agrégats FeNi ont été reportées [Mar07]. La principale difficulté rencontrée dans la synthèse d’agrégats binaires est la ségrégation d’un élément à la surface. Les résultats théoriques ou expérimentaux obtenus pour des agrégats FeNi, AuNi, AgNi [Por02] [Rou00] montrent souvent un enrichissement du coeur en atomes Ni.

En règle générale, il est observé que dans les agrégats binaires, l’arrangement va maximiser le nombre de liaisons hétérogènes. D’autre part, l’élément le plus volumineux se trouve préférentiellement en surface afin de densifier l’agrégat.

Courbes d'aimantation de couches minces $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$

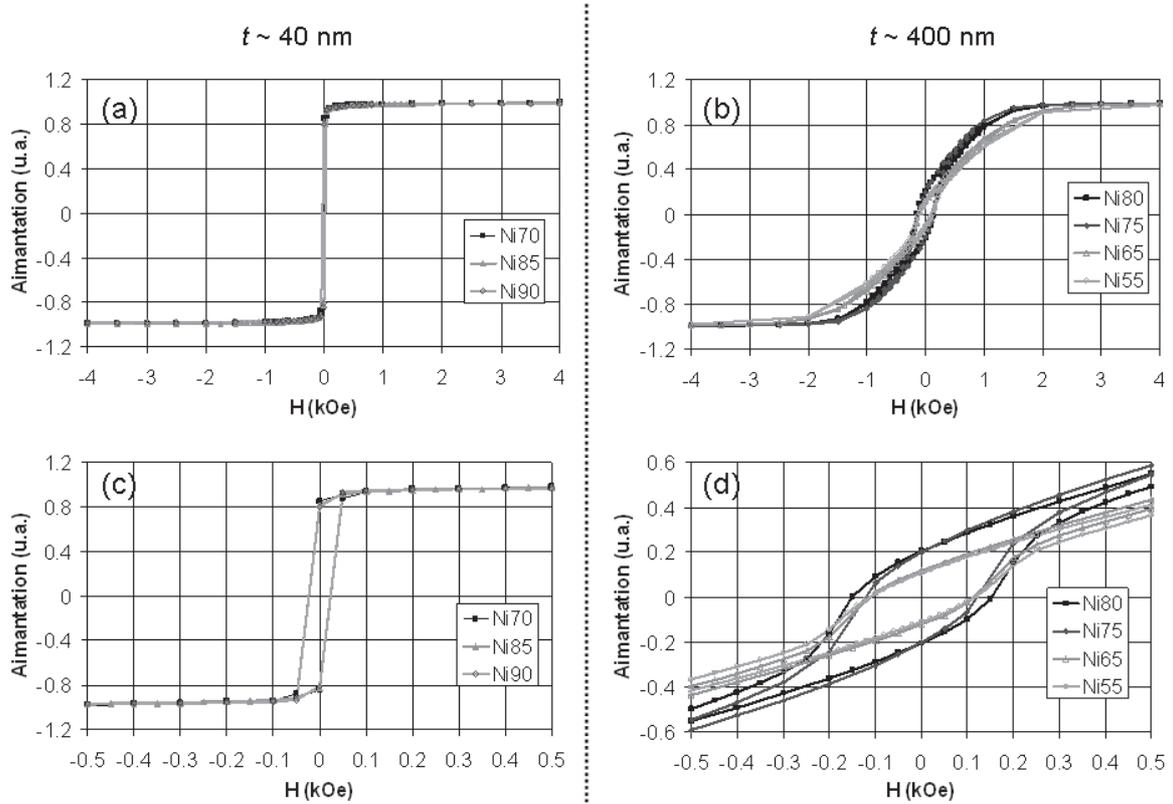


FIG. I.18 – Cycles d'aimantation mesurés pour différentes épaisseurs de couches et compositions. (c) et (d) sont respectivement des agrandissements de (a) et (b) aux faibles valeurs de champ.

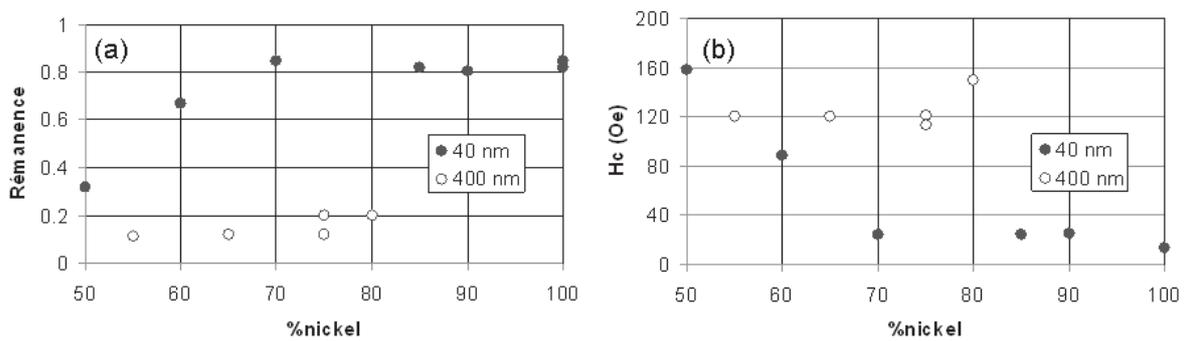


FIG. I.19 – Évolution de M_R et H_c en fonction de x pour deux épaisseurs de couches ($t \approx 40$ nm et $t \approx 400$ nm)

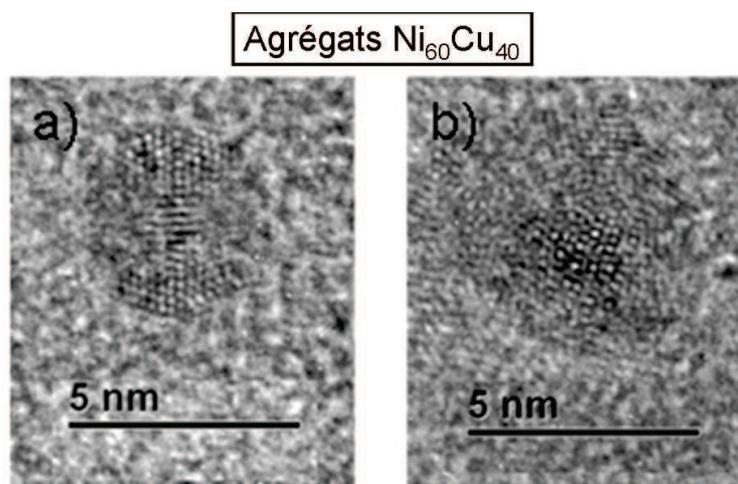


FIG. I.20 – Observations HRTEM d’agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ de 4 nm de diamètre.

a Structure cristalline

A l’état massif, la solution solide $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ cristallise dans une structure *fcc*, tout comme les deux éléments purs. Pour le Ni, *hcp* est une structure métastable, qui est observée dans certaines couches minces ou nanoparticules [III99].

Comme pour les agrégats de cobalt, les agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ de 4 nm de diamètre que nous produisons ont une structure icosaédrique. La figure I.20 présente deux agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ observés en HRTEM, avec à gauche, une particule icosaédrique vue selon son axe binaire et à droite une autre particule icosaédrique vue selon son axe quinaire.

Dans les agrégats binaires $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, le trop faible contraste chimique entre le nickel ($Z = 28$) et le cuivre ($Z = 29$) ne nous permet pas de dire si on est en présence d’un système cœur-coquille. À notre connaissance, il n’existe pas d’autres résultats expérimentaux rendant compte de la structure chimique d’agrégats nanométriques d’alliages $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$.

D’un point de vue énergétique, la face (111) du cuivre *fcc* présente une énergie plus faible que la face (111) du nickel *fcc*. Dans le cas d’une démixtion des deux éléments, on pourrait s’attendre à ce que le cuivre ségrège en surface, donnant lieu à une configuration cœur(nickel)-coquille(cuivre). Les quelques études de simulation existantes vont dans ce sens [Lan01]. Calculée pour des agrégats de $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$ de 201 atomes, la structure chimique présente seulement 18% d’atomes de nickel en surface.

b Inhomogénéité de la densité de particule sur la surface de l’échantillon

Comme il a déjà été mentionné, pour déterminer l’épaisseur équivalente d’agrégats déposés, nous nous reportons habituellement à la vitesse de dépôt mesurée à la balance à quartz *in situ*. Nous avons

remarqué au cours de ce travail de thèse que si cette valeur est correcte pour les agrégats Co, elle ne l'est pas pour les agrégats Ni et $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$.

Nous avons confronté ces résultats à des mesures *ex situ* de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) effectuées à Orléans par Pascal Andreatza. Cette technique permet d'obtenir de façon beaucoup plus précise le nombre d'atomes de chaque élément constituant la couche. On peut en déduire à la fois la composition chimique mais aussi l'épaisseur équivalente d'agrégats. Nous avons remarqué que si les compositions étaient justes au pourcent près, l'erreur sur la quantité d'agrégats estimée à la balance à quartz pouvait atteindre $\pm 25\%$.

Nous ne parvenons pas à expliquer précisément la cause d'une telle différence. Néanmoins, on peut avancer quelques pistes. Nous avons vu dans la partie consacrée à la synthèse des agrégats que le profil du faisceau dépendait principalement du débit de gaz porteur. Plus la vitesse des agrégats est grande et plus le courant faisceau se concentre sur l'axe de la source. En général, on cherche à se placer dans des conditions où le faisceau est large, pour obtenir des dépôts homogènes en terme de densité surfacique de particules.

Une des principales contraintes que nous avons évoquées précédemment est qu'on ne peut pas régler indépendamment la distribution de taille et le profil du faisceau. Dans le cas d'agrégats de cobalt, il se trouve que les conditions favorables à la synthèse de particules de 4 à 5 nm de diamètre sont celles qui permettent d'obtenir des profils de faisceau relativement larges par rapport aux dimensions du substrat (1 cm^2). Pour le nickel et les agrégats d'alliages nickel-cuivre, nous sommes contraints d'utiliser des débits de gaz élevés pour obtenir la même gamme de taille. Cela conduit nécessairement à des faisceaux d'agrégats plus étroits et des disparités de densités de particules sur la surface de l'échantillon. La fenêtre d'intégration de la balance à quartz est de l'ordre de 7 mm, ce qui est relativement grand par rapport à la taille de l'échantillon et la taille latérale du faisceau. Ainsi, la mesure sous-estime l'étroitesse du faisceau.

c Magnétisme d'agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$

Nous présentons à la figure I.21 trois exemples de courbes d'aimantation mesurées sur des agrégats d'alliages $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$. Dans tous les cas le diamètre moyens des agrégats est entre 4.0 nm et 4.4 nm, mesuré par spectromètre à temps de vol. L'épaisseur équivalente déposée, mesurée par RBS, est dans tous les cas entre 4.5 nm et 5.5 nm, sauf pour les agrégats de nickel pur où l'épaisseur équivalente est de 6.1 nm. Pour la plupart des cas le dépôt d'agrégats est fait sur kapton, dont la susceptibilité magnétique est négligeable. Les particules sont recouvertes, sous ultra vide, immédiatement après le dépôt, d'une couche de 20 nm d'alumine pour les protéger de l'oxydation. L'aimantation est mesurée au magnétomètre SQUID, jusqu'à 3 tesla, avec dans le cas des alliages présentant moins d'aimantation un temps d'attente de 30 minutes à chaque point de mesure. On notera aussi que les mesures d'aimantation à basse température ont systématiquement été effectuées après refroidissement sous champ, de façon à pouvoir observer un éventuel décalage d'échange indiquant une oxydation partielle des agrégats. Les décalages cycles pour les alliages sont inférieurs à 10 Oe, soit une valeur comparable à la résolution de la mesure de champ coercitif.

L'aimantation spécifique des agrégats de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ est calculée en utilisant la mesure RBS d'épaisseur et de composition des couches, avec une précision annoncée de 5%. Ces résultats sont présentés à la I.22, où est aussi indiqué la valeur attendue pour les alliages massifs de même composition. On observe que l'aimantation des agrégats est inférieure à l'aimantation de l'alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ massif, tout en présentant une variation linéaire en fonction de la composition. L'écart avec le modèle de Stoner, qui atteint 40 % dans le cas des agrégats de nickel pur, diminue pour les alliages moins riches en nickel. On remarque aussi que le magnétisme des agrégats persiste au moins jusqu'à $\text{Ni}_{55}\text{Cu}_{45}$.

Les figures I.23, I.24 et I.25 présentent la rémanence, le champ coercitif et la température de blocage superparamagnétique pour ces mêmes agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$. Tel qu'on pouvait l'anticiper, les alliages les moins riches en nickel ($x < 70\%$) ont une rémanence, un H_c et un T_b faibles. Les rémanences inférieures à 0.5 et les températures de blocage inférieures à 50 K laissent d'ailleurs supposer qu'à 6 K une partie des agrégats est déjà superparamagnétique.

Pour des particules sans interaction et dont la symétrie de l'anisotropie est connue, il serait possible de déterminer à partir de ces résultats l'anisotropie magnétique en fonction de la concentration. Or, comme il sera démontré dans la section suivante, les agrégats sont couplés entre eux et l'analyse quantitative n'est pas possible. Par exemple, si l'on utilise la relation bien connue entre la température de blocage et l'anisotropie, prenant en compte le volume des particules, on trouve des anisotropies supérieures à $1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$, soit plus de dix fois l'anisotropie du nickel massif. Par contre, si on utilise la relation entre le champ coercitif et l'anisotropie pour des particules obéissant au modèle de Stoner-Wohlfarth, on trouve des anisotropies de l'ordre de $1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. On peut qualitativement réconcilier les deux résultats en supposant que les agrégats forment des amas, couplés magnétiquement, dont le retournement sous champ de l'aimantation n'est pas cohérent.

A notre connaissance, ces résultats constituent la première mesure du magnétisme d'un système nanométrique en fonction de la composition. Ils sont surprenant dans la mesure où, d'après les observations sur l'alliage massif et les calculs théoriques, une ségrégation en surface du cuivre était à redouter : Or, dans un tel cas, l'enrichissement en nickel du cœur aurait entraîné une augmentation de l'aimantation spécifique de l'alliage, au contraire de ce que nous observons.

Une telle ségrégation de surface, avec réduction de l'aimantation, a été observée dans des particules FeRh [Ciu08] and for FePt [Del07] obtenues par synthèses chimique. Dans ce cas il est possible que la réduction d'aimantation soit due à l'influence des ligand, dans la mesure où elle n'est pas observée dans des particules FePt nues [Boy05]. Dans le cas où les particules sont obtenues par condensation en phase vapeur, les agrégats FePt ont une aimantation proche de celle du massif (si ce n'est une augmentation du moment orbital)[dmi07] ; les agrégats CoPt ont une aimantation légèrement supérieure au massif [Tou08b] ; et nos particules de cobalt dans l'alumine ont aussi l'aimantation attendue pour le massif.

La diminution d'aimantation dans nos agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ étant néanmoins bien réelle, nous avons considéré l'hypothèse que la diminution provenait de la surface de la particule. Nous avons pour ce faire repris, en première approximation, le modèle de proches voisins déjà évoqué pour expliquer le comportement de l'alliage autour de la concentration critique.

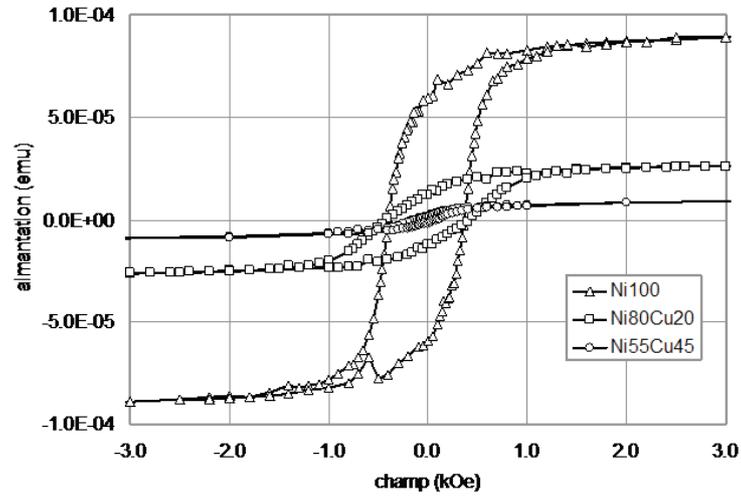


FIG. I.21 – Courbes d'aimantation d'agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ mesurées à 6 K pour différentes composition.

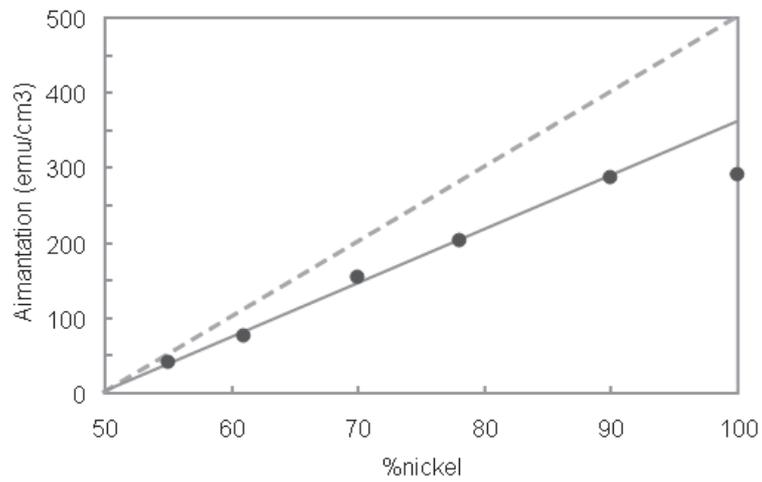


FIG. I.22 – Aimantation à saturation des agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ mesurée à 6 K en fonction de la composition. Le trait tiré est l'aimantation de l'alliage massif, le trait plein est un guide pour l'oeil.

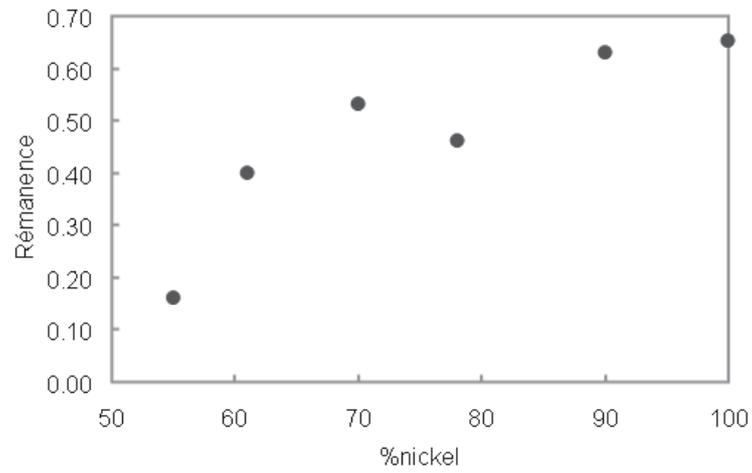


FIG. I.23 – Rémanence de l'aimantation des agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ mesurée à 6 K en fonction de la composition.

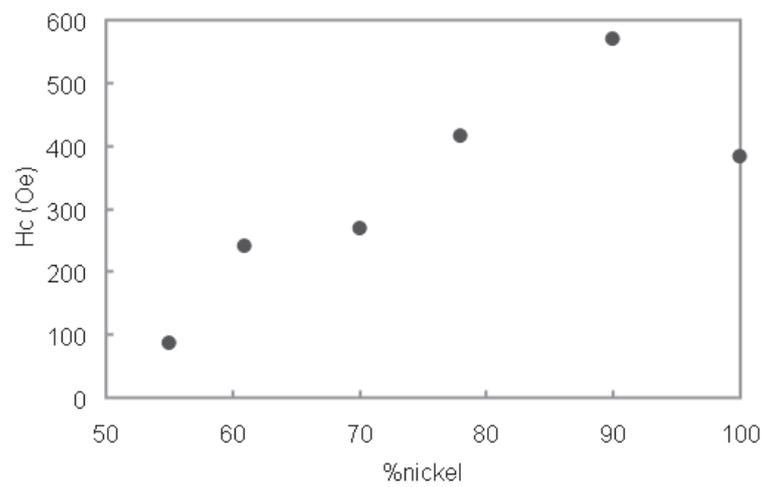


FIG. I.24 – Champ coercitif des agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ mesurée à 6 K en fonction de la composition.

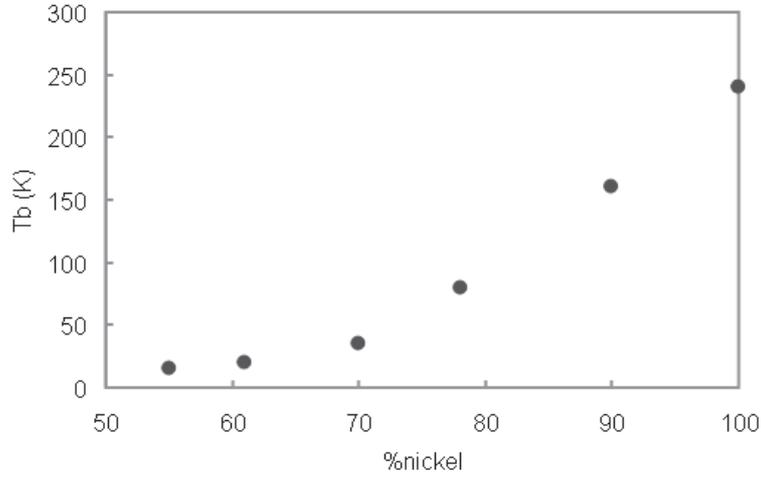


FIG. I.25 – Température de blocage superparamagnétique des agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ mesurée à 6 K en fonction de la composition.

Modèle de plus proches voisins Il est établi que dans le matériau $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ massif, le moment magnétique des atomes Ni dépend notamment de l'environnement de plus proches voisins [Per70] [Rob69b]. Le modèle phénoménologique de Perrier repose sur des considérations simples. Néanmoins, il décrit bien la décroissance du moment magnétique atomique moyen des atomes dans l'alliage. Il ne considère qu'un paramètre p qui est le nombre d'atomes Ni entourant chaque atome Ni de la structure. Dans la structure *fcc*, un atome de volume a 12 plus proches voisins. Dans un échantillon macroscopique, la contribution surfacique est négligeable.

$$\mu_{\text{Ni}} = \begin{cases} 0,606\mu_B & \text{si } n_i \geq p \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

On suppose un alliage $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ parfaitement désordonné, x correspond ainsi à la probabilité d'un atome Ni d'occuper un site atomique donné. En outre, on fait l'hypothèse que le moment magnétique d'un atome Ni est égal à celui de Ni dans le matériau pur massif ($\approx 0,6 \mu_B$) lorsque le nombre d'atome Ni l'entourant est au moins égal à p , nul sinon. Il ressort que pour $p = 8$, on décrit l'évolution du moment magnétique atomique moyen observé expérimentalement sur toute la gamme de compositions ferromagnétiques, tant dans la zone riche en Ni décrite par ailleurs par un modèle de bandes rigies que dans la zone critique autour de $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$.

Nous avons observé une diminution de l'aimantation à saturation dans nos agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ par rapport à l'alliage massif. Dans le volume de l'agrégats icosaédrique, l'ordre *fcc* est globalement gardé à l'exception des macles où on a un ordre *hcp*. On peut que dans le volume, le nombre de plus proches voisins est 12, tout comme dans le matériau massif. Ainsi, on peut s'attendre à ce que la contribution des atomes en volume ne participe pas à la diminution de l'aimantation observé dans les agrégats.

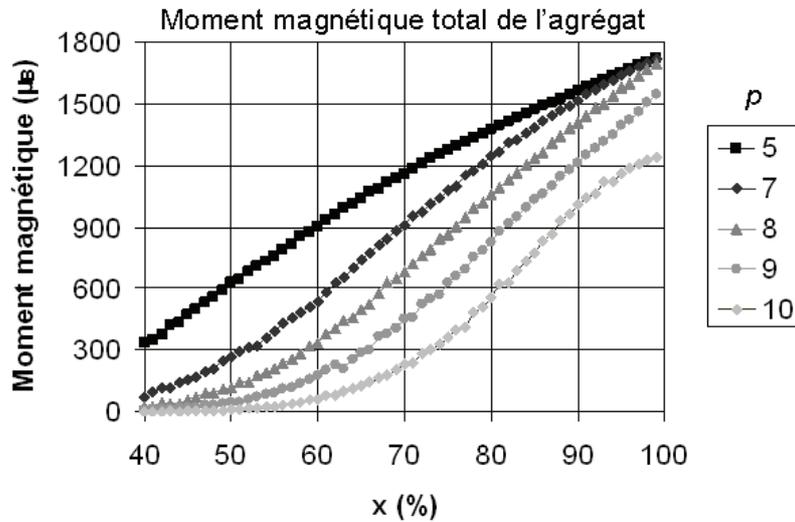


FIG. I.26 – Moment magnétique atomique d'un agrégat de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ de 4 nm calculé à partir d'un modèle de plus proches voisins. x est la teneur en atomes Ni et p le nombre d'atomes Ni parmi les plus proches voisins d'un atome Ni nécessaire pour que l'atome considéré ait un moment magnétique.

En revanche, la contribution des atomes en surface pourrait être à l'origine de cette baisse du moment magnétique. Un agrégat icosaédrique, constitué de dix couches complètes, contient 2869 atomes dont 812 (28%) occupent un site de surface. Cette particule a un diamètre d'environ 4 nm. Or, un site de surface a une coordination réduite dépendant de sa position sur la couche externe. La coordination des atomes en surface est de 6, 8, ou 9 selon que le site considéré se situe sur un sommet, une arête ou une face.

Nous avons appliqué ce même modèle aux agrégats $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, en considérant une structure icosaédrique complète constituée de 10 couches. Pour une composition x donnée, nous avons réparti de manière aléatoire les atomes Ni et Cu sur les 2869 sites. Pour chacun des atomes Ni de l'agrégat obtenu, nous avons calculé le nombre d'atomes Ni parmi les plus proches voisins, comparé cette valeur à p et attribué un moment magnétique. En faisant varier x et p nous avons obtenu les évolutions du moment magnétique de l'agrégat contenues sur la figure I.26. Notons que pour chaque couple de valeur (x, p) , nous avons moyenné sur six agrégats différents.

Pour mieux distinguer l'effet de la contribution surfacique, nous avons identifié les atomes en surface et tracé le moment magnétique de la surface. Les résultats correspondant sont contenus sur la figure I.27.

Sur la figure I.28, on compare nos mesures avec les courbes calculées à partir d'un modèle de type Perrier pour différentes valeurs de p . On note que la condition sur les plus proches voisins à considérer pour avoir le meilleur accord avec nos mesures est plus restrictive.

Le modèle de Perrier s'applique bien au matériau massif mais ne permet pas d'expliquer à lui seul la réduction du moment magnétique dans les agrégats. La raison d'un tel écart réside probablement dans

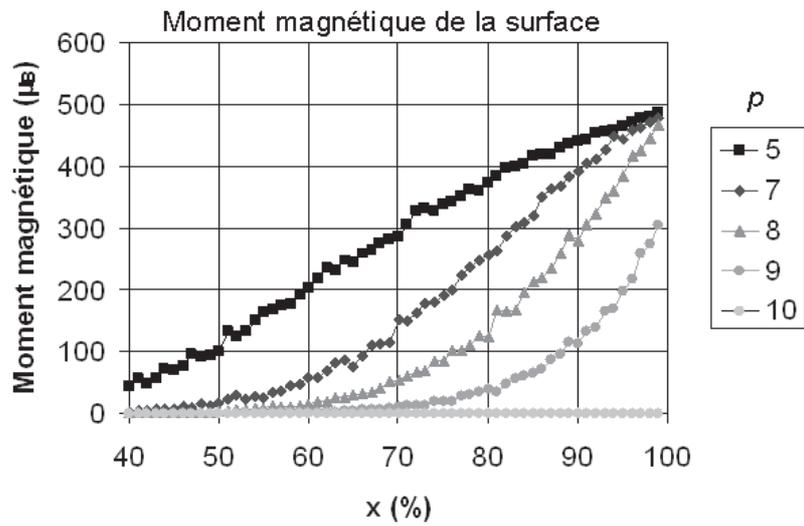


FIG. I.27 – Contribution surfacique au moment magnétique d'un agrégat de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ de 4 nm (2869 atomes) calculée à partir d'un modèle de plus proches voisins.

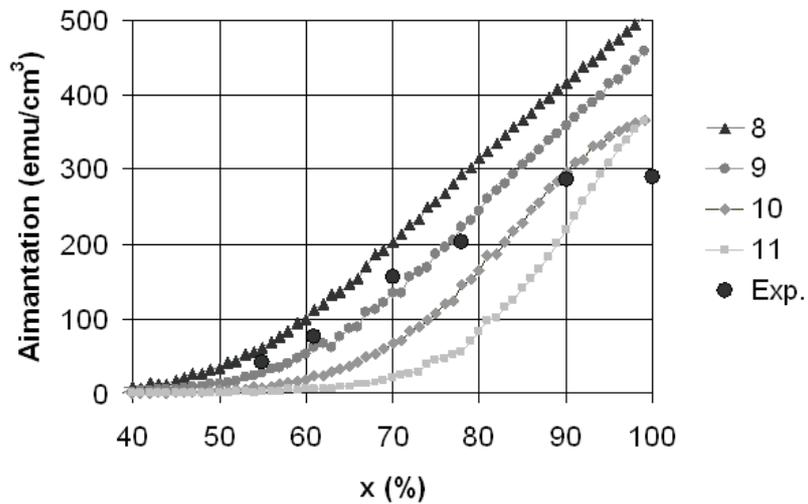


FIG. I.28 – Aimantation à saturation en fonction de la composition x . Comparaison les courbes obtenues avec un modèle de Perrier en fonction de p .

la structure particulière de l'icosaèdre et notamment les contraintes inhérentes à celle-ci. Nous avons mentionné plus haut que le niveau de Fermi dans Ni se trouve au bord de la bande $3d$. Une légère augmentation de l'énergie du niveau de Fermi entraîne une chute brutale de la densité d'état et du magnétisme. Cette particularité confère au magnétisme du nickel une grande sensibilité aux contraintes et à son environnement local. Seul un calcul de structure électronique, prenant en compte la structure atomique de l'icosaèdre, permettrait de vérifier cette hypothèse.

d Couplage entre particules

La conduite de la présente étude nous a amené à réaliser un grand nombre de mesures sur de nombreux dépôts d'agrégats, dû en partie à l'inexactitude des mesures de balance à quartz qu'il nous a fallu identifier, puis solutionner. Dans le cas des agrégats de nickel pur un certain nombre de dépôts ne diffèrent que par la seule quantité d'agrégats déposés. En supposant que les agrégats de 4-5 nm produits par la source sont toujours semblables, on peut néanmoins considérer que la mesure d'aimantation faite au SQUID vaut mesure d'épaisseur équivalente : Tracées en fonction de M_S , on trouve en effet des évolutions régulières de T_b , H_c et M_R , comme le montrent les courbes de la figure I.29.

On observe que H_c et M_R mesurés à 6 K sont faibles aux plus petites quantités, avec une rémanence bien inférieure à 0,5. Si on considère de plus que les températures de blocages sont aussi très faibles, on peut penser qu'une partie des particules sont déjà superparamagnétiques. Pour les aimantations de 10 à 50 μemu l'augmentation est régulière sur les trois courbes, ce qui peut s'expliquer par l'effet de plus en plus important du couplage entre particules. Enfin, au dessus de 50 μemu , la diminution de H_c et M_R peut s'expliquer par le renversement collectif d'amas de particules et la formation de domaines.

Les particules en assemblées denses sont soumises au champ magnétique rayonné par leurs voisins, de même qu'au couplage d'échange direct dans le cas où les particules voisines sont proches. Une assemblée de particules se caractérise par sa longueur de corrélation qui correspond à la distance en dessous de laquelle les variations d'orientation des moments sont significatives. Des calculs Monte-Carlo montrent que cette longueur de corrélation se situe autour de 6Φ où Φ est le diamètre moyen des particules [Cha00][And97].

Dans un modèle de champ moyen, l'énergie magnétique totale d'une particule d'anisotropie uniaxiale (de constante K) dans l'assemblée s'écrit alors :

$$E = KV \sin^2(\theta) + \mu H_T \cos(\beta) \quad (\text{I.6})$$

où θ et β sont respectivement les angles que forme l'aimantation de la particule avec son axe facile et le champ effectif H_T .

L'énergie d'interaction entre particules peut être modélisée par une température effective T_0 qui apparaît dans l'argument de la loi de Langevin à l'état superparamagnétique [Cha00]. On peut déterminer cette température à partir de la décroissance de la susceptibilité SP en fonction de T . Dans le cas des assemblées de particules de cobalt étudiées par Chantrell *et coll.*, cette interaction dipolaire se traduit par une valeur négative de T_0 , comme le montrent les résultats contenus sur la figure I.30. Dans le cas où l'interaction est dominée par l'échange ferromagnétique, la température T_0 est positive.

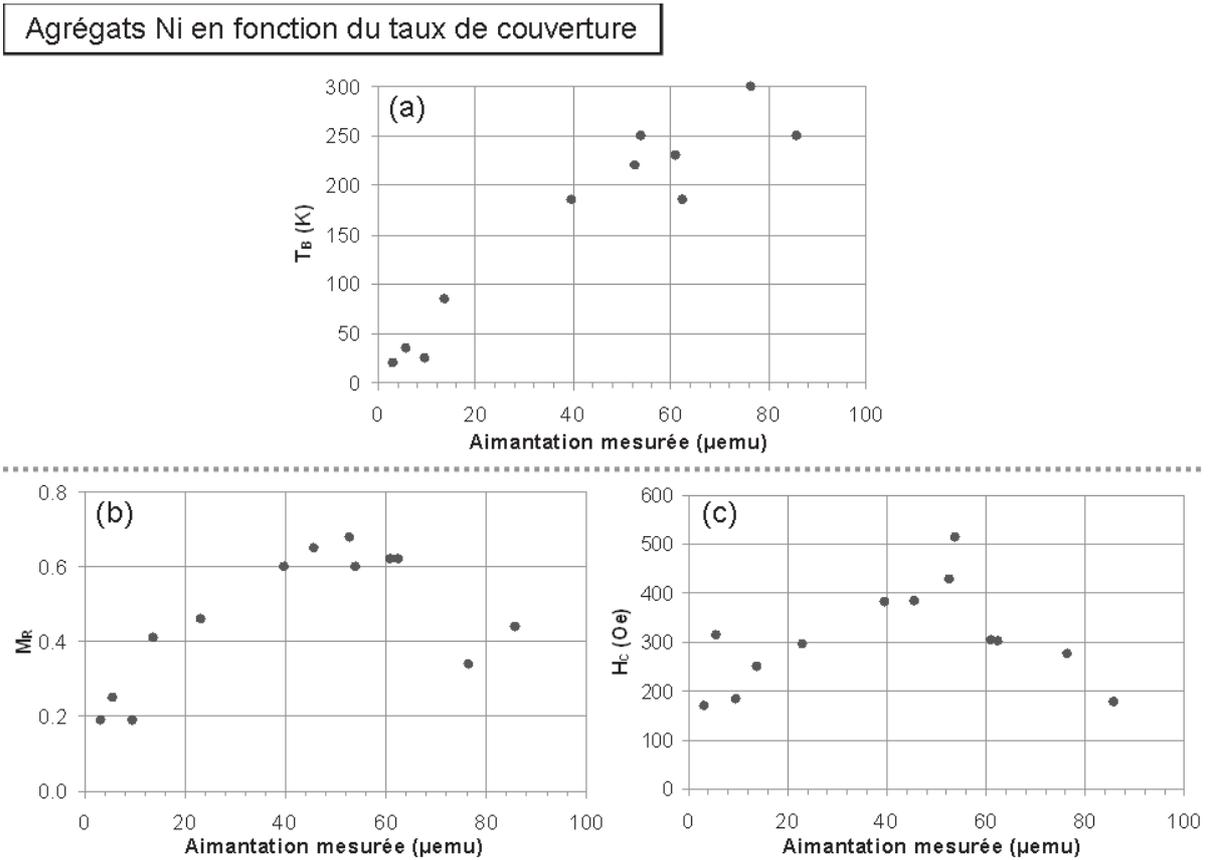


FIG. I.29 – Magnétisme d'agrégats Ni en fonction de l'aimantation mesurée : (a) T_b , (b) H_c et (c) l'aimantation rémanente réduite M_R .

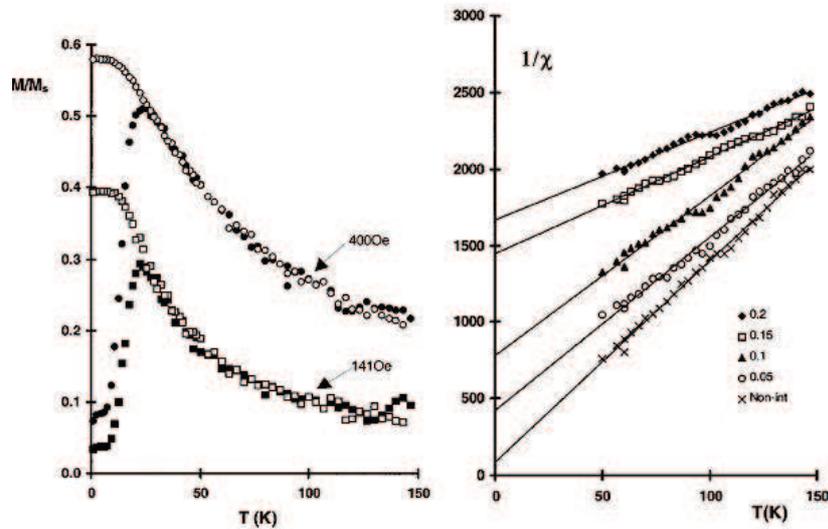


FIG. I.30 – Courbes d'aimantation FC-ZFC pour des agrégats de cobalt. Détermination de T_0 par extrapolation linéaire de $1/\chi(T)$ [Cha00].

Nous avons considéré les courbes d'aimantation à 20 Oe et 200 Oe mesurées après refroidissement sans champ (ZFC) et sous champ (FC). Aux champs considérés, le signal du substrat silicium est inférieur à $1 \mu\text{emu}$ sur tout le domaine de température entre 6 K et 300 K. Les calculs Monte-Carlo de Chantrell *et coll.* prévoient qu'aux densités que nous étudions, les courbes FC présentent un pic autour de T_B . Ils prévoient aussi que ce pic disparaît pour une interaction dipolaire faible. Nous n'avons pas observé de pic sur les courbes FC, quelle que soit la valeur du champ magnétique utilisé.

Il est important de ne considérer que le domaine SP, c'est à dire la gamme de température bornée par T_b et T_C . Il convient de se placer le plus loin possible de T_b pour éviter les effets dus à la largeur finie de la distribution d'anisotropie. En outre pour des températures proches de T_C , le signal est faible et de l'ordre de la sensibilité du dispositif SQUID ($0,1 \mu\text{emu}$). Cela se traduit par une saturation de l'inverse de la susceptibilité. T_0 est déterminée par extrapolation linéaire de $1/\chi(T)$ à $1/\chi=0$.

La température de blocage des agrégats Ni de 4 nm, déterminée à un taux de couverture de 0,03, est de 20 K. Dans l'hypothèse d'une anisotropie uniaxiale, cette température correspond à une constante d'anisotropie K_1 de l'ordre de $2 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Dans le matériau massif, K_1 diminue quand la température augmente, surtout en dessous de 300 K. Entre 4 K et 100 K, K_1 varie de $1,2 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ à $0,6 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$. La valeur déterminée dans les agrégats est légèrement supérieure au matériau massif mais on prend en considération une anisotropie uniaxiale, ce qui n'est pas le cas du massif où l'anisotropie est de symétrie cubique.

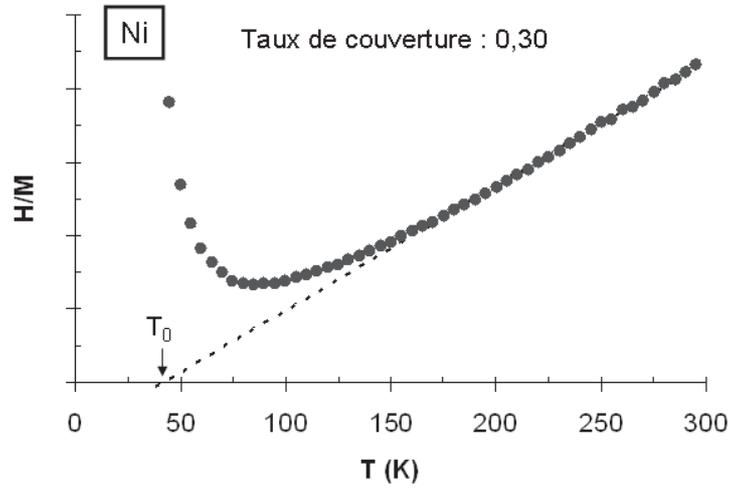
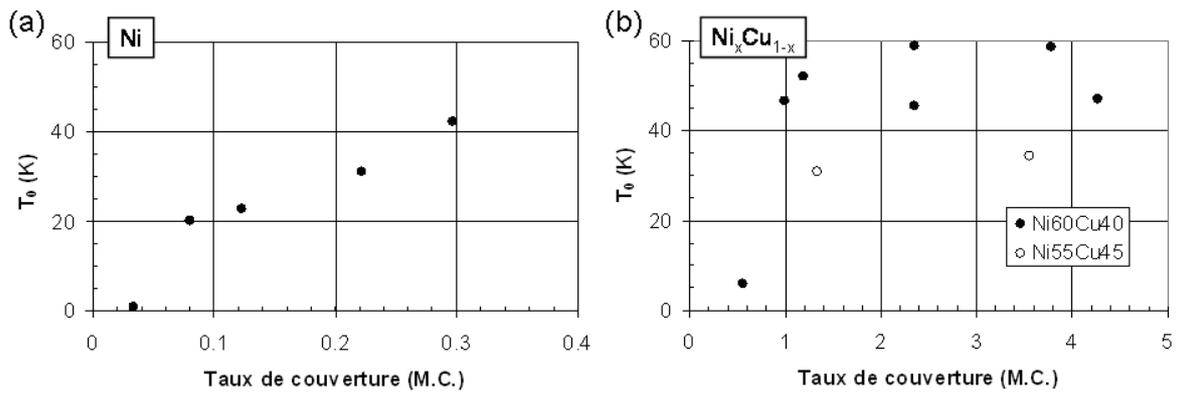


FIG. I.31 – Détermination de T_0 par extrapolation linéaire de la courbe $1/\chi(T)$. Le taux de couverture est ici de 30%.



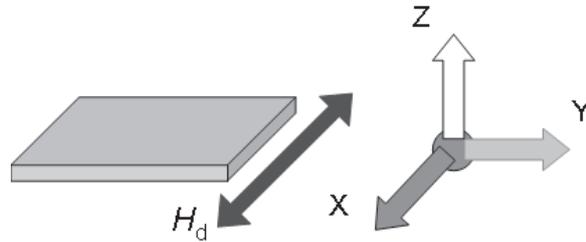


FIG. I.32 – Convention utilisée : La direction du champ appliqué pendant le dépôt H_d définit la direction X du repère $\{X, Y, Z\}$. Orientation du repère dans le cas de H_d dans le plan (a) et hors plan (b).

Couplage inter-particules T_0 augmente linéairement avec la teneur en nickel. Pour les agrégats d'alliage Ni_xCu_{1-x} , T_0 est constant au-delà d'un taux de couverture de 1 environ.

Au vu des résultats de T_0 en fonction de x , on peut distinguer trois régimes. À faible taux de couverture, les interactions inter-particules sont négligeables. Au dessus d'un seuil se situant autour de 0,05, les interactions apparaissent et l'énergie effective liée à ce couplage augmente. Au dessus d'un taux de couverture de 1, on atteint un régime de saturation et T_0 reste constant.

Dans le régime de saturation, T_0 augmente linéairement avec x . Il est important de noter que même pour des compositions à faible teneur en nickel, le régime de saturation est atteint. En effet, on peut s'attendre à ce que la longueur de corrélation diminue quand l'aimantation à saturation diminue. Ce résultat permet d'envisager qu'au dessus d'un taux de couverture de 1, on s'affranchit des variations de T_0 inhérentes aux taux de couverture, quelle que soit la valeur de x .

I 7 Orientation *in situ* des axes d'anisotropie d'agrégats

Nous avons testé la possibilité d'aligner les axes de facile aimantation de nos particules en appliquant un champ magnétique aux agrégats en vol, juste avant leur arrivée sur l'échantillon. Nous présentons ici les résultats expérimentaux montrant qu'on peut ainsi privilégier une orientation des axes d'anisotropie des particules.

I 7.1) Méthode expérimentale

a Convention et nomenclature utilisée

Pour faciliter la comparaison et éviter d'alourdir le propos, nous avons défini une convention, valable pour toute cette section, et expliquée sur la figure I.32. Deux configurations ont été essayées expérimentalement, H_d appliqué dans le plan ou selon la normale au plan.

b Application d'un champ magnétique lors du dépôt

H_d est obtenu par une série d'aimants permanents (AlNiCo ou SmCo). Plusieurs porte-échantillons et configurations ont été utilisés, permettant de couvrir une large gamme d'intensités de champ magnétique et éventuellement de température.

I 7.2) Mesures expérimentales avec H_d dans le plan

a Effet du champ sur la répartition des agrégats

La figure I.33 montre une assemblée de particules de cobalt dont le diamètre moyen est de 4,5 nm. Les agrégats ont été déposés sous un champ de 800 Gauss, appliqué dans le plan du substrat. On note que la répartition des particules sur la surface est isotrope dans le plan. On recense les particules présentes et on calcule la distance avec le plus proche voisin. Nos résultats s'ajustent correctement avec une loi de Poisson, confirmant une répartition isotrope et aléatoire qui laisse supposer que les agrégats ne sont pas mobiles, même en présence du champ.

b Mesures magnétiques

Pour mettre en évidence l'effet de H_d sur l'orientation des axes d'anisotropie, nous avons mesuré les cycles d'aimantation à 6 K selon X, Y, Z sur des assemblées de particules de cobalt d'environ 4,5 nm avec un taux de couverture de 10%. En considérant une répartition poissonnienne sur la surface, on peut estimer que la distance moyenne séparant les agrégats est supérieure à 5 nm. La figure I.34 présente les résultats magnétiques obtenus pour un échantillon servant de référence. Il contient une assemblée d'agrégats dans une matrice d'alumine et déposée à champ nul. Dans ce cas, X et Y correspondent aux courbes d'aimantation mesurées dans le plan du substrat, selon deux directions perpendiculaires et Z correspond à la courbe d'aimantation mesurée selon la normale au plan.

On remarque que les courbes mesurées selon X et Y se confondent. Elles présentent une aimantation rémanente de l'ordre de 38 % et un champ coercitif autour de 320 Oe. Selon la direction Z, l'aimantation rémanente est de 25 % tandis que la valeur du champ coercitif reste inchangée. Le fait que la normale au plan de la couche soit une direction de plus difficile aimantation que les directions dans le plan résulte probablement de légères contraintes magnétoélastiques survenues lors de l'impact des particules sur le substrat [Hab92].

Les résultats obtenus avec une valeur de H_d de 800 Oe sont présentés sur la figure I.35. On remarque une allure différente des cycles d'aimantation mesurés selon X et Y, c'est à dire les deux directions dans le plan. L'alignement des axes de facile aimantation dans la direction de H_d mène à une plus grande aimantation rémanente dans cette direction et un champ coercitif plus grand. Les cycles mesurés selon Y et Z présentent des aimantations rémanentes et des champs coercitifs semblables.

Les valeurs de H_c et M_R sont consignées dans le tableau I.1.

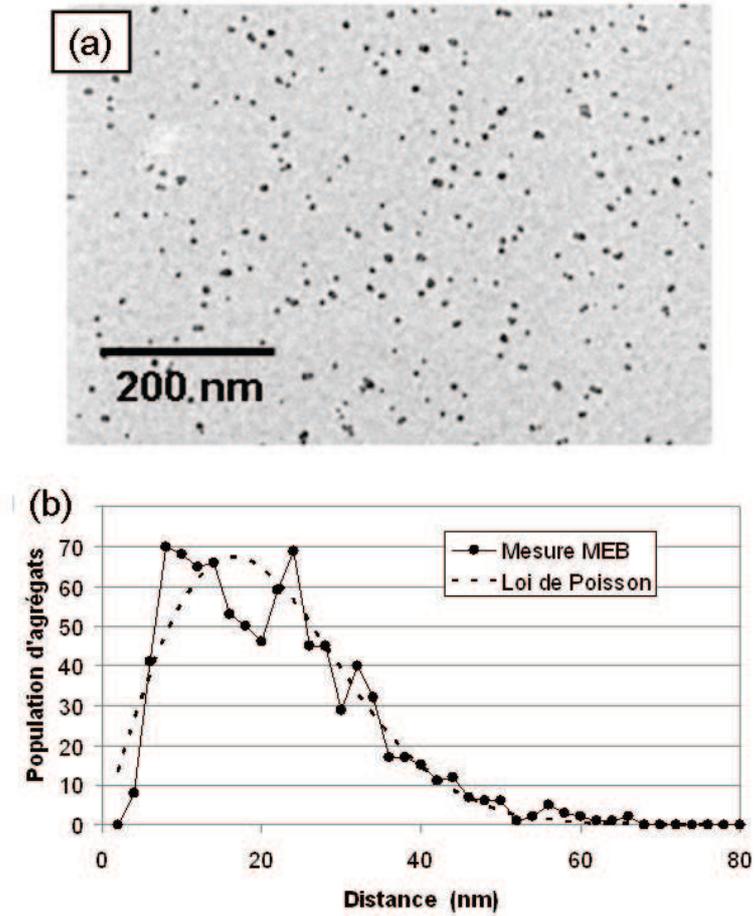


FIG. I.33 – (a) Cliché MEB d'une assemblée de particules de Co déposées sous champ, avec H_d dans le plan. (b) Distribution des particules en fonction de la distance au plus proche voisin.

H_d (Oe)		H_c (Oe)	M_R (%)
0	X	320	38
	Y	320	38
	Z	320	25
800	X	1250	70
	Y	550	35
	Z	550	28

TAB. I.1 – Valeurs de H_c et M_R pour des assemblées de particules déposées sous champ de 800 Oe ou à champ nul.

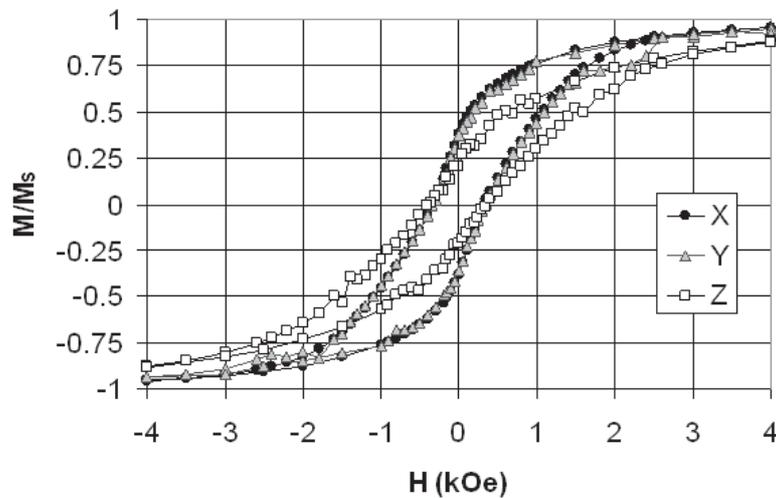


FIG. I.34 – Cycles d'aimantation d'une assemblée de particules de cobalt de 4,5 nm mesurés à 6 K dans deux directions perpendiculaires dans le plan de la couche notées 'X' et 'Y' ainsi que selon la normale au plan, notée 'Z'. L'aimantation en ordonnée correspond à la valeur normalisée par rapport à l'aimantation à saturation mesurée à 6 K.

L'orientation préférentielle des axes d'anisotropie se traduit en outre par une distribution de champ de retournement décalée vers des valeurs plus élevées. Nous avons réalisé une série de cycles mineurs dans le but de connaître la distribution de champ de retournement et l'effet de H_d . On peut en déduire l'évolution du taux de retournement d'aimantation des particules en fonction du champ appliqué. Sur la figure I.36, on compare les évolutions du taux de retournement pour des particules déposées sous champ de 800 Oe (dans la direction de mesure) et à champ nul.

On augmente la valeur moyenne des champs de retournement. Ce résultat est en accord avec le modèle de Stoner-Wohlfarth (présenté dans le chapitre IV).

Nous avons remarqué qu'un taux de couverture élevé renforce l'effet de H_d sur l'orientation des axes d'anisotropie. D'autre part, nous n'avons pas été en mesure de faire des mesures magnétiques pour des assemblées de particules déposées sous plus fort champ. Nous pensons que le problème rencontré se produit au moment du dépôt de la couche d'alumine recouvrant les particules. Ce dépôt est réalisé *in situ* par pulvérisation cathodique RF. Or, le champ magnétique rayonné par les aimants permanents du porte-échantillon est suffisant pour étendre le plasma au niveau de l'échantillon. Une possibilité serait de réaliser un blindage magnétique autour du porte-échantillon.

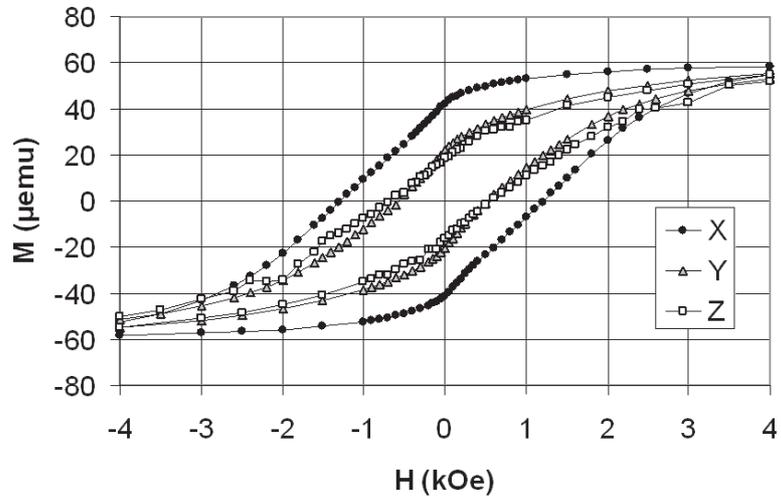


FIG. I.35 – Courbes d'aimantation mesurées au SQUID selon X, Y, Z.

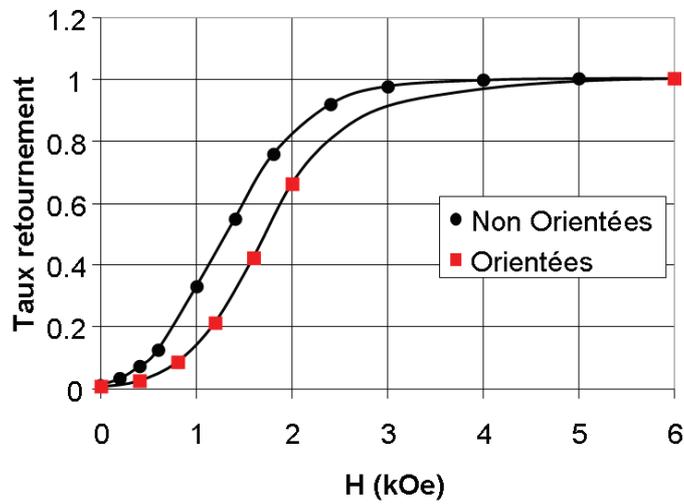


FIG. I.36 – Comparaison des taux de retournement en fonction du champ magnétique appliqué pour des assemblées de particules orientées ou non. Pour les particules déposées sous champ H_d , les champs de retournement sont mesurés dans la direction d'orientation des axes d'anisotropie.

I 7.3) Modélisation du dépôt d'agrégats sous champ

L'influence d'un champ magnétique sur les agrégats en vol libre est étudiée depuis les années 90 : de Heer [Hee90] et Bucher [Buc91] ont utilisé une configuration de Stern et Gerlach pour mesurer l'aimantation de petits agrégats de fer et de cobalt. Les résultats ont été interprétés en termes de superparamagnétisme [Kha91], interprétation ensuite remise en cause en ce que concerne les agrégats de moins de 200 atomes [Xu08]. Nous présentons ci-dessous les éléments de consensus pour décrire la physique en jeu dans le cas des agrégats de plusieurs milliers d'atomes.

Présentons tout d'abord l'ordre de grandeur des énergies et temps caractéristiques dans notre configuration.

Dans la source les agrégats sont créés dans un bain d'argon, à une température de 100 K (énergie de 10 meV) et une pression de 0,1 mbar. Ils sont ensuite projetés dans le vide (10⁻⁵ mbar) avec une vitesse d'entraînement de l'ordre de 200 m/s (60 eV pour un agrégat de 4000 atomes), et dispersés le long du faisceau. Ils ne sont donc pas en interaction entre eux, ni en contact avec un bain thermique ; chaque agrégat est un système isolé. Après un vol libre de 1 mètre il entre dans une zone de longueur 1 cm où règne un champ magnétique de l'ordre de 800 G. Il subit l'effet de ce champ pendant un temps τ_B de 50 μs environ avant de se poser sur l'échantillon. Nous savons déjà que les agrégats de cobalt ne sont pas mobiles sur les surfaces d'oxydes comme SiO_2 , Al_2O_3 ou CoO lors d'un dépôt sans champ. Nous vérifierons qu'il en est de même lors d'un dépôt sous champ.

Comme le temps de résidence dans la source est de l'ordre de la seconde, l'agrégat est thermalisé à 100 K. Si on le suppose sphérique de diamètre 4,4 nm, son moment d'inertie est de l'ordre de 10^{-39} kg.m² ; si toute son énergie thermique était concentrée sur les modes de rotation, la période de rotation serait de $3 \cdot 10^{-9}$ s. Il y a également pour un agrégat de n atomes $3n-6$ modes de vibrations de phonons, dont la période caractéristique est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-12}$ s.

Du point de vue du magnétisme, un agrégat de 4000 atomes de cobalt porte un moment de 7000 μB , son énergie Zeeman est donc de 0,03 eV dans un champ de 800 Gauss. Nous avons vu que son anisotropie est uniaxiale, avec une énergie d'anisotropie $K.V$ de l'ordre de 0,1 eV, calculée à partir des paramètres du cobalt massif. Du fait de l'interaction d'échange les spins des atomes sont alignés dans une direction commune, et cette direction oscille au voisinage d'un des deux minimums d'énergie situés à 180° l'un de l'autre le long de l'axe de facile aimantation. On définit une fréquence d'essai comme la fréquence à laquelle le vecteur aimantation tente de franchir la barrière d'énergie qui sépare ces deux minimums. La période associée est $\tau_0 = 10^{-10}$ à 10^{-9} s. Les fluctuations de l'aimantation autour de l'axe facile correspondent à des modes de vibration des spins, qui peuvent eux-mêmes se coupler aux modes de vibration du réseau. Si la température augmente, ces modes de vibrations induisent des fluctuations d'aimantation qui peuvent provoquer le franchissement de la barrière, suivant une loi d'Arrhénius : $\tau = \tau_0 \exp(K.V/kBT)$. Dans notre exemple ($T = 100$ K, $K.V = 0,1$ eV, $\tau_0 = 10^{-9}$ s) vaut environ $3 \cdot 10^{-4}$ s. C'est le superparamagnétisme. On note que ce temps est supérieur au temps de vol sous champ τ_B .

Assemblons maintenant ces éléments pour décrire qualitativement l'évolution de l'aimantation de l'agrégat au cours de son trajet.

Les agrégats volent d'abord en champ nul, le réseau et donc l'axe facile tournant autour d'un axe de rotation quelconque [Gol50], avec conservation du moment angulaire et de l'énergie. L'aimantation fluctue autour de la direction facile, et se retourne aléatoirement à peu près toutes les 300 μs . Pendant les dernières 50 μs (τ_B), le champ magnétique exerce un couple sur l'aimantation de l'agrégat qui a tendance à précéder autour de la direction du champ. Cependant l'aimantation a également tendance à rester alignée sur l'axe d'anisotropie, qui, lui, tourne avec une période de quelques nanosecondes autour de l'axe de rotation. Cela peut être modélisé par un champ effectif associé à l'énergie d'anisotropie [Gil04], qui exerce donc un couple sur l'aimantation. L'évolution de l'aimantation est décrite par une équation de Landau-Lifshitz-Gilbert. Mais à la différence d'un agrégat déposé, l'axe facile de l'agrégat en vol peut tourner. On attend donc un couplage entre les énergies magnétiques Zeeman et d'anisotropie et l'énergie cinétique de rotation de l'agrégat.

Le système a été modélisé en 1991 par Falicov [Mai91] pour l'étude de l'expérience de Stern et Gerlach. Dans ce modèle il faut cependant prendre en compte la dissipation, qui joue un rôle important : les spins, fixés sur l'axe d'anisotropie sont profondément perturbés lorsque cet axe entre dans une zone de champ en tournant à 10^9 Hz. On excite probablement des modes collectifs de spin (magnons) qui peuvent se coupler eux-mêmes aux modes collectifs de vibrations (phonons). Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la picoseconde, mille fois plus courts que la période de rotation. Donc si le couplage entre ces différents processus est efficace, l'aimantation pourrait s'orienter dans la direction du champ, entraînant l'axe d'anisotropie, ce qui permettrait d'orienter l'axe facile des agrégats déposés. Ce processus ne peut fonctionner sans dissipation, car alors l'énergie du système ne pourrait se conserver.

La difficulté de l'analyse vient de l'évaluation des coefficients de dissipation. Si la dissipation est efficace, et si l'agrégat reste longtemps dans le champ, l'amortissement permet de dissiper vers le réseau l'énergie libérée lorsque l'axe d'anisotropie, lié au système mécanique, s'oriente dans la direction du champ. Cela correspond au cas de 'relaxation superparamagnétique' mentionné par Falicov *et coll.* . Si en revanche le système ne dissipe pas dans ses modes de vibrations propres l'énergie fournie par l'alignement de l'aimantation sur le champ, la trajectoire de l'aimantation sera purement dictée par les équations du mouvement associées à une équation de Landau-Lifshitz-Gilbert sans terme d'amortissement. Ce cas correspond à la 'relaxation induite par l'anisotropie' [Mai91]. Il serait alors nécessaire d'adapter le calcul de la configuration Stern et Gerlach au cas du dépôt sous champ.

En parallèle avec une étude théorique des modes de dissipation de l'énergie dans les systèmes finis isolés, il faudrait tester numériquement le modèle avec diverses hypothèses de dissipation, ce qui est hors du cadre du présent travail. Nous nous sommes donc appliqués à rassembler un ensemble de résultats expérimentaux, et à quantifier l'effet observé.

I 7.4) Modélisation des propriétés magnétiques d'agrégats orientés

L'objet de cette partie est de modéliser les résultats attendus en termes de H_c et M_R pour une orientation préférentielle des axes d'anisotropie de particules ferromagnétiques sur une surface. On considère une assemblée de particules uniaxiales, de même anisotropie et non couplées. On suppose aussi, sous l'effet du champ, une distribution de type Boltzmann de l'orientation des axes d'anisotropie.

Dans le modèle de Stoner-Wolffarth l'aimantation réduite $m(\alpha)$ d'une particule uniaxiale est une fonction unique de α l'angle entre l'axe facile \vec{EA} et le champ appliqué \vec{H} . L'aimantation globale pour une assemblée désordonnée de particules identiques est donnée par la somme sur toutes les orientations possibles de l'anisotropie,

$$M = \frac{\int m(\alpha) P(\alpha) d\alpha}{\int P(\alpha) d\alpha} \quad (\text{I.7})$$

où $P(\alpha)$ est la probabilité d'avoir une particule orientée selon α . Pour une distribution homogène des axes faciles selon une demi-sphère - le cas isotrope - on pose simplement (figure I.37)

$$P(\alpha) = \sin \alpha. \quad (\text{I.8})$$

Pour une telle assemblée de particules le calcul de M indique notamment une rémanence de 0.5 et un champ coercitif, en unités réduites, de 0.48.

Lorsque les axes faciles des particules sont partiellement orientés le calcul doit prendre en compte la distribution des α autour d'une direction globale d'orientation $\vec{\gamma}$. On fera ici l'hypothèse que la probabilité associée à un α donné prend la forme

$$P(\alpha) \sim \exp\left(\frac{\cos \gamma}{\tau}\right), \quad (\text{I.9})$$

avec γ l'angle, de 0 à $\pi/2$, entre l'axe facile et une direction globale d'orientation des axes d'anisotropie $\vec{\gamma}$. La dispersion autour de $\vec{\gamma}$ est caractérisée par τ : lorsque $\tau \ll 1$ les axes faciles sont resserrés alors que, pour $\tau \gg 1$, la distribution est isotrope (figure I.38).

Le calcul de l'aimantation avec (IV.9) prenant en compte la distribution non isotrope des anisotropies est alors un peu plus compliqué. Les deux cas particuliers que nous considérons sont ceux où le champ appliqué est parallèle, puis perpendiculaire, à la direction globale d'orientation.

a Cas parallèle

Dans ce cas \vec{H} est appliqué selon $\vec{\gamma}$ et les angles γ et α sont confondus (figure I.39). On a alors

$$P(\alpha) = \sin \alpha \exp\left(\frac{\cos \alpha}{\tau}\right). \quad (\text{I.10})$$

Le calcul numérique de l'aimantation se fait sans difficulté en reportant (IV.12) dans (IV.9).

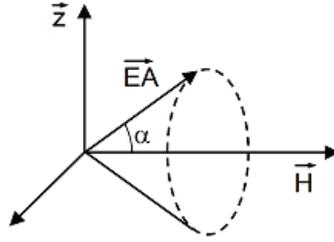


FIG. I.37 – Calcul de la distribution des axes d'anisotropie dans le cas isotrope.

b Cas perpendiculaire

Ici \vec{H} et $\vec{\gamma}$ ne sont plus colinéaires et le facteur de probabilité n'est plus constant pour un α donné (figure I.40). On aura

$$P(\alpha) = \int \sin \alpha \exp\left(\frac{\cos \gamma(\alpha)}{\tau}\right) d\gamma. \quad (\text{I.11})$$

Avec $\cos \gamma = \sin \alpha \cos \theta$ on obtient

$$P(\alpha) = \sin \alpha \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp\left(\frac{\sin \alpha \cos \theta}{\tau}\right) d\theta. \quad (\text{I.12})$$

La solution analytique de l'intégrale précédente est donnée par

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp(z \cos \theta) d\theta = \pi(I_0(z) + L_0(z)), \quad (\text{I.13})$$

avec $I_0(z)$ la fonction de Bessel modifiée et $L_0(z)$ la fonction de Struve modifiée. De là, un calcul numérique permet à nouveau de calculer $P(\alpha)$ et M , l'aimantation globale des particules orientées.

Nous avons reportés à la figure I.41 les valeurs de rémanence et de champ coercitif en fonction de τ , pour les cas parallèles et perpendiculaires. Si on compare avec les résultats expérimentaux du tableau I.1 on constate que les rémanences parallèles et perpendiculaires mesurées correspondraient, avec notre modèle, à une valeur de τ entre 30 et 40 (la dispersion pour $\tau = 35$ est reportée à la figure I.41). A cette valeur, la moitié des particules ont leur axe d'anisotropie à moins de 20 degrés de la direction d'orientation globale.

D'un point de vue expérimental, comme nous l'avons mentionné, il ne nous a pas été possible d'augmenter le champ magnétique, non plus que de l'appliquer perpendiculairement au substrat, pour vérifier si un champ magnétique plus intense permettrait une meilleure orientation.

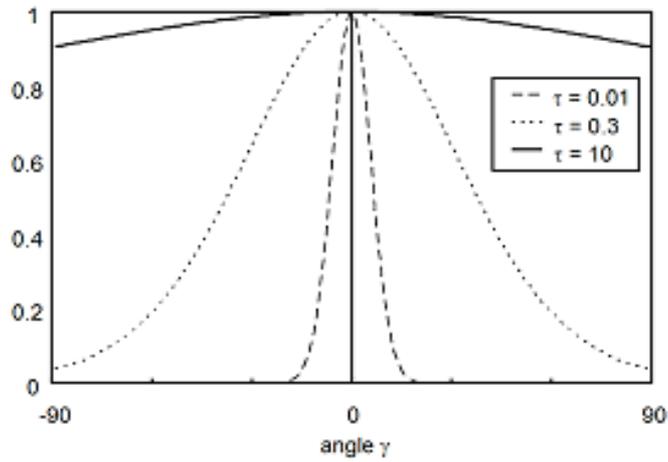


FIG. I.38 – Distribution des axes d'anisotropie autour de la direction γ en fonction de τ .

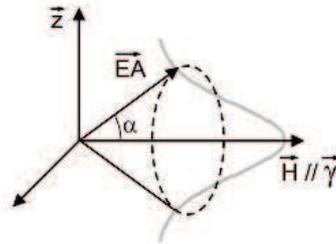


FIG. I.39 – Calcul de la distribution des axes d'anisotropie dans le cas où le champ \vec{H} est appliqué selon $\vec{\gamma}$. Le trait gris schématise la distribution des axes faciles autour de $\vec{\gamma}$.

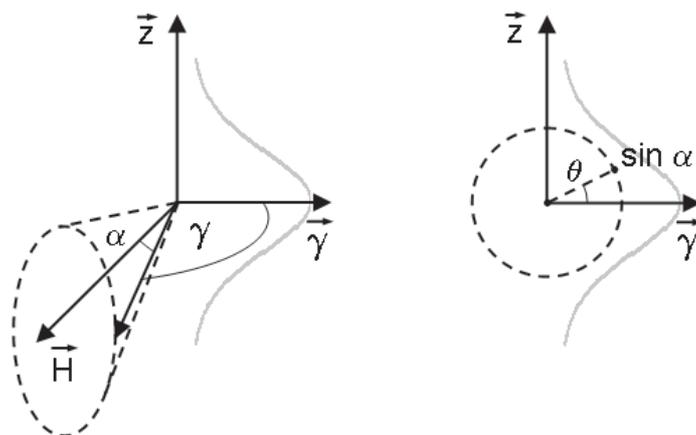


FIG. I.40 – Calcul de la distribution des axes d'anisotropie dans le cas où le champ \vec{H} est perpendiculaire à $\vec{\gamma}$ et projection dans le plan $z\vec{\gamma}$. Le trait gris schématise la distribution des axes faciles autour de $\vec{\gamma}$.

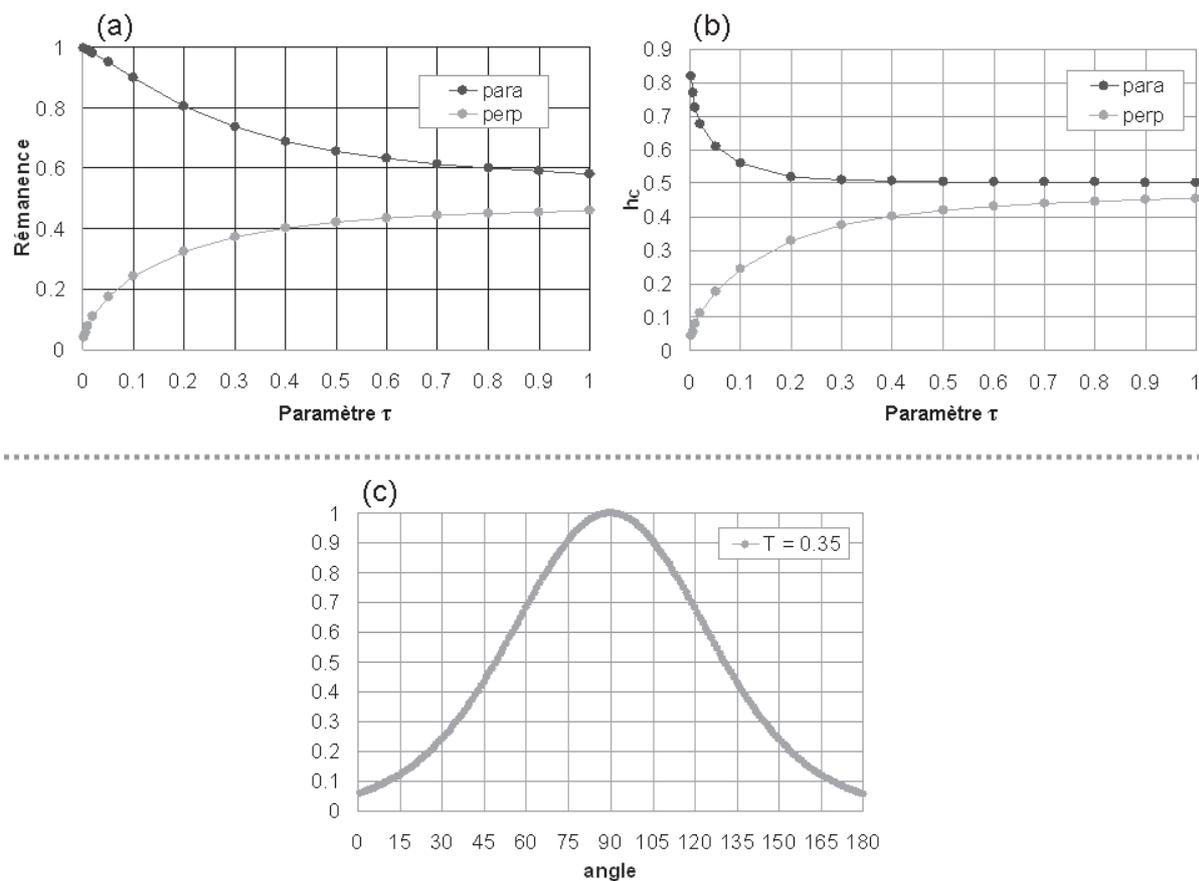


FIG. I.41 – Résultats du calcul de H_c , de la rémanence M_R et de la distribution des axes d'anisotropie en fonction du paramètre T .

I 8 Conclusion

Les agrégats magnétiques de Co, Ni et $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ étudiés dans ce travail de thèse ont été élaborés par condensation de vapeur d'atomes. Cette technique permet de réaliser des systèmes aux architectures complexes comme celles que nous avons réalisées pour les mesures μSQUID .

Les conditions thermodynamiques et cinétiques lors de la formation des agrégats conduisent à une structure icosaédrique qui se caractérise par des contraintes élastiques non homogènes et à la coexistence d'un empilement *fcc* et *hcp*. Cette structure a été observée par microscopie électronique en transmission utilisée en mode haute résolution pour des agrégats de Co et de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ de 4 nm de diamètre environ.

Les agrégats de cobalt ont un magnétisme bien identifié avec un moment magnétique moyen identique au matériau massif, une anisotropie uniaxiale avec un retournement cohérent de son aimantation. Le modèle de macrospin est particulièrement adapté.

Les agrégats de Ni et $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ ont un magnétisme plus complexe et plus difficile à étudier. La faible aimantation nécessite des quantités de matière plus importantes. Dans les couches à forte densité surfacique d'agrégats, on s'expose très vite à une influence significative des interactions entre particules sur leur magnétisme. $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ est un alliage dont le magnétisme est bien établi à l'échelle du matériau massif. Il peut être qualifié d'alliage de Stoner quand on s'intéresse à l'évolution de la température de Curie et le moment magnétique moyen par atome. Un léger écart est à signaler à la transition en composition d'un matériau ferromagnétique à un matériau paramagnétique (autour de 50%) et est très bien décrit par des modèles prenant en compte l'environnement local des atomes de nickel sur leur magnétisme. Dans les agrégats, on mesure une aimantation plus faible que dans le massif, une tendance qui pourrait s'expliquer par l'influence du manque de coordination des atomes en surface et l'application des modèles de plus proches voisins valables dans le matériau massif. Cette tendance semble écarter l'hypothèse d'une ségrégation des atomes de cuivre en surface, observée dans les couches minces. Notons en outre que la démixtion dans les nanoparticules binaires est un problème récurrent qui conduit le plus souvent à la ségrégation de l'élément le plus lourd en surface. Néanmoins, les modèles proposés pour le matériau massif ne suffisent pas à expliquer la diminution d'aimantation observée. La solution est probablement à chercher dans les contraintes élastiques à l'intérieur de la structure multimaclée.

Après avoir déterminé les caractéristiques magnétiques intrinsèques des nanoparticules ferromagnétiques, nous allons nous intéresser aux propriétés des couches antiferromagnétiques CoO pour ensuite assembler ces deux éléments et mieux comprendre l'influence du couplage.

BIBLIOGRAPHIE

- [Agu98] F. Aguilera-Granja, S. Bouarab, M. J. Lopez, A. Vega, *Phys. Rev. B* **57**, 12469 (1998).
- [Ahe58] S. A. Ahern, M. J. C. Martin, W. Sucksmith, *Proc. Roy. Soc. Lon. A* **248**, 145 (1958).
- [Aku31] N. S. Akulov, *Z. Phys.* **67**, 794 (1931).
- [Ala04] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Pellarin, G. Guiraud, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 2461 (2004).
- [Ald75] A. T. Aldred, *Phys. Rev. B* **11**, 7 (1975).
- [All04] B. Allili, A. Raho, M. Kadi-Hanifi, *Journ. Phys. IV France* **118**, 409 (2004).
- [And97] J.-O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **56**, 13983 (1997).
- [Aps96] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1441 (1996).
- [Arr54] A. Arrott, *Carnegie Inst. Tech. Rep.*, (1954).
- [Arr57] A. Arrott, *Phys. Rev.* **108**, 6 (1957).
- [Bar02] L. Bardotti, B. Prével, P. Jensen, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini, D. Mailly, *Appl. Surf. Sci.* **191**, 205 (2002).
- [Bet04] M. Bettge, J. Chatterjee, Y. Haik, *BioMag. Res. Technol.* **2**, 4 (2004).
- [Bil94] I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. De Heer, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [Bla07] M. G. Blamire, M. Ali, C.-W. Leung, C. H. Marrows, B. J. Hickey, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217202 (2007).
- [Blo30] F. Bloch, *Z. Phys.* **61** 206 (1930).
- [Boy05] H.G. Boyen *et coll.*, *Adv. Mater.* **17**, 574 (2005).
- [Bro40] H. Brooks, *Phys. Rev.* **58**, 909 (1940).
- [Bru89] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989).
- [Buc91] J. P. Bucher, D. C. Douglass, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991).
- [Cai99] J. W. Cai, K. Liu, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **60**, 72 (1999).
- [Cha00] R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, M. Marylin, *Phys. Rev. B* **63**, 024410 (2000).

- [Che94] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **76**, 6316 (1994).
- [Che95] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **51**, 11527 (1995).
- [Che07] J. Cheng, B. A. Teply, I. Sherifi, J. Sung, G. Luther, F. X. Gu *et coll.*, *Biomaterials* **28**, 869 (2007).
- [Ciu07] D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R.E. Benfield, Linqin Jiang, K. Fauth, et B. Chaudret, *Chem. Mater.* **19**, 4624 (2007).
- [Cle91] C. L. Cleveland, U. Landman, *J. Chem. Phys.* **94**, 7376 (1991).
- [Cul72] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Material* Addison-Wesley, New-York (1972).
- [Del07] M. Delalande, P. R. Marcoux, P. Reiss, Y. Samson, *J. Mat. Chem.* **17**, 1579 (2007).
- [Dmi07] O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, et P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **76**, 064414 (2007).
- [Dur01] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Girgis, *Eur. Phys. J. D* **14**, 83 (2001).
- [Die81] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 6511 (1981).
- [Ger00] D. Gerion, A. Hirt, I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. De Heer, *Phys. Rev. B* **62**, 11 (2000).
- [Gil04] T. L. Gilbert, *IEEE Trans. Magn.* **40**, 3443 (2004).
- [Gol50] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley (1950).
- [Guo00] G. Y. Guo, H. H. Wang, *Chin. J. Phys.* **38**, 949 (2000).
- [Hab92] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2366 (1992).
- [Hab95] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, *Phys. Rev. B* **51**, 11061 (1995).
- [Han05] A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, E. Bernstein, P. Mélinon, *Surf. Sci.* **594**, 1 (2005).
- [Hee90] W. A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488 (1990).
- [Hen92] V. Hendriksen, S. Linderorth, P.-A. Lindgard, *J. Magn. Magn. Mater.* **104**, 1577 (1992).
- [Hic69] T. J. Hicks, B. Rainford, J. S. Kouvel, G. C. Low, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 11 (1969).
- [Ian07] G. Iannone, D. Zola, A. Armenio, M. Polichetti, C. Attanasio, *Phys. Rev. B* **75**, 0764409 (2007).
- [Ill99] S. Illy, O. Tillement, F. Machizaud, J. M. Dubois, *Philos. Mag. A* **79**, 1021 (1999).
- [Ino69] S. Ino, *J. Phys. Jpn* **27**, 941 (1969).
- [Jam01] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1833 (2001).
- [Jam04] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, D. Mailly, *Phys. Rev. B* **69**, 024401 (2004).
- [Kau69] R. Kaul, E. D. Thompson, *J. Appl. Phys.* **40**, 1393 (1969).
- [Kha91] S. N. Khanna, S. Linderorth, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 742 (1991).
- [Kit97] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **56**, 13849 (1997).
- [Kob02] U. Kobler, *J. Phys. Cond. Mat.* **14**, 8861 (2002).

- [Koc05] S. A. Koch, G. Palasantzas, T. Vystavel, J. T. M. De Hosson, C. Binns, S. Louch, *Phys. Rev. B* **71**, 085410 (2005).
- [Kou70] J. S. Kouvel, J. B. Comly, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 11 (1970).
- [Kuz05] M. D. Kuz'min, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107204 (2005).
- [Lac08] L. M. Lacroix, Thèse de doctorat, *Université Paul Sabatier* (2008).
- [Lan01] D. S. Mainardi, P. B. Balbuena, *Langmuir* **17**, 2047 (2001).
- [Lee84] S. K. Lee, Y. D. Yao, C. Chiang, *Chin. J. Phys.* **22**, 4 (1984).
- [Lie69] L. Liebermann, D. R. Fredkin, *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969).
- [Lie70] L. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards, J. Mathon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 4 (1970).
- [Lin93] S. Linderoth, L. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P. V. Hendriksen, S. A. Sethi, *J. Magn. Magn. Mater.* **124**, 269 (1993).
- [Liu02] K. Liu, J. Nogues, C. Leighton, H. Masuda, K. Nishio, I. W. Roshchin, I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4434 (2002).
- [Lui02] F. Luis, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, et A. Vaurès, *Phys. Rev. B* **65**, 094409 (2002).
- [Mai93] A. Maiti, L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **48**, 13596 (1993).
- [Mar07] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small* **3**, 451 (2007).
- [Mei57] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 3 (1957).
- [Mey58] A. J. P. Meyer, C. Wolff, *C. R. Acad. Sci.* **246** (1958).
- [Mil07] A. Millan, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, V. Serin, *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, L5-L9 (2007).
- [Mor88] V. L. Moruzzi *et coll.*, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2211 (1988).
- [Mor03] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, F. La Rizza, *Eur. Phys. J. D* **24**, 287 (2003).
- [Mor07] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch, L. Notin, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 296 (2007).
- [Mor09] R. Morel, Habilitation à diriger des recherches, *Université Joseph Fourier* (2009).
- [Mot35] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* **571**, 47 (1935).
- [Moz68] B. Mozer, D. T. Keating, S. C. Moss, *Phys. Rev.* **175**, 3 (1968).
- [Nee54] L. Néel, *J. Phys. Radium* **12**, 255 (1954).
- [Nik99] A. M. N. Niklasson, B. Johansson, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **59**, 6373 (1999).
- [Ohl03] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey, J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017203 (2003).
- [Pai84] D. M. Paige, B. Szpunar, B. K. Tanner, *J. Magn. Magn. Mater.* **44**, 239 (1984).
- [Pau82] R. Pauthenet, *J. Appl. Phys.* **53**, 8187 (1982).

- [Per70] J. P. Perrier, B. Tissier, R. Tournier, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 7 (1970).
- [Por02] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, M. Broyer, *Phys. Rev. B* **65**, 165422 (2002).
- [Por06] C. Portemont, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (2006).
- [Res98] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **57**, 2925 (1998).
- [Rob69a] C. G. Robbins, H. Claus, P. A. Beck, *J. Appl. Phys.* **40**, 5 (1969).
- [Rob69b] C. G. Robbins, H. Claus, P. A. Bexk, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 24 (1969).
- [Rou00] J. L. Rousset, F. J. Cadete Santos Aires, B. R. Sekhar, P. Melinon, B. Prevel, M. Pellarin, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5430 (2000).
- [Sat80] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980).
- [Shi63] M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katsuki, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 6 (1963).
- [Sie90] H. R. Siekmann, C. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D* **20**, 417 (1990).
- [Sku03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, *Nature* **423** 850 (2003).
- [Smo17] M. V. Smoluchowski, *Phys. Z* **17**, 585 (1917).
- [Sou75] J. B. Sousa, M. R. Chaves, M. F. Pinheiro, R. S. Pinto, *J. Low Temp. Phys.* **18**, 125 (1975).
- [Sri67] T. M. Srinivasan, H. Claus, R. Viswanathan, P. A. Beck, D. I. Bardos, *Phase Stability in Metals and Alloys*, (1967).
- [Sun00] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
- [Suz94] T. Suzuki, D. Weller, C.-A. Chang, R. Savoy, T. Huang, B. A. Gurney, V. Speriosu, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2736 (1994).
- [Tia05] C. S. Tian *et coll.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137210 (2005).
- [Tho64] E. D. Thompson, E. P. Wohlfarth, A. C. Bryan, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 59 (1964).
- [Tou08a] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, P. Ohresser, E. Bonet, T. Epicier, V. Dupuis, *Phys. Rev. B* **77**, 144411 (2008).
- [Tou08b] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, P. Ohresser, A. Perez, et V. Dupuis, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* **84**, 166 (2008).
- [Wei05] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart *et coll.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 157204 (2005).
- [Wel95] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet, G. A. Held, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3752 (1995).
- [Wer97] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, F. Mailly, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- [Xia87] G. Xiao, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **61**, 8 (1987).

- [Xu03] Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang, D. J. Sellmyer, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 164 (2003).
[Xu08] X. Xu, S. Yin, R. Moro, W. A. de Heer, *Phys. Rev. B* **78**, 054430 (2008).
[Zha98] D. Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **58**, 21 (1998).
[Zum70] F. C. Zumsteg, R. D. Parks, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 10 (1970).

II

COUCHES MINCES DE CoO : STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNÉTISME

II 1 Généralités : ordre magnétique et ordre cristallin

Dans le système étudié, les agrégats ferromagnétiques (F) sont posés sur une couche mince anti-ferromagnétique (AF). Si de nombreuses études du couplage d'échange F/AF ont été menées depuis Meiklejohn et Bean [Mei57], ses mécanismes à l'échelle microscopique restent mal compris. Aucun modèle théorique existant ne permet d'interpréter l'ensemble des comportements magnétiques observés expérimentalement. Les difficultés rencontrées se situent principalement dans le peu de moyens de caractérisation capables de sonder localement la configuration des spins à l'interface.

D'un point de vue magnétique, les agrégats de cobalt de quelques nanomètres de diamètre sont monodomains, avec une anisotropie uniaxiale. Les mesures expérimentales du champ de retournement sur particules uniques ont permis de mettre en évidence que le comportement magnétique des particules peut être décrit par le modèle de Stoner-Wohlfarth [Sto48]. On peut donc a priori considérer l'agrégat comme un macrospin. La couche AF a quant à elle une aimantation nette nulle, chaque moment magnétique μ localisé sur un site atomique étant compensé par celui d'un proche voisin.

Dans le cadre de cette étude et dans le but de faciliter l'interprétation des résultats, nous avons choisi de nous placer dans le cas d'un AF parfaitement non compensé à l'interface. C'est dans cette configuration que les manifestations du couplage d'échange F/AF telles que le décalage d'échange sont les plus prononcées [Ohl03] [Ant99]. Cette contrainte se traduit par la nécessité d'obtenir une croissance 2D dans une direction particulière. Le choix de l'AF est non seulement guidé par les caractéristiques magnétiques influant sur le couplage F/AF, telles que sa température de Néel T_N et son anisotropie magnétique K_{AF} , mais aussi par des contraintes pratiques liées aux moyens de caractérisation, et notamment la mesure μ SQUID. Parmi ces contraintes expérimentales, notons qu'il est préférable qu'outre les agrégats, le reste du système soit composé d'isolants électriques afin de ne pas perturber la mesure

μ SQUID par des courants de fuite. Cela exclut les AF métalliques, tels que Cr, FeMn ou PtMn, ou alors il faut prévoir une étape de lithographie supplémentaire. De plus, T_N doit être facilement accessible expérimentalement, puisque le couplage d'échange s'active en refroidissant le système F/AF, sous champ, à travers T_N .

Cette partie est consacrée à la couche AF de CoO(111), de sa croissance à l'étude fine de sa structure cristalline par diffraction de rayons X *ex situ*. Le but est de mieux appréhender le comportement magnétique de l'AF lorsqu'il est intégré dans un système F/AF.

II 2 Structure magnétique

II 2.1) Antiferromagnétisme de type II

Les oxydes de métaux de transition CoO, MnO, FeO, NiO cristallisent dans une structure NaCl et adoptent un ordre antiferromagnétique de type II [Her78], caractérisé par le vecteur $\mathbf{k} = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$. Dans cette structure magnétique, seuls les plans cristallographiques (111) peuvent être parfaitement non compensés.

Le schéma de la figure II.1 représente la maille de CoO et son ordre magnétique. Dans la direction [111] reportée sur le schéma, on a une alternance de plans de cobalt et d'oxygène. Le moment magnétique est localisé sur les ions Co^{2+} , il est de $3.8 \mu_B$. Le couplage entre premiers voisins est ferromagnétique alors que le couplage entre seconds voisins est antiferromagnétique, par super-échange à travers les ions d'oxygène. Ceci donne lieu à une alternance de plans de spins parfaitement non compensés et antiparallèles.

II 2.2) Structure magnétique de CoO

La comparaison entre NiO et CoO illustre bien l'influence du magnétisme des deux éléments Ni et Co sur la structure cristalline de leur oxyde à l'état AF. Au dessus de la température de Néel, NiO ($T_N = 523 \text{ K}$ [Sas79]) et CoO ($T_N = 293 \text{ K}$ [Sil81]) ont une structure cubique et sont magnétiquement désordonnés. Les paramètres de maille de NiO ($4,176 \text{ \AA}$) et CoO ($4,263 \text{ \AA}$) ne diffèrent que de 2% à température ambiante.

Dans la phase AF du CoO, la principale déformation est tétragonale (contraction de 1,2% dans la direction [001] [Rot58]) tandis que dans NiO, elle est rhomboédrique (contraction dans la direction [111]).

Dans NiO, les spins sont contenus dans le plan (111) avec une anisotropie dans les directions de type $[11\bar{2}]$. En revanche, dans CoO, les spins des atomes de cobalt sortent du plan (111) et s'ordonnent selon une direction de type $[\bar{1}\bar{1}7]$ [Sch98], faisant un angle de $23,8^\circ$ par rapport au plan (111) et $11,4^\circ$ par rapport à la direction [100]. Cette orientation des spins résulte d'une concurrence entre le champ cristallin et l'interaction dipôle-dipôle.

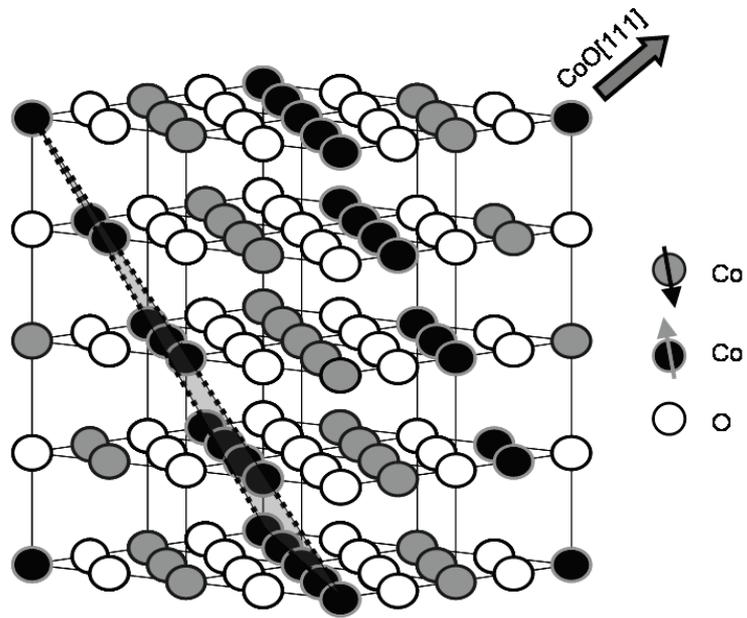


FIG. II.1 – Schéma de la structure cristalline et magnétique de CoO (AF de type II). Les pointillés délimitent un plan (111). Les points foncés sont les atomes Co. Le contraste gris/noir indique le sens dans lequel pointent les moments magnétiques atomiques.

Les quatre plans de la famille (111) du cube constituent les domaines magnétiques T (Twin). Lorsque l'ordre AF s'établit, un seul de ces quatre plans se trouve parfaitement non compensé. De même, l'orientation des spins dans ces plans (111) n'est pas isotrope. Leurs projections dans les plans (111) pointent préférentiellement dans les directions de type $[11\bar{2}]$. Ces trois directions constituent les domaines magnétiques S (Spin). Les domaines T et S sont illustrés sur la figure II.2.

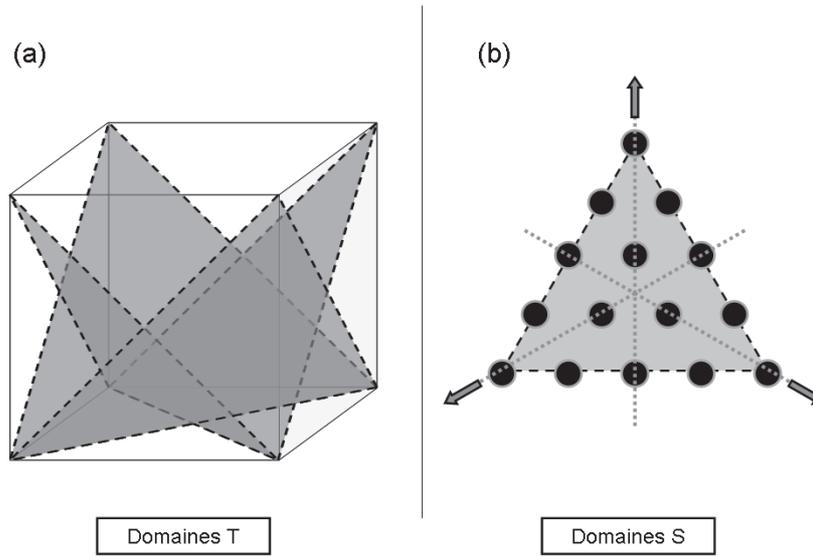


FIG. II.2 – Illustration des domaines S et T. Les AF de type II présentent quatre domaines T (a) dans le réseau cubique et trois domaines S (b) dans chacun des domaines T. Les flèches indiquent les trois orientations de spins, définissant les trois domaines S.

II 2.3) Anisotropie magnétique dans CoO

Dans un système F/AF, l'anisotropie unidirectionnelle induite par le couplage est d'autant plus forte que l'anisotropie magnétique du matériau AF est grande. On distingue deux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 dans la structure magnétique de l'AF. L'anisotropie liée à la constante K_1 traduit l'énergie pour passer d'un domaine T à un autre. Quant à l'anisotropie liée à la constante K_2 , elle concerne les directions préférentielles dans chaque domaine T (elle correspond à la formation des domaines S). Les valeurs d'anisotropie sont reportées dans le tableau II.1.

Le choix de CoO semble donc évident tant il combine une anisotropie magnétocristalline forte et une température de Néel faible. Ce dernier point est d'autant plus intéressant qu'il nous permet d'envisager l'étude de l'influence du rapport T_C / T_N dans le mécanisme de couplage, en utilisant la T_C d'alliages de Ni_xCu_{1-x} variant avec x entre 0 et 630 K.

Les effets de taille finie dans CoO sont significatifs en dessous d'une taille critique de 10 nm environ [Amb96] [Tan03]. Nous choisirons donc une épaisseur de CoO supérieure à 10 nm.

Anisotropie magnétique de NiO et CoO

Nature de l'AF	K_1 / [Ref]	K_2 / [Ref]
CoO	$2,7 \cdot 10^8$ [Kan57]	$\approx 2 \cdot 10^5$ [Moc00b]
NiO	$1,5 \cdot 10^6$ [Kon60] [Kap54]	$\approx 10^3$ [Yam66]

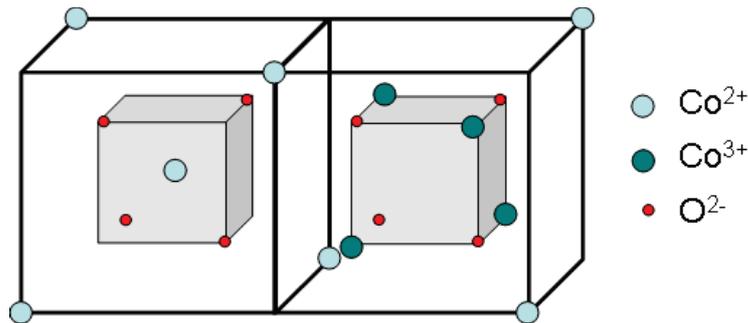
TAB. II.1 – Comparaison des constantes d'anisotropie de NiO et CoO

Toutes les mesures de diffraction de rayons X présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées à température ambiante, c'est à dire légèrement au-dessus de T_N de CoO massif. On peut *a priori* associer toute déformation de maille à la contrainte du substrat et exclure tout effet magnétoélastique à cette température. La connaissance des contraintes au-dessus de T_N est importante car il a été observé que la configuration des spins à l'état AF dans CoO est sensible aux contraintes présentes lors de la mise en ordre magnétique [Csi05].

II 2.4) Spinnelle Co_3O_4

La croissance de CoO s'accompagne souvent de la formation d'un autre oxyde de composition définie, le Co_3O_4 [Wan08]. Cet oxyde cristallise dans une structure de spinnelle normale, schématisée sur la figure II.3 [Rot64]. Notons qu'au-dessus de 1100°C , seule CoO est stable [Now07]. On peut donc s'affranchir de la présence de Co_3O_4 en effectuant un recuit *in situ* des couches $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ au dessus de cette température. Néanmoins, le traitement thermique tend à augmenter la rugosité des couches et ainsi détériorer l'interface F/AF. Il est donc à éviter dans notre cas.

Du point de vue magnétique, la spinnelle adopte un ordre AF avec une température de Néel de 40 K [Gan93]. L'interaction d'échange antiferromagnétique dans Co_3O_4 lie les ions Co^{2+} occupant les sites tétraédriques d'un réseau fcc d'oxygène, et portant un moment magnétique de $3,25 \mu_B$. Les ions Co^{3+} des sites octaédriques ne portent pas de moment magnétique.

FIG. II.3 – Schéma de la structure spinnelle normale de Co_3O_4 .

II 3 Croissance de films minces de CoO (111)

La direction de croissance [111] de CoO peut être obtenue en épitaxie sur différents substrats : MgO (111), saphir $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) [Gok01], $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}$ 0) [Now07], ou encore Si (001) (avec un buffer de Cu) [Amb98]. Nous présentons ici deux de ces options, la croissance en épitaxie sur substrats Si (001) et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001).

II 3.1) CoO (111) sur Si (001)

La croissance de couches de CoO (111) sur substrat silicium nécessite une couche tampon de cuivre. Notons que cette option est compatible avec les mesures μSQUID à condition qu'on soit capable de graver les motifs jusqu'au substrat. Avant chaque dépôt, la couche d'oxyde natif de SiO_2 est retirée en plongeant le substrat dans un bain d'acide fluorhydrique. La croissance est faite par pulvérisation cathodique d'une cible de cuivre. Nous avons reproduit le même empilement que Ambrose *et coll.* [Amb98] avec une épaisseur de Cu de 30 nm.

a Influence de la température et de la vitesse de dépôt sur la structure cristalline de la couche de Cu

Déposée à température ambiante, la couche Cu présente une direction de croissance [001] tandis qu'à 200°C, elle est nanocristalline et désordonnée comme le montrent les résultats de diffraction de rayons X présentés sur la figure II.4.

Le critère que nous avons utilisé pour rendre compte de l'influence des paramètres de dépôt est la taille moyenne des cristallites dans la direction [001] (direction de croissance). Cette longueur de cohérence verticale D_z peut-être évaluée à partir des scans $\theta - 2\theta$ autour du pic Cu (002) par la formule de Scherrer :

$$D_z = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos(\theta)} \quad (\text{II.1})$$

où K est un facteur de forme (il varie entre 0,9 et 1,05 selon la forme des cristallites qui diffractent), λ la longueur d'onde (1.78901 Å), et $\Delta(2\theta)$ la largeur du pic à mi-hauteur.

L'augmentation de la taille des cristallites dans la couche tampon de cuivre par traitement thermique (recuit à 200°C jusqu'à 5h) n'est pas significative, comme le montrent les scans en 2θ et en ω du pic Cu (002) mesurés avant et après recuit, contenus dans la figure II.5. On peut cependant noter une légère augmentation de la taille après le recuit, la valeur de D_z passe de 11,3 à 12,1 nm (l'incertitude est de l'ordre de 0,2 nm). La même remarque peut être faite concernant l'influence de la vitesse de dépôt à température ambiante.

En réduisant la vitesse de dépôt de 3,0 Å/s à 0,9 Å/s, on augmente la taille des cristallites de 0,4 nm, D_z passant de 10,9 à 11,3 nm. La tendance observée hors plan se retrouve dans l'évolution des rocking curves, sensibles aux effets de tailles finies dans le plan de la couche et à la mosaïcité. La longueur de

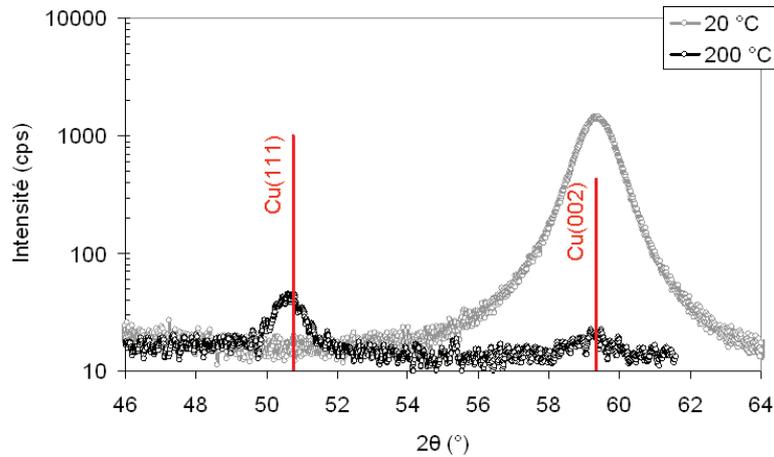


FIG. II.4 – Influence de la température de substrat sur la croissance de la couche de cuivre. Comparaison des spectres obtenus en $\theta - 2\theta$. Les positions et intensités relatives des réflexions Cu (111) et Cu (002), attendues pour un échantillon polycristallin parfaitement désordonné sont symbolisées par des traits pleins verticaux.

cohérence verticale, de l'ordre de 10 nm, signifie que lorsqu'on sonde la couche de Cu (d'épaisseur 30 nm) dans sa direction de croissance, on traverse en moyenne trois cristallites.

L'influence des paramètres que sont la vitesse de dépôt et le traitement thermique est confirmée par les observations AFM, illustrées sur les figures II.6 et II.7. En effet, on remarque sur la figure II.6 que l'état de surface est le même entre une couche déposée à une vitesse de 0,9 Å/s et 3,0 Å/s, tant en terme de rugosité que de la taille des cristallites dans le plan de la couche. Notons en outre que la taille des cristallites évaluée à partir du contraste topographique des images AFM est de l'ordre de 10 nm, soit celle calculée selon la normale à la surface à partir des mesures de diffraction de rayons X. La figure II.7 montre une influence légèrement différente du recuit sur l'état de surface. On observe que la rugosité augmente quand la couche est recuite. Un traitement thermique à 200°C pendant 2h conduit à une augmentation de la taille des cristallites. Pour ce qui est du recuit plus long (5h), la rugosité augmente légèrement et il semble que la taille des cristallites dans le plan augmente mais que cela conduit à rendre la couche plus poreuse.

b Direction de croissance [001] de la couche de Cu

Le spectre de diffraction de rayons X de la figure II.4, mesuré en symétrie $\theta - 2\theta$ montre qu'à température ambiante, nous orientons la croissance de la couche tampon de Cu dans la direction [001]. Pour mettre en évidence l'orientation des cristallites dans les autres directions de l'espace (dans le plan de la couche), il suffit d'étudier une réflexion du Cu qui se trouve dans une direction différente de la direction de croissance. La géométrie des moyens de mesures n'autorise l'étude que de certaines d'entre elles.

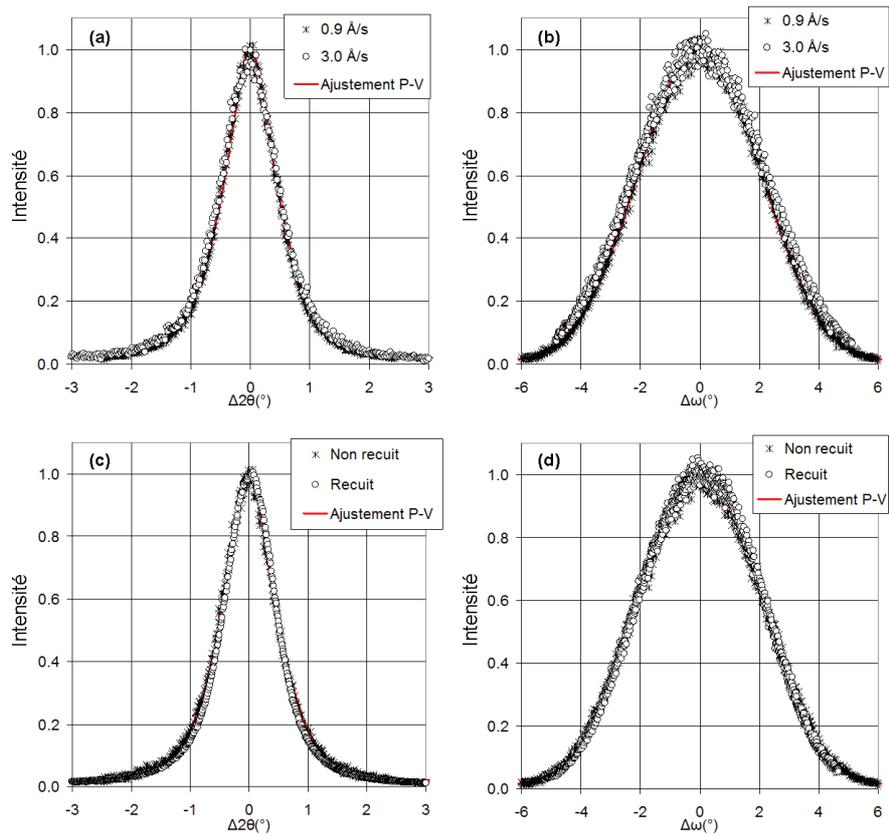


FIG. II.5 – Influence de la vitesse de dépôt (a), (b) et du recuit (c), (d) sur la structure de la couche de cuivre, à partir des scans en $\theta - 2\theta$ (a), (c) et en ω (b), (d) autour de Cu (002). Les courbes sont ajustées avec une fonction Pseudo-Voigt 'P-V'.

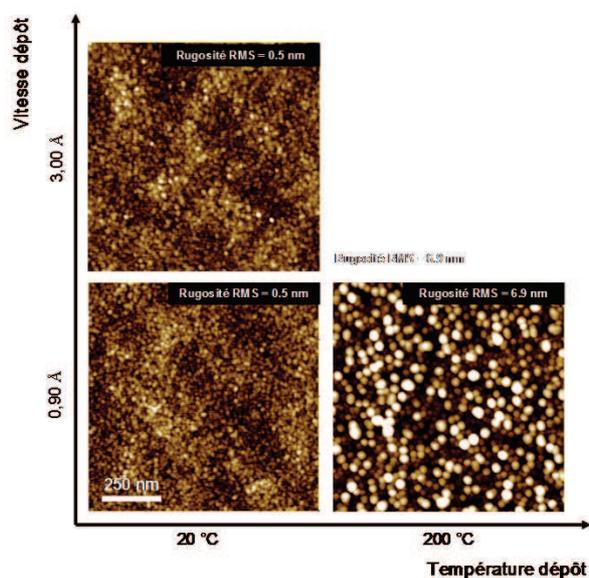


FIG. II.6 – Influence de la température et de la vitesse de dépôt sur l'état de surface de la couche tampon de cuivre.

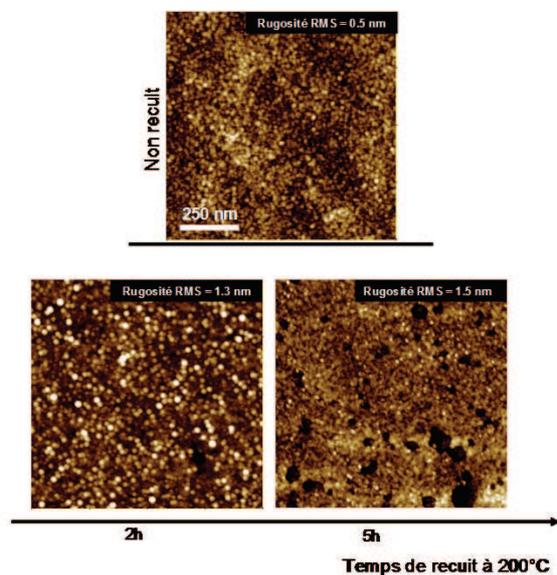


FIG. II.7 – Influence d'un recuit sur l'état de surface de la couche tampon de cuivre.

Intéressons-nous ici à la réflexion Cu (113). Le vecteur associé à cette raie dans l'espace réciproque étant une combinaison linéaire des trois vecteurs caractéristiques du substrat. Un scan de la tache de diffraction Cu (113) dans la direction de transfert [113] (scan $\omega - 2\theta$) et un scan azimutal (scan en ϕ) du même pic permet d'une part de confirmer la direction de croissance Cu [001] et d'autre part d'évaluer le domaine angulaire de twist dans le plan de la couche. La forme de la réflexion Cu (113) est présentée sur la figure II.8.

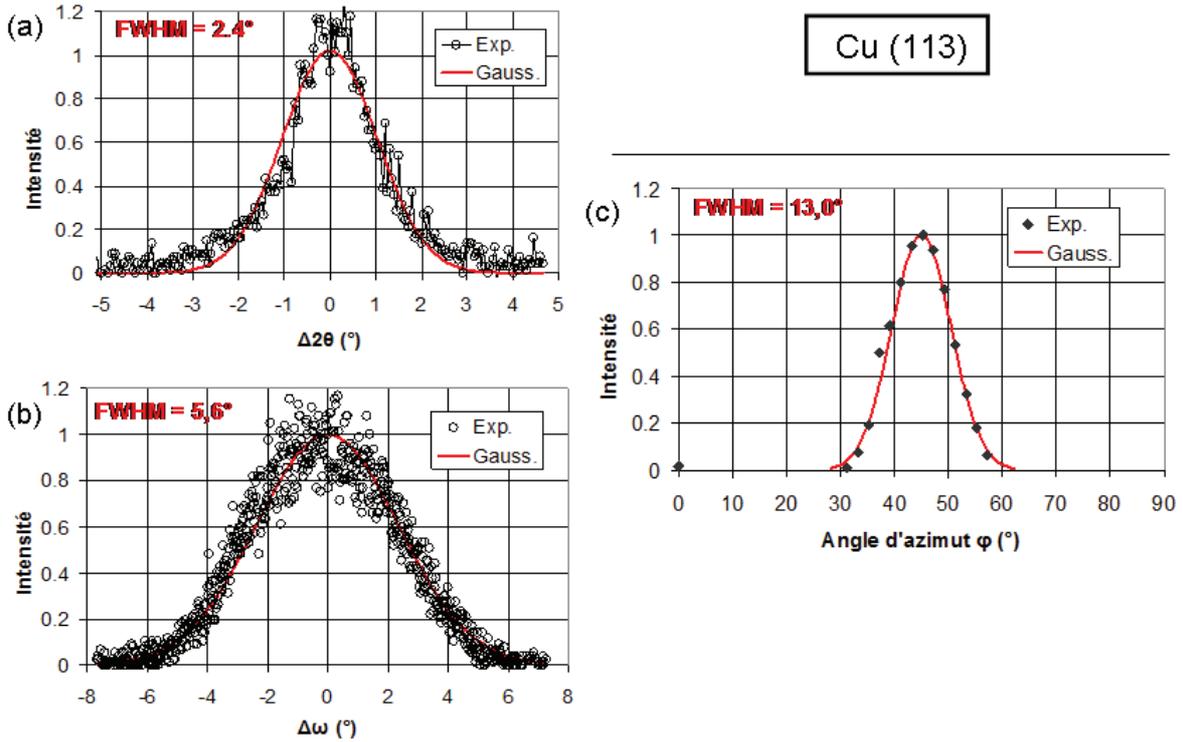


FIG. II.8 – Scan en $\theta - 2\theta$ (a), rocking curve (b) et scan en azimut (c) autour de la réflexion (113) d'une couche de Cu de 30 nm, déposée à température ambiante.

c Direction de croissance [111] de la couche de CoO

Sur substrat de Cu (001), le CoO croît préférentiellement dans la direction [111] [Amb98]. L'intensité relative du pic de CoO (111) sur le scan $\theta - 2\theta$ indique une orientation préférentielle, si on la compare à celle calculée à partir du facteur de structure et correspondant à un système de poudre (cristallites parfaitement désordonnées). En effet, dans ce cas, la raie CoO (002) est plus intense que la raie CoO (111). Toutefois, la faible intensité de la réflexion CoO (111), ajoutée à la largeur de la rocking curve (FWHM 8°) relativement grande ainsi que l'incapacité à mesurer des réflexions asymétriques nous font plutôt penser à une couche (111) faiblement texturée.

Ces mesures de diffraction confirment la direction de croissance [001] pour la couche tampon de Cu. Elles indiquent en outre que la couche de CoO est texturée. Cette texture (111) n'est pas suffisante pour l'étude du couplage que nous souhaitons menée. Rappelons que trois critères sont particulièrement importants :

1. une surface (111),
2. une faible rugosité à l'interface F/AF,
3. une longueur de cohérence dans le plan de la couche suffisamment grande devant la taille des agrégats.

Les couches de CoO, déposées sur substrats Si ne présentant pas les caractéristiques cristallines requises, nous avons essayé une croissance sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001).

II 3.2) CoO (111) sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) et méthodes de croissance

a Discussion sur les paramètres de maille

Distances inter-atomiques dans CoO (111) [Sas79] et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Matériau	[100] (Å)	[11 $\bar{2}$] (Å)	[1 $\bar{1}$ 0] (Å)
CoO	4,2630	5,2211	3,0144
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (réseau Al)	4,7617	4,7617	8,2475

TAB. II.2 – Paramètres de maille et distances inter-atomiques caractéristiques des plans CoO (111) et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001).

La surface $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) présente un réseau hexagonal avec un motif élémentaire constitué de deux atomes d'aluminium et trois atomes d'oxygène et formant un ensemble de deux tétraèdres. Cette surface de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ est représentée sur la figure II.9(a). Dans la direction $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [0001], on a un empilement de plans d'aluminium et d'oxygène avec une période {Al – O – Al} comme indiqué sur la figure II.9(c) [Cha68].

En réalité les atomes d'oxygènes sont regroupés autour des atomes d'aluminium et ils ne forment pas exactement un réseau hexagonal. Néanmoins, la reconstruction de surface peut mener à cette configuration, avec la périodicité des atomes d'aluminium, telle qu'elle est représentée sur la figure II.9(b).

Concernant la croissance de CoO (111) sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001), elle se fait par l'intermédiaire d'un plan commun d'atomes d'oxygène. En considérant la périodicité des atomes d'aluminium et celle des atomes d'oxygène (ou cobalt) dans CoO (tableau II.2), on trouve un désaccord de paramètre de maille d'environ 9%.

La croissance de Co_3O_4 sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ se fait de la même manière, le réseau *fcc* d'atomes d'oxygène dans les deux oxydes de cobalt étant sensiblement de même périodicité. En outre, le réseau d'oxygène dans Co_3O_4 a un paramètre de maille légèrement inférieur, ce qui mène à un désaccord de paramètre de maille d'environ 4%, plus faible que pour le CoO.

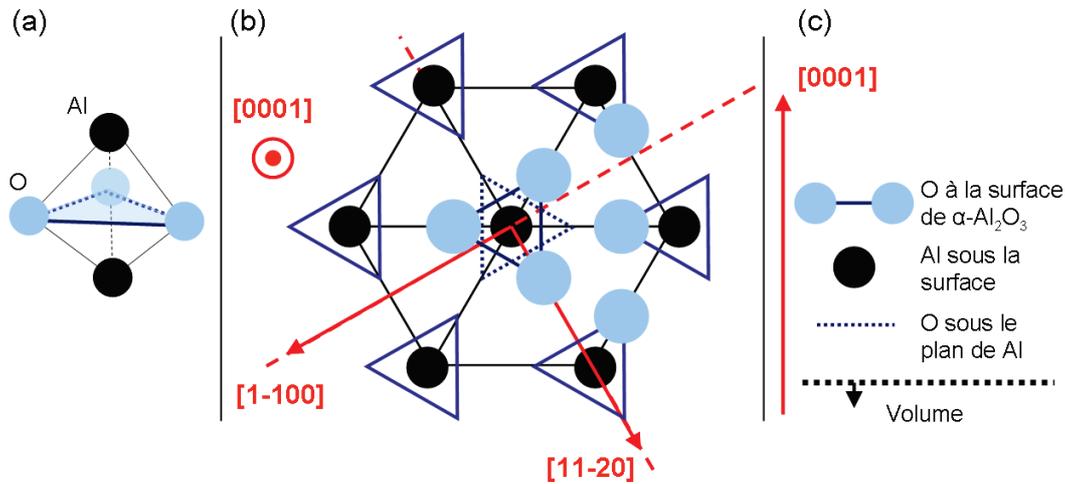


FIG. II.9 – (a) Motif élémentaire dans le $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. (b) Surface $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). Les ronds clairs indiquent la position des atomes d'oxygène à la surface de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). Seules quelques positions sont repérées par des ronds et le reste du réseau d'atomes d'oxygène est représenté par des triangles en trait plein. (c) Trois derniers plans atomiques en surface de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001).

Pour la croissance de CoO sur saphir(0001), nous avons expérimenté deux procédés de pulvérisation cathodique :

- par décharge RF sur une cible stœchiométrique de CoO sous atmosphère Ar,
- par décharge DC sur une cible de Co sous atmosphère mixte Ar/O₂.

b Résultats en pulvérisation RF

L'influence de la température du substrat et celle de l'épaisseur déposée ont été étudiées à partir des spectres de rayons X. L'état de surface a quant à lui été vérifié à l'AFM.

Effet de la température sur la croissance Les spectres de diffraction de RX sur une couche d'oxyde de cobalt de 30 nm, déposée à 100°C ne présentent aucun pic de structure. Déposé à 100°C, CoO est donc amorphe. À une température supérieure à 400°C et jusqu'à 600°C, CoO croît préférentiellement dans la direction [111]. On observe en outre la présence d'une autre phase cristalline, le Co₃O₄. La coexistence de ces deux phases est systématique, même si leurs proportions varient avec l'épaisseur et la température de dépôt. Dans la suite de ce paragraphe, nous comparons deux échantillons, avec une épaisseur de Co_xO_{1-x} de 60 nm, et qui ne diffèrent que par la température du substrat lors du dépôt.

Les réflexions obtenues en symétrie $\theta - 2\theta$ sont présentées sur la figure II.10. Les échantillons sont comparables en termes de volume diffractant. Si les intensités des pics de Co₃O₄ sont sensiblement les

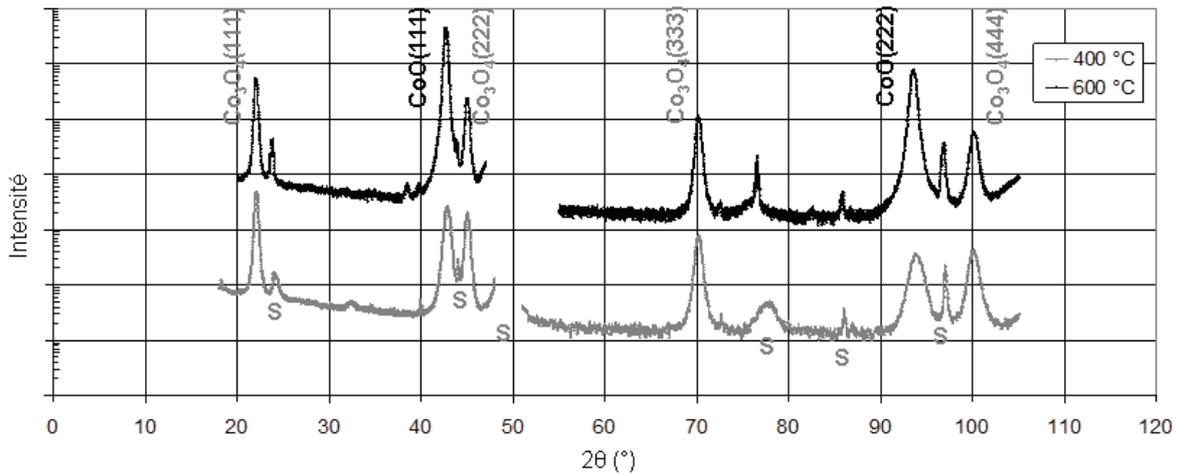


FIG. II.10 – Scans en symétrie $\theta - 2\theta$ sur deux couches de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ de 60 nm d'épaisseur, déposée à 400°C et 600°C. Les pics indexés par la lettre 'S' correspondent à des réflexions du substrat saphir.

mêmes, celles des pics de CoO augmentent de manière significative avec la température. On favorise donc la direction de croissance (111) de CoO lorsqu'on augmente la température.

Les réflexions CoO(111) et Co_3O_4 (222) sont proches en $\theta - 2\theta$, ce qui implique des valeurs de $\sin(\theta)$ proches, et autorise la comparaison des largeurs de pics. Pour connaître l'origine de cette différence d'intensité et déterminer le rôle de la température sur la structure, nous avons comparé les largeurs des taches de diffraction pour chacun des composés, en ω et en 2θ . En première approximation, la largeur en ω traduit la mosaïcité et la longueur de cohérence dans le plan de la couche tandis que la largeur en 2θ rend compte de la longueur de cohérence dans la direction de croissance. Ces résultats sont présentés sur la figure II.11. On remarque que pour les deux composés, la température élevée favorise la cristallinité (augmentation des longueurs de cohérence dans les deux directions sondées) et que cette variation est plus marquée pour CoO.

La comparaison des images AFM contenues sur la figure II.12 met en évidence une augmentation significative de la taille moyenne des cristallites dans le plan, notée \bar{D}_X , avec la température ($\bar{D}_X \approx 60$ nm pour 400°C et $\bar{D}_X \approx 90$ nm pour 600°C), ce qui est cohérent avec les mesures de diffraction de RX, en particulier l'évolution de la largeur des rocking curves des deux composés. Il ressort également que les cristallites ont des formes pyramidales, caractéristiques d'une croissance (111), et s'orientent préférentiellement sur le substrat.

Si deux phases cristallines apparaissent dans les spectres de diffraction, on peut se demander comment elles s'ordonnent l'une par rapport à l'autre. Ces deux composés peuvent apparaître sous la forme de deux couches superposées, par une suroxydation de la couche CoO en surface [Moc00a], ou à l'interface avec le saphir. Notons que Co_3O_4 est la forme d'oxyde de cobalt la plus énergétiquement stable à température ambiante [Pet08]. On peut aussi supposer la coexistence de deux phases cristallines différentes sur toute l'épaisseur de la couche. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'ordre de l'em-

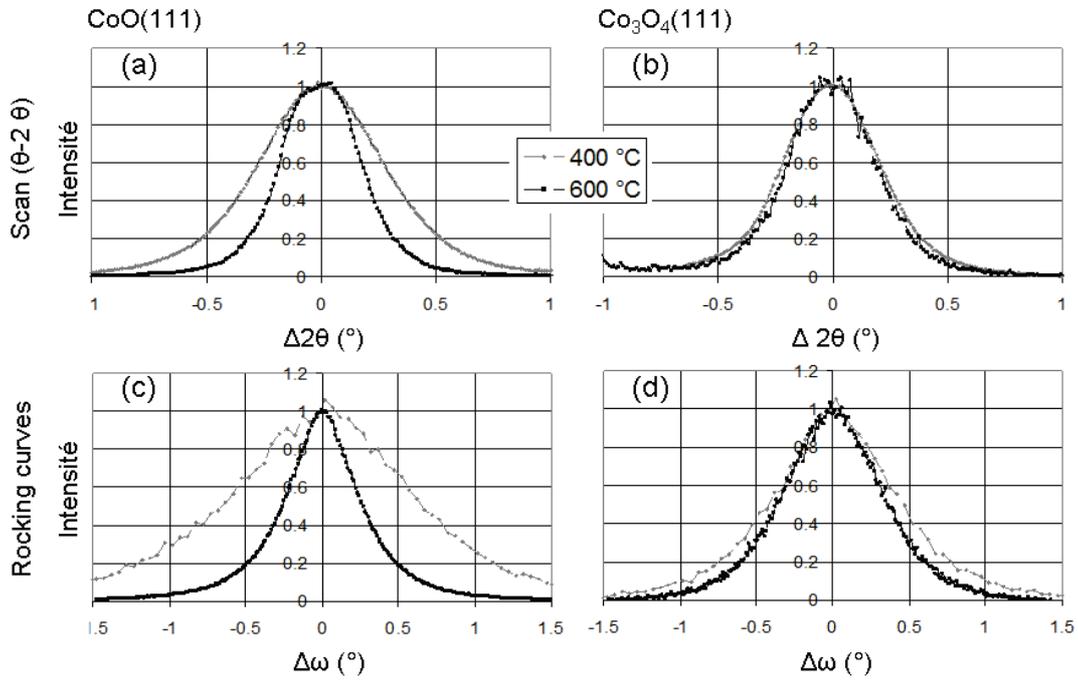


FIG. II.11 – Comparaison des largeurs des taches de diffraction mesurées en symétrie $\theta - 2\theta$ (a), (b), ainsi qu'en ω (c), (d) pour les deux composés, en fonction de la température de dépôt.

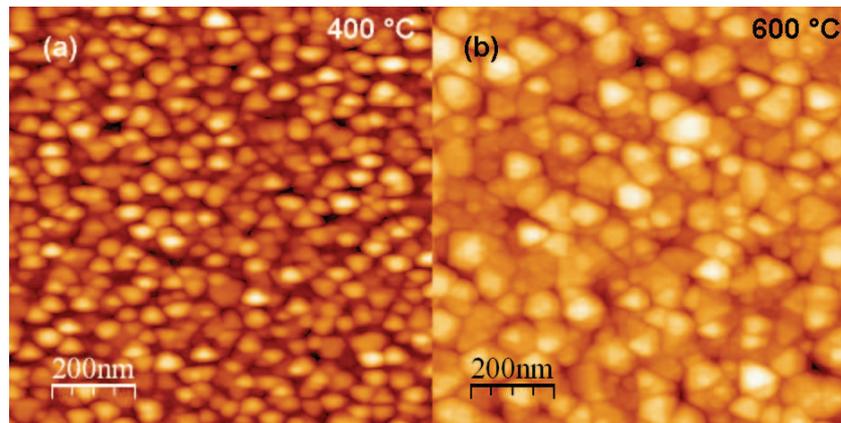


FIG. II.12 – Observation AFM de l'état de surface de deux couches de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ de 60 nm, déposées à des températures différentes : (a) 400°C et (b) 600°C.

pilement des deux composés dans l'hypothèse de deux couches superposées. La différence de densité électronique entre Co_3O_4 et CoO est trop faible pour le déterminer à partir des courbes de réflectivité.

Structure de la couche de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ par des mesures magnétiques : Des mesures magnétiques ont été menées simultanément à une étude en diffraction de rayons X afin de mieux appréhender la structure de nos couches. D'une manière générale, il est observé que les manifestations du couplage d'échange F/AF disparaissent à une température proche de la transition de Néel dans l'AF. Ici, les deux AF présentent des températures de mise en ordre très différentes ($T_N(\text{Co}_3\text{O}_4) \approx 40 \text{ K}$ et $T_N(\text{CoO}) \approx 293 \text{ K}$ [Sil81]). On peut donc s'attendre à ce que les températures caractéristiques du couplage d'échange F/AF diffèrent suffisamment pour identifier quel oxyde est en surface (dans l'hypothèse de deux couches superposées).

Nous avons donc recouvert une couche de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ de 30 nm, déposée à 400°C , d'une couche continue de cobalt de 3 nm, ferromagnétique. Nous nous sommes intéressés à la dépendance en température des effets de l'interaction d'échange à l'interface F/AF. Toutes les mesures magnétiques qui suivent ont été réalisées sur le même échantillon. Une des manifestations du couplage F/AF les plus généralement observées est le décalage du cycle d'aimantation, appelé communément 'exchange bias' [Mei57]. Cela se traduit par des champs coercitifs différents, selon qu'on ait saturé l'échantillon en champ positif ou négatif. Il en est de même des valeurs d'aimantation rémanente, après saturation dans des sens opposés, excepté dans le cas particulier d'une couche magnétique à anisotropie uniaxiale (rémanence de 100% dans la direction facile). Nous avons suivi l'évolution des aimantations rémanentes 'rem+' et 'rem-', illustrées sur la figure II.13 en fonction de la température, le couplage d'échange F/AF ayant été préalablement activé. Pour ce faire, nous avons suivi le protocole suivant :

- l'échantillon est refroidi sous un champ positif de 30 kOe, de la température ambiante jusqu'à la température minimale de mesure,
- on enlève alors le champ et on mesure 'rem+',
- l'échantillon est ensuite saturé dans le sens opposé (champ négatif) et à nouveau, on enlève le champ pour mesurer 'rem-',
- on augmente la température de mesure après avoir saturé l'échantillon sous champ positif de 30 kOe.

Les résultats sont présentés sur la figure II.14. Il est admis que la température de Néel constitue en général une limite supérieure de la température à laquelle disparaît le couplage d'échange. On remarque que le couplage persiste jusqu'à 230 K, ce qui signifie que la couche de cobalt est couplée à du CoO . En effet, cette température de transition est bien supérieure à $T_N(\text{Co}_3\text{O}_4) \approx 40 \text{ K}$. Le peu de points de mesures en dessous de $T_N(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ne permet pas d'observer une éventuelle singularité dans les courbes de rémanence. Si cette mesure nous indique que CoO participe au couplage, elle n'exclut pas une contribution de Co_3O_4 .

Les courbes d'aimantation ont été mesurées au SQUID. On remarque que l'aimantation de la couche de Co correspond à celle du matériau massif (1400 emu/cm^3). Cela indique que si des moments magnétiques ne sont pas compensés dans la couche de CoO , leur contribution à l'aimantation est négligeable. Pour une épaisseur de couche de 30 nm, il semble raisonnable que la contribution des atomes de Co en

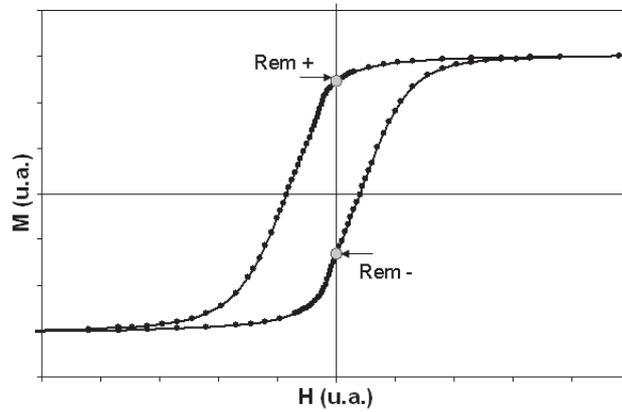


FIG. II.13 – Cycle d'aimantation d'un système F/AF avec décalage d'échange. Les points 'rem+' et 'rem-' correspondent aux valeurs d'aimantation à champ nul.

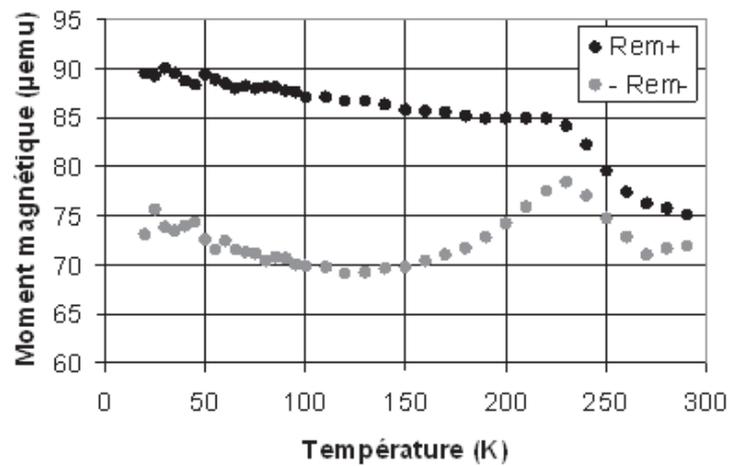


FIG. II.14 – Dépendance en température des rémanences positive et négative mesurée au SQUID.

surface soit négligeable. La présence de moments magnétiques non compensés dans le volume indiquerait plutôt une couche de mauvaise qualité, poreuse ou désordonnée chimiquement.

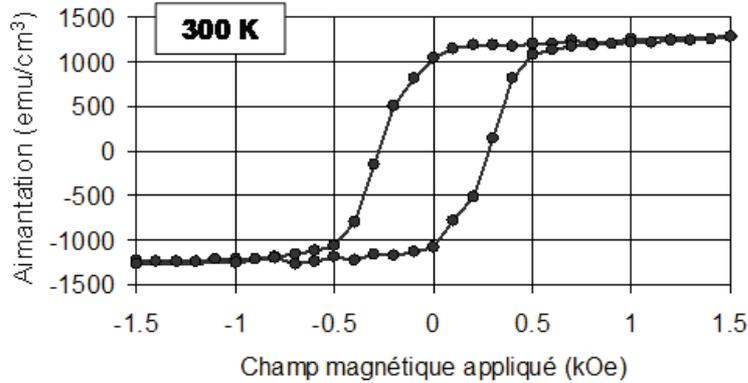


FIG. II.15 – Cycle d'aimantation d'une couche de Co de 3 nm, déposée sur une couche de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$. La mesure est faite à 300 K, c'est à dire au dessus des températures de Néel du CoO et du Co_3O_4 .

À 300 K, le cycle est centré, comme le montre la figure II.15. Le cycle mesuré à 80 K, contenu dans la figure II.16, après refroidissement sous un champ magnétique de +30 kOe de 300 K à 80 K, est décalé dans le sens des champs négatifs. Etant au-dessus de la température de mise en ordre magnétique du Co_3O_4 , on peut attribuer ce décalage à la seule contribution du CoO. On remarque en outre qu'à cette température, le renversement d'aimantation de la couche de Co s'effectue en deux temps. En considérant la valeur de l'aimantation à saturation, on peut attribuer cela à l'inhomogénéité du couplage d'échange à l'interface.

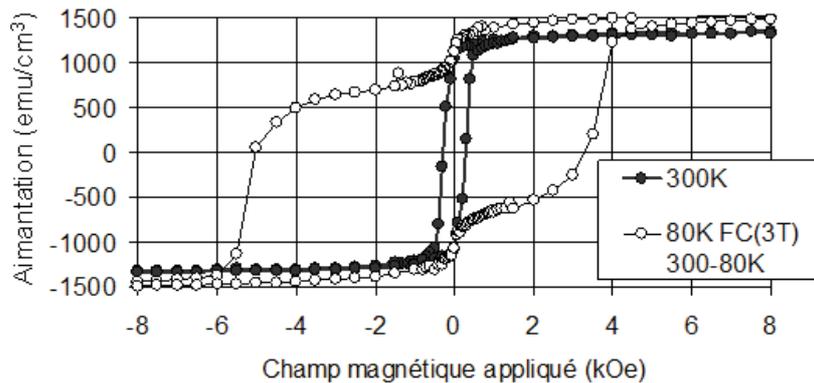


FIG. II.16 – Cycle d'aimantation mesuré à 80 K, température à laquelle seul le couplage entre le Co et le CoO est activé.

Si Co recouvre une couche mixte de CoO et Co_3O_4 , deux types d'interfaces coexistent à 80 K,

II. COUCHES MINCES DE COO : STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNÉTISME

respectivement F/AF et F/P ('P' pour paramagnétique). On s'attend à observer deux comportements magnétiques distincts, correspondant à l'existence ou non d'un couplage d'échange à l'interface.

À 6 K, on a une interface uniquement de type F/AF, mais deux interactions d'énergies différentes. Le champ d'échange est de 2 kOe en refroidissant sous 30 kOe à partir de la température ambiante, comme le montre le cycle d'aimantation de la figure II.17.

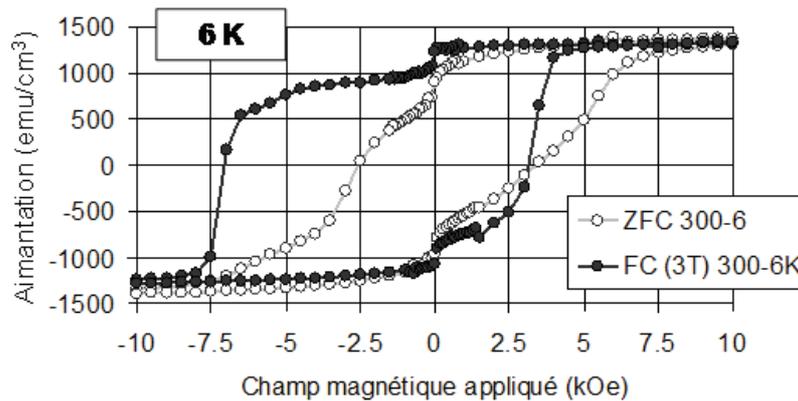


FIG. II.17 – Comparaison des cycles d'aimantation à 6 K obtenus après refroidissement sans champ (ZFC) et sous 30 kOe (FC).

Le système est ensuite désaimanté à 300 K par une succession de cycles mineurs, refroidi sans appliquer de champ jusqu'à 80 K et refroidi sous +30 kOe de 80 K à 6 K. On compare le cycle mesuré à celui obtenu après un refroidissement sous 30 kOe à partir de la température ambiante sur la figure II.18. On note une différence de champ de retournement. Cette dernière mesure indique que Co_3O_4 participe au couplage F/AF.

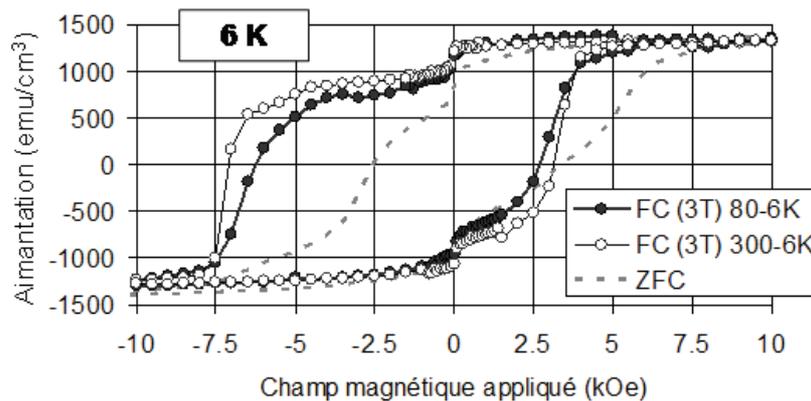


FIG. II.18 – Comparaison des cycles d'aimantation à 6 K, obtenus en activant le couplage à 300 K et 80 K.

Les mesures magnétiques montrent que les deux AF participent au couplage d'échange avec la couche ferromagnétique déposée au-dessus. D'après le cycle à 80 K et dans l'hypothèse formulée précédemment, on peut évaluer la proportion des deux AF à l'interface, à partir du rapport des aimantations couplées de part et d'autre de la température de Néel de Co_3O_4 (80 K et 6 K). Le rapport des concentration $[\text{CoO}]/[\text{Co}_3\text{O}_4]$ à l'interface ainsi calculé serait d'environ 4. On remarque enfin que la courbe d'aimantation, mesurée à 6 K, après un refroidissement sous champ ne commençant qu'à 80 K, est décalée. Ce décalage peut être attribué à une activation du couplage F/AF du fait d'une aimantation rémanente dans la couche de Co, ou d'une activation partielle du couplage du fait d'une anisotropie AF suffisamment faible à 80 K.

Structure de la couche de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ par des mesures de diffraction de rayons X : Les mesures magnétiques indiquent que les deux phases participent au couplage. Nous avons essayé de vérifier ce résultat à partir de mesures de diffraction de rayons X.

Si une des deux phases se forme systématiquement dans les premiers stades de croissance, on pourrait s'attendre à ce que l'intensité relative des pics de diffraction entre les deux phases évolue de manière monotone avec l'épaisseur de couche effective déposée. En effet, l'intensité des pics de la couche formée à l'interface avec le saphir augmenterait avec l'épaisseur pour ensuite saturer tandis que l'intensité des pics de la phase qui surnage augmenterait de façon continue.

L'évolution du rapport d'intensité $I(\text{CoO}(111))/I(\text{Co}_3\text{O}_4(222))$, présentée sur la figure II.19 est plus compliquée, passant par un maximum autour de 20 nm. Plusieurs dépôts ont donné des résultats équivalents. Cette épaisseur correspond aussi à un minimum dans l'évolution de la largeur à mi-hauteur des rocking curves pour les deux composés, traduisant une moindre mosaïcité ou un maximum de longueur d'ordre cristalin dans le plan de la couche.

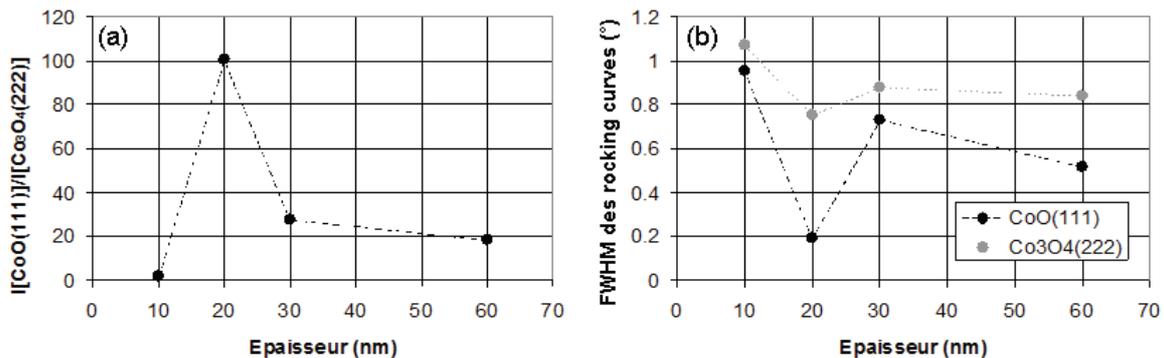


FIG. II.19 – Mesures de diffraction de RX sur les couches d'oxyde de cobalt déposées à 600°C . Evolution de (a) l'intensité relative des réflexions $\text{CoO}(111)$ et $\text{Co}_3\text{O}_4(222)$ et (b) la largeur à mi-hauteur des rocking curves en fonction de l'épaisseur de couche.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la largeur à mi-hauteur des pics mesurés en configuration $\theta - 2\theta$ permet de connaître la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire à la

couche. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de cette taille caractéristique, pour les deux composés, en fonction de l'épaisseur et de la température de dépôt. Les résultats sont présentés sur la figure II.20. Pour une température de dépôt de 600°C, la large gamme d'épaisseur étudiée nous permet de distinguer deux régimes. Dans les premiers stades de croissance, les deux phases cristallines ne se superposent pas et on ne sonde en moyenne qu'un seul cristallite sur l'épaisseur de la couche, que ce soit pour Co_3O_4 ou CoO . Au-dessus de 25 nm, on atteint une saturation de la taille moyenne des cristallites des deux composés. Au vu des résultats de diffraction de RX, l'hypothèse de deux couches superposées est donc exclue.

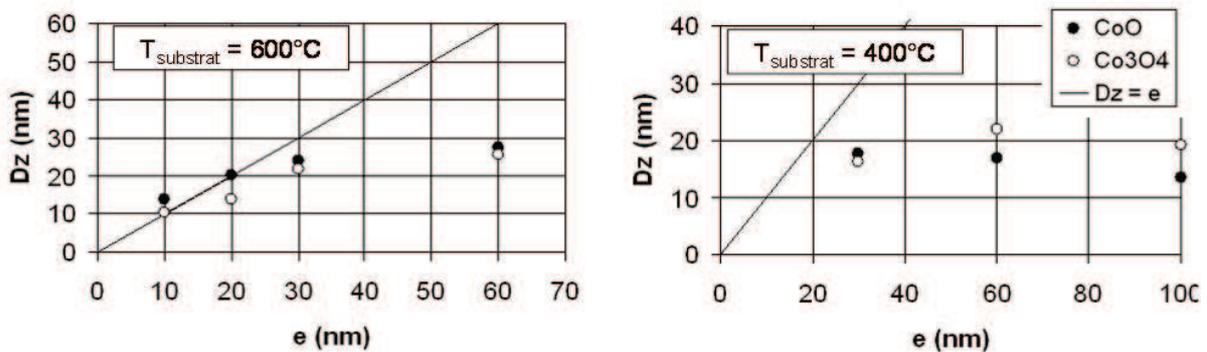


FIG. II.20 – Evolution des tailles de cristallites moyennes Dz selon la normale au plan de la couche, pour différentes épaisseur et température de substrat. Les épaisseurs en abscisses, notées e , correspondent aux valeurs déduites des mesures in situ à la balance à quartz. La ligne droite correspond au cas où la taille en z des cristallites est égale à l'épaisseur de la couche.

Bilan des résultats obtenus en pulvérisation RF : Quelles que soient les conditions de croissance que nous avons utilisées, la pulvérisation RF d'une cible de CoO mène à la coexistence de deux composés AF : Co_3O_4 et CoO . Par l'étude des propriétés structurales d'une couche d'oxyde et du magnétisme d'un film de cobalt déposé à sa surface, nous avons pu écarter l'hypothèse d'un empilement de deux couches. La présence de Co_3O_4 est gênante pour l'étude du couplage d'échange que nous souhaitons mener. Afin de mieux contrôler la stœchiométrie de nos couches en diminuant la teneur en O_2 , nous avons opté pour une méthode de pulvérisation cathodique réactive.

c Résultats en pulvérisation réactive

Appliquée à la croissance de CoO , cette technique consiste à créer une décharge continue sur une cible de cobalt dans un mélange Ar/O_2 [Hec77]. En pulvérisation réactive, la structure chimique de la couche déposée résulte de trois mécanismes d'interaction concurrents :

- Les composés sont formés à la surface de la cible et éjectés sous l'effet des ions Ar^+ . Par diffusion, une partie d'entre eux atteignent l'échantillon,

- Les composés se forment au cœur du plasma réactif. Suit le même mécanisme de diffusion que précédemment.
- La réaction se produit à la surface de l'échantillon, les adatoms de cobalt réagissent avec l'oxygène.

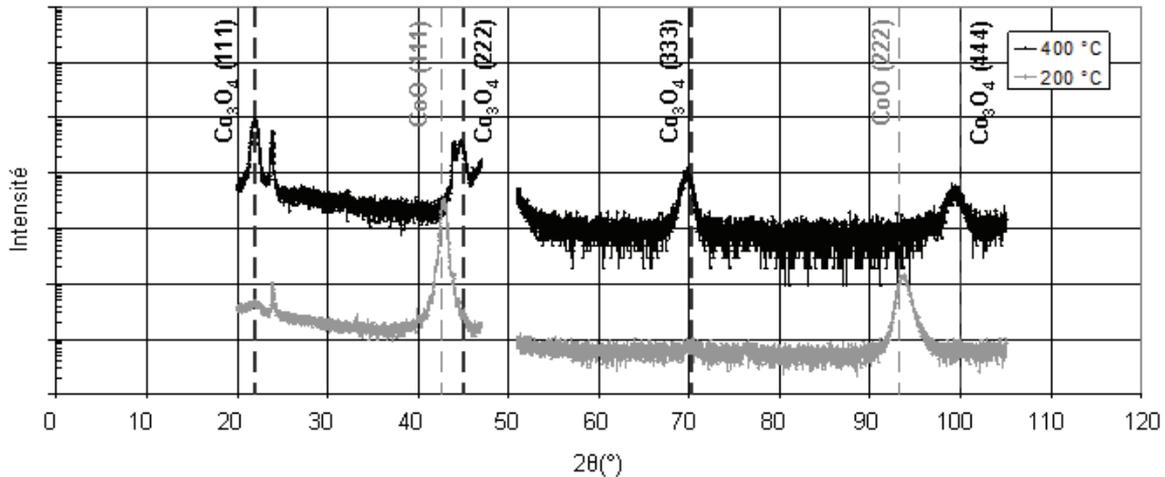


FIG. II.21 – Spectres de diffraction de rayons X mesurés en symétrie $\theta - 2\theta$ sur une couche deux couches de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ préparées à 200° et 400° . La proportion d'oxygène dans le mélange Ar/O_2 est de 17% pour les deux couches.

La structure chimique des films déposés varie avec la pression partielle d'oxygène lors de la pulvérisation. Selon la valeur de celle-ci, on forme du Co, du CoO, du Co_3O_4 ou un mélange de ces composés. Il est admis que d'autres paramètres expérimentaux comme la distance cathode-substrat ou la tension de polarisation de la cible jouent aussi un rôle. Dans notre étude, on s'intéressera uniquement aux effets de la température du substrat et la composition du plasma réactif. Plusieurs méthodes de caractérisations complémentaires ont été utilisées pour identifier les composés constituant nos films et en évaluer leur proportion. En plus de la diffraction de rayons X, nous avons vérifié la résistance électrique de l'échantillon et son magnétisme par mesures MOKE pour mettre en évidence la présence de cobalt (métallique et ferromagnétique).

Effet de la température du substrat sur la structure chimique des couches Nous avons observé que la température du substrat joue un rôle prépondérant dans la nature et la proportion des composés formés. Il est illustré par les spectres de diffraction de rayons X de la figure II.21. À pression partielle d'oxygène constante, la température augmente l'oxydation et la vitesse de dépôt, ce qui indique que le siège principal de réaction se situe à la surface de l'échantillon. En effet, alors qu'à 200°C CoO est très majoritaire, à 400°C Co_3O_4 domine.

Sur la figure II.22 sont présentés les courbes d'aimantation de deux couches, déposées sous pression partielle d'oxygène identique et faible mais à des températures différentes. Les cycles d'aimantation, mesurés dans le plan de la couche, diffèrent par leur rémanence et champ coercitif. Alors que le film

déposé à température ambiante est ferromagnétique, une contribution paramagnétique apparaît dans le cycle de la couche déposée à 200°C. On peut attribuer cette différence à une plus forte oxydation à 200°C. En diffraction de RX, cela se traduit par l'apparition des réflexions de CoO. On note aussi que le CoO croît selon [111].

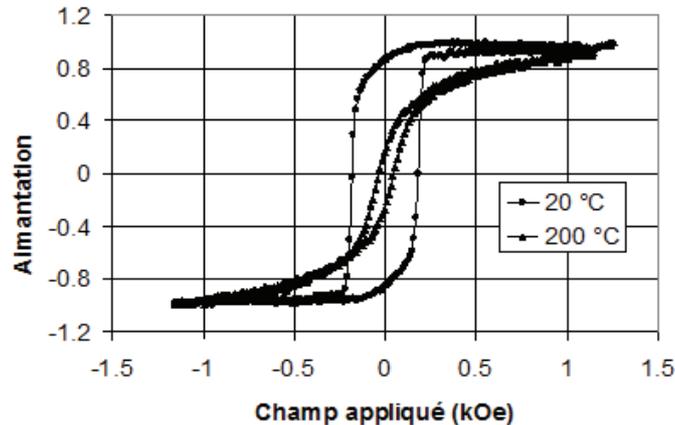


FIG. II.22 – Courbes d'aimantation mesurées par magnétométrie MOKE à 300 K sur des couches de $\text{Co}_x\text{O}_{1-x}$ préparées à 20°C et 200°C ; La part d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ d'oxygène est de 6% pour les deux couches.

Bilan de la pulvérisation réactive : Nos investigations en pulvérisation réactive nous ont permis de déterminer des jeux de paramètres permettant la croissance sélective de Co_3O_4 (111) ou CoO (111).

1. A 17%O₂, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 400°C, on forme uniquement du Co_3O_4 (111).
2. A 13%O₂, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 200°C, on forme uniquement du CoO (111).

À partir de l'ensemble de nos résultats, nous pouvons reconstruire un diagramme de phase, en fonction de composition du mélange Ar/O₂. Celui-ci est représenté sur la figure II.23.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons quelques généralités sur la diffraction de rayons X par des cristaux et les moyens expérimentaux utilisés au Service Général de rayons X de l'INAC (CEA Grenoble), puis une étude fine des propriétés structurales de couches minces de Co_3O_4 (111) et CoO (111) épitaxiées sur saphir.

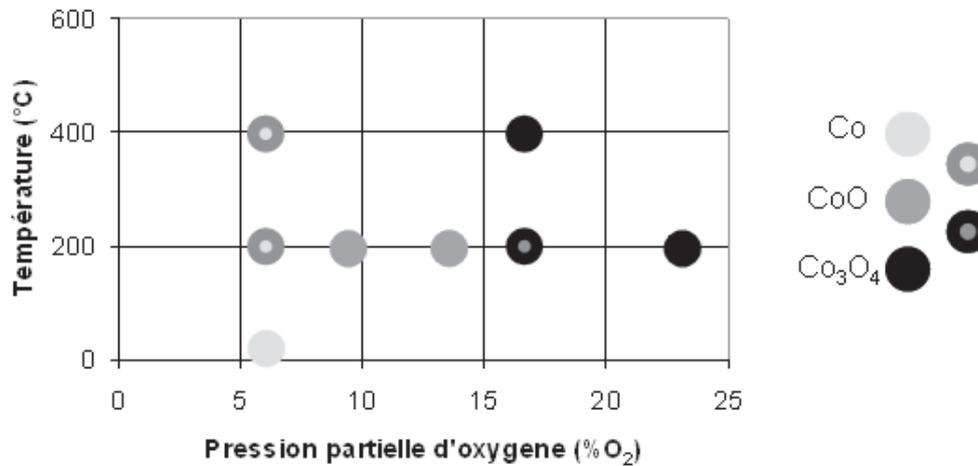


FIG. II.23 – Diagramme de phase en fonction de la pression partielle d'oxygène. Au cours du dépôt, la pression dans la chambre est gardée constante à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

II 4 Diffraction de rayons X sur des cristaux. Moyens expérimentaux

II 4.1) Diffraction de rayons X sur des cristaux

Diffraction de Rayons X en haute résolution et applications aux couches minces de CoO (111) :

Dans cette partie, nous détaillons la méthode de diffraction de rayons X appliquée à l'étude de la qualité cristalline de nos couches d'oxyde de cobalt. Nous rappelons quelques résultats permettant d'interpréter nos mesures et focalisons notre propos sur les méthodes de caractérisation utilisées. En particulier, nous nous intéressons à la direction de croissance et la longueur de cohérence dans le plan de la couche. La diffraction de rayons X permet de sonder de manière fine le réseau réciproque associé à notre système cristallin. Nous détaillerons l'intérêt de cette technique et de sa résolution. Dans notre étude, les couches d'oxydes que nous avons obtenues justifiaient le fait de travailler avec une résolution suffisamment haute.

Rappels sur la diffraction de rayons X par des cristaux : L'interaction de rayons X avec la matière donne lieu à la diffusion des photons par les électrons du matériau étudié. L'amplitude de l'onde diffractée par un cristal est donnée par la relation :

$$A_{cryst} \propto F(q) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(i \vec{q} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)) \quad (\text{II.2})$$

II. COUCHES MINCES DE COO : STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNÉTISME

où N_1, N_2, N_3 sont les nombres de mailles dans les trois directions du crystal, $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ est le vecteur de diffusion (dans le cas d'une diffusion élastique, on a : $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = 2\pi/\lambda$),

$$F(q) = \sum_{j=1}^{N_C} f_j(q) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_j) d^3r \quad (\text{II.3})$$

est le facteur de structure de la maille élémentaire, N_C est le nombre d'atomes de la maille élémentaire définie par les vecteurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, chacun des atomes ayant leur propre facteur de diffusion $f_i(q)$. L'intensité diffractée est proportionnelle à A_{cryst}^2 . Considérant un cristal à une dimension, la triple somme contenue dans l'équation II.2 devient :

$$|S_{N_1}(q_1 a_1)|^2 = \left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp(iq_1 a_1 n_1) \right|^2 = \left| \frac{1 - \exp(iq_1 a_1 N_1)}{1 - \exp(iq_1 a_1)} \right|^2 = \frac{\sin^2(N_1 q_1 a_1 / 2)}{\sin^2(q_1 a_1 / 2)} \quad (\text{II.4})$$

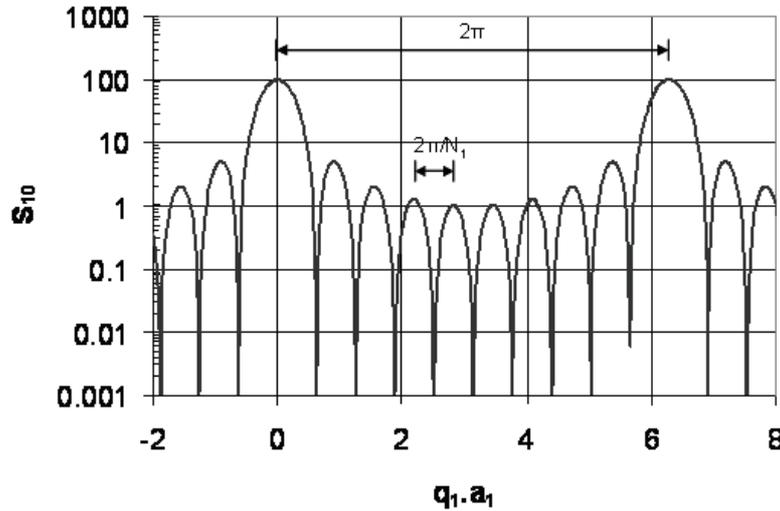


FIG. II.24 – 'N-slit interference function' calculée avec $N=10$.

Cette fonction est appelée 'N-slit interference function', elle est représentée sur la figure II.24. Elle permet de comprendre les mesures de diffraction sur nos couches de CoO sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ présentées dans la suite de ce chapitre. Notons que la largeur du pic est inversement proportionnelle au nombre d'atomes constituant la chaîne, que la période séparant les pics principaux est de 2π , enfin qu'il existe des oscillations moins intenses entre les pics principaux, dont la période est de $2\pi/N_1$. En particulier, elle donne lieu à la formule de Scherrer et explique les oscillations d'intensité autour des pics de Bragg d'une couche parfaitement cristalline. Si on considère la limite d'une chaîne de longueur infinie ($N_1 \rightarrow \infty$), cette fonction devient une série de fonctions de Dirac centrée autour de multiples de 2π .

Pourquoi la haute résolution ? La diffraction de rayons X classique, qui utilise des optiques simples renseigne sur la structure moyenne du cristal étudié et permet d'avoir accès à la position des atomes, à partir de la position et l'aire des pics de diffraction. La taille des cristallites influe directement sur la largeur des pics de diffraction. En diffraction de rayons X, nous analysons le réseau réciproque du système cristallin. Un ordre à longue distance va ainsi se caractériser par de faibles largeurs de pics de diffraction. Ainsi, l'étude d'un ordre à plus longue distance nécessite une meilleure résolution.

Généralement, la haute résolution est surtout utilisée pour l'étude d'hétérostructures de semiconducteurs dédiées à des applications en microélectronique ou optoélectronique car dans ce type de système, la connaissance fine de l'état de relaxation de chacune des couches est cruciale, tant cela conditionne directement des paramètres aussi essentiels que la largeur de bande interdite. Dans notre étude, c'est la détermination précise de la largeur des pics de diffraction qui nous a poussé à utiliser la haute résolution. En outre, le diffractomètre utilisé ici autorise des mouvements de l'échantillon permettant de mettre en relation de Bragg des raies asymétriques. Sur des couches épitaxiées, cela permet de déterminer les différents variants dans le plan et déterminer précisément l'orientation de la couche par rapport au substrat, et notamment un éventuel twist dans le plan de la couche.

II 4.2) Moyens expérimentaux : diffractomètre haute résolution

L'étude par rayons X qui suit a été réalisée avec un système Seifert XRD 3003 PTS. La longueur d'onde de travail est de 1,5406 Å, qui correspond à la raie d'émission $K_{\alpha 1}$ du cuivre. La figure II.25 présente un schéma de principe. Comme tout dispositif de ce type, trois parties sont à distinguer : la source et l'optique en amont de l'échantillon, le support d'échantillon et les mouvements disponibles, l'optique arrière et le détecteur.

(1) La première partie est constituée du tube de rayons X (Cu) et de l'optique de mise en forme du faisceau. Le faisceau divergent issu du tube est rendu parallèle (divergence de $0,01^\circ$) par réflexion sur un miroir parabolique à gradient de paramètre, ce qui permet également un gain d'un facteur 10 en intensité. Deux monochromateurs constitués chacun de deux monocristaux de Ge disposés selon le montage de Dumond-Hart-Bartels, permettent de réduire la divergence angulaire et en longueur d'onde. Les monocristaux sont en général disposés de manière à ne faire diffracter que les plans (220), donnant accès à une résolution angulaire de $\Delta(\theta) = 0,0033^\circ$ et $\Delta(\lambda)/\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4}$. Ces paramètres pourraient être encore améliorés en utilisant la réflexion des plans (440) du Ge, mais cela entraînerait une diminution de l'intensité disponible. Chaque monochromateur diminue l'intensité d'un facteur 5 à 10. Dans notre étude, la faible épaisseur des couches nous a conduit à adopter une géométrie dite moyenne résolution, n'utilisant qu'un monochromateur en amont et permettant d'obtenir une intensité de faisceau suffisante.

(2) Le goniomètre permet de mettre une famille de plans en position de diffraction. Celui qui est monté sur l'appareil utilisé est dit quatre cercles, il permet des mouvements indépendants en ω , ϕ , χ , 2θ . Une tête goniométrique supplémentaire permet d'y ajouter des mouvements de translation en x, y et z, indispensables pour centrer l'échantillon, ainsi que deux berceaux qui autorisent des rotations en χ_1 et χ_2 , indépendantes. Les mouvements de rotation disponibles sont représentés sur le schéma de la figure II.26.

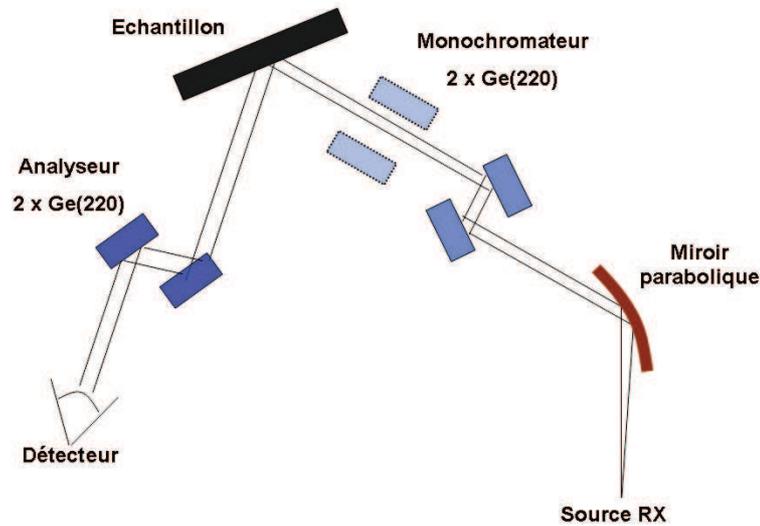


FIG. II.25 – Schéma du système Seifert XRD 3003 PTS dans la configuration que nous avons utilisée.

(3) Le détecteur utilisé est dit ponctuel à scintillation avec une acceptation de 2° . Des optiques disposées devant ce détecteur permettent d'avoir différentes qualités de résolution. En mode haute résolution, un analyseur en sortie, composé de deux monocristaux de Ge (220) permet une sélection en angle du faisceau émergent de l'échantillon. Une précision et une reproductibilité meilleures que $0,001^\circ$ sont alors permises. La grande dynamique de la détection s'étend sur près de six décades, avec un faisceau direct de 10^6 coups par seconde (cps), et un niveau de bruit inférieur à 1 cps. Une alternative à l'analyseur peut être de placer un collimateur plan (ou fentes de Sollér) devant le détecteur. Son acceptation est de $0,2^\circ$. Ce mode ne modifie pas la précision des mesures en ω mais élargit les courbes en 2θ et $\theta - 2\theta$. Le bruit de fond est alors augmenté, de l'ordre de 10 cps. Pour réduire ce bruit de fond, nous avons systématiquement collé nos échantillons sur une plaque de Si désorienté.

II 4.3) Methodes expérimentales utilisées

Cette partie est consacrée aux types de mesures utilisées pour déterminer les caractéristiques structurales qui conditionnent le magnétisme de la couche CoO et le couplage avec les agrégats. L'objectif est de connaître l'état de contraintes dans la couche, mettre en évidence le type de surface (2D/3D) et évaluer une longueur caractéristique de l'ordre dans le plan.

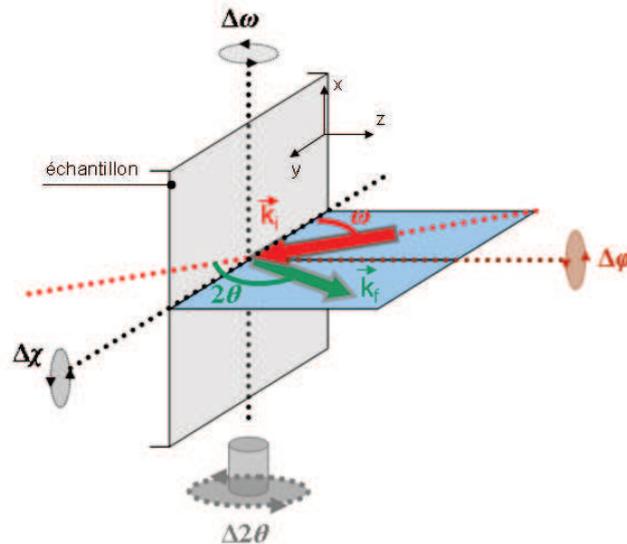


FIG. II.26 – Angles de travail disponibles. L'axe de rotation en ω est le même que l'axe de rotation en 2θ . Le premier concerne un mouvement de l'échantillon tandis que l'autre correspond à une rotation du détecteur. Les flèches indiquent les directions des faisceaux incident et émergent, notés respectivement \vec{k}_i et \vec{k}_f et représentés dans une configuration $\omega - 2\theta$.

a Désorientation de la couche par rapport au substrat et miscut

Désorientation couche/substrat Dans le cas idéal, la normale à la surface z correspond à la normale au plan de croissance (la direction CoO [111]), on parle alors de substrat nominal. Dans la pratique, ces deux directions ne coïncident que très rarement. Il convient alors de mesurer cette légère désorientation qui peut avoir plusieurs sources. La première correspond à un léger tilt dans la couche déposée pour adapter le paramètre de maille. Ce désalignement couche/substrat est déterminé en général en cartographiant le plan de diffraction et en s'intéressant à la position relatives des réflexions symétriques de la couche par rapport à celles du substrat. La deuxième vient de l'élaboration du substrat, elle est appelée miscut et on parle alors de substrat vicinal.

Mesure du miscut Pour mesurer le miscut, on aligne la normale à la surface en utilisant la réflexion des rayons X. Lorsque l'alignement est terminé, la trajectoire du faisceau réfléchi est invariante avec la rotation en ϕ . Il en résulte en outre que les plans supposés parallèles à la surface sont en condition de Bragg. Le détecteur est alors positionné en 2θ et on fait varier l'angle d'incidence ω . La différence entre ω et $2\theta/2$ nous donne alors la valeur du miscut. Il convient de faire cette mesure sur le substrat avant le dépôt pour distinguer ensuite le miscut d'une mosaïcité de la couche déposée.

b Déformation de la maille cristalline

Contraintes dans la direction de croissance z : Pour déterminer les contraintes dans la direction de croissance, on utilise la position des réflexions sur les scans dits spéculaires (obtenus en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$). Dans cette configuration, on transfère perpendiculairement à la surface (selon z sur la figure II.26). Ces scans nous donnent directement accès à la taille des grains et la distance interréticulaire dans la direction de croissance, à partir de la largeur et la position q_z des pics qui est reliée à la distance interréticulaire d_{hkl} et θ par :

$$q_z = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{II.5})$$

avec λ la longueur d'onde des photons X.

Contraintes dans le plan de la couche (xy) : Par les scans spéculaires, nous avons vu comment déterminer la composante perpendiculaire de la déformation. Pour caractériser entièrement la maille cristalline de la couche, il reste à déterminer les composantes dans le plan (xy). En général, on utilise pour cela la position des réflexions asymétriques dans un plan de diffraction contenant z .

Considérons un plan (xz). On repère les coordonnées (q_x, q_z) des réflexions asymétriques, reliées à θ et ω par :

$$q_x = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \sin(\omega - \theta) \quad (\text{II.6})$$

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \cos(\omega - \theta) \quad (\text{II.7})$$

Ceci est valable quel que soit l'angle d'azimut (orientation de x dans le plan de la couche).

Relaxation : La manière la plus simple de caractériser l'état de relaxation des couches épitaxiées est d'utiliser les cartographies de l'espace réciproque puisqu'elles permettent de voir la position relative des réflexions de la couche déposée par rapport à celle du substrat. Dans le cas d'une couche parfaitement contrainte sur le substrat, les taches caractéristiques de la couche déposée et celles du substrat s'alignent selon z (traduisant le fait que les paramètres de maille du dépôt et du substrat sont identiques dans le plan de croissance et sur toute l'épaisseur).

c Longueur caractéristique de l'ordre cristallin dans le plan

Nous avons mentionné que la largeur 2θ d'une réflexion symétrique nous donne une information sur la longueur de cohérence dans la direction de croissance z . On s'attend à ce que cette longueur soit égale à l'épaisseur de la couche déposée. Pour caractériser l'ordre dans le plan de la couche, on utilise en général les scans en ω (ou 'rocking curves'). Dans bien des cas, un traitement simple des largeurs en ω suffit pour évaluer la longueur de cohérence et la mosaïcité dans le plan. Nous verrons que dans le cas d'une faible densité de défauts, il faut revenir à des considérations plus générales et le traitement est plus complexe.

II 5 Structure d'un film mince de Co_3O_4 (111)

Les investigations menées sur la croissance en épitaxie de films minces d'oxydes de cobalt, et présentées dans la première section de ce chapitre, nous ont permis de déterminer des conditions de croissance sélectives de Co_3O_4 (111) et CoO (111). Cette section est consacrée aux résultats de diffraction de rayons X en plus haute résolution obtenus sur une couche mince de 30 nm de Co_3O_4 (111) sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001).

II 5.1) Scans spéculaires

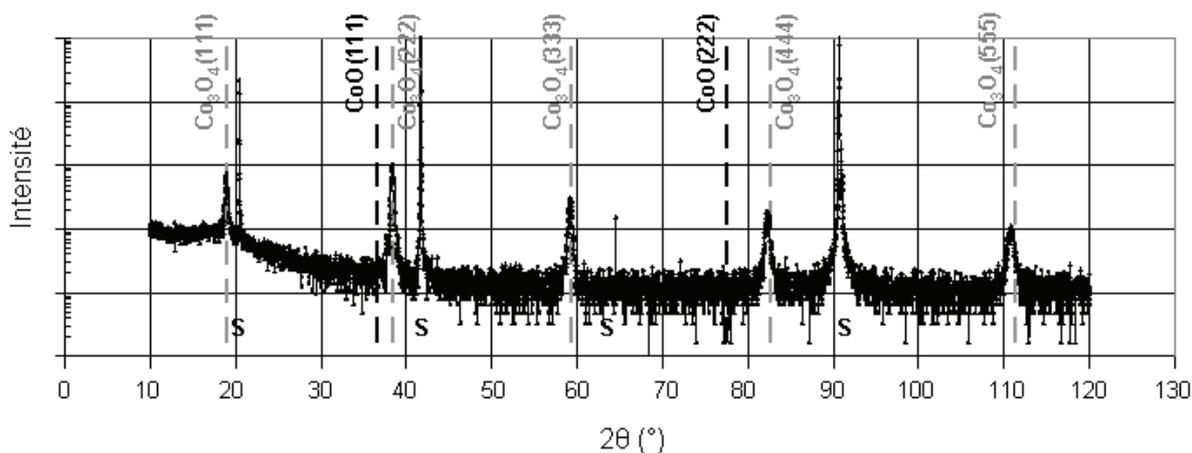


FIG. II.27 – Scan $\theta - 2\theta$ sur une couche mince d'oxyde de cobalt. Les positions théoriques des réflexions des deux oxydes de cobalt sont indiquées ainsi que la position des réflexions du substrat saphir, notées par la lettre S.

Sur la figure II.27 est reporté un spectre de diffraction mesuré en géométrie $\theta - 2\theta$. Les positions en 2θ attendues pour les phases CoO et Co_3O_4 sont indiquées. Il apparaît uniquement les réflexions Co_3O_4 (hhh) et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (000h).

D'après la formule de Scherrer II.1, on trouve une taille caractéristique selon z d'environ 20 nm. Cette valeur est inférieure à l'épaisseur de la couche déterminée *in situ* par une mesure à la balance à quartz qui donne une valeur de 30 nm. Cela signifie qu'on sonde en moyenne deux cristallites en $\theta - 2\theta$. Nous verrons dans la suite que ce résultat s'explique par le type de croissance de la couche Co_3O_4 (111).

II 5.2) Deux variants dans le plan Co_3O_4 (111)

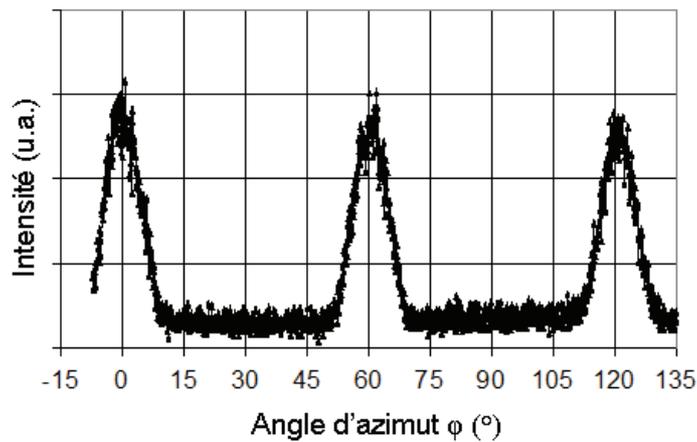


FIG. II.28 – Scan azimutal autour des réflexions Co_3O_4 {224}.

La dépendance azimutale des réflexions Co_3O_4 {224} est présentée sur la figure II.28. L'axe [111], de symétrie trois dans un monocristal cubique pour les réflexions (hh2h) présente ici une symétrie d'ordre six.

Tout comme le CoO (111), la croissance de la couche Co_3O_4 (111) se fait par l'intermédiaire d'un plan d'atomes d'oxygène commun. La figure II.29 montre les deux possibilités d'empilement du premier plan d'atomes de cobalt dans le cas du CoO, qui peuvent être à l'origine des deux variants.

II 5.3) État de surface

L'état de surface, observé en AFM, témoigne d'une croissance pyramidale comme le montre l'image contenue dans la figure II.30(a). L'orientation des pyramides sur le substrat, déterminée à partir des réflexions asymétriques de Co_3O_4 et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, est présentée sur la figure II.30(b).

Cette croissance 3D de Co_3O_4 permet d'expliquer le fait qu'on ait une couche bien orientée avec néanmoins un défaut en moyenne quand on sonde en symétrie $\theta - 2\theta$. La topographie met aussi en évidence la symétrie d'ordre six de la surface, avec deux orientations des cristallites à 180° l'une de l'autre, ce qui valide l'existence de deux variants dans le plan Co_3O_4 (111).

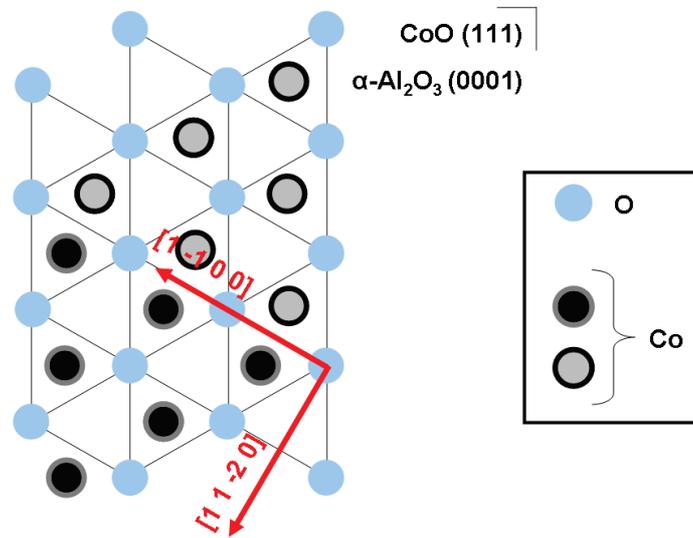


FIG. II.29 – Représentation des deux possibilités d'arrangement des atomes de cobalt sur le réseau hexagonal d'atomes d'oxygène commun au substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) et à la couche CoO (111).

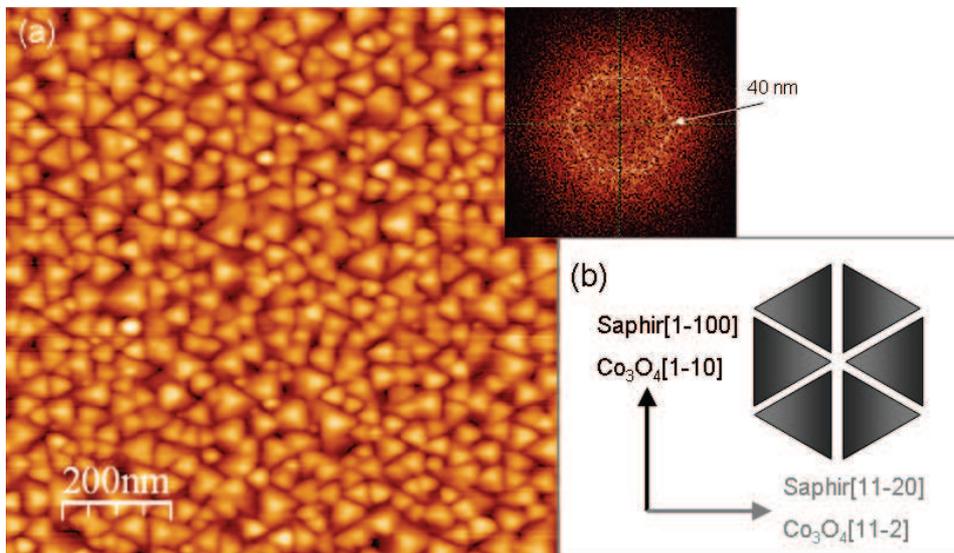


FIG. II.30 – (a) La topographie de la surface (111) d'une couche de Co_3O_4 épitaxiée et la transformée de Fourier associée montrant une symétrie six et une taille caractéristique autour de 40 nm. (b) Les directions caractéristiques dans le plan pour Co_3O_4 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La taille des cristallites mesurée à partir de la transformée de Fourier de l'image en topographie est de 40 nm. Toutefois, on note une disparité des tailles. Cette surface ne convient pas pour l'étude du couplage F/AF car elle est trop rugueuse et les particules pourraient être en contact avec différentes cristallites, ce qui rendrait plus complexe l'interprétation des manifestations de l'interaction d'échange F/AF.

II 6 Structure d'un film mince de CoO (111)

Nous avons étudié le même empilement que celui réalisé pour des mesures μ SQUID : Si (5 nm) / Nb (8 nm) / Al_2O_3 (2 nm) / Agrégats ($\approx 1000 \mu\text{m}^{-2}$) / CoO (20 nm) / $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (substrat) La discussion porte essentiellement sur la structure de la couche CoO.

II 6.1) Scans spéculaires

Cette partie est consacrée à l'ordre cristallin dans la direction de croissance CoO [111] par des mesures de diffraction de rayons X et une observation au microscope électronique en transmission d'une coupe transverse l'empilement.

a Phases en présence

Un scan spéculaire, mesuré en mode basse résolution avec les fentes de Soller est reporté sur la figure II.31(b). On distingue uniquement les réflexions CoO (hhh), Nb (hh0) et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (000h) et on remarque l'absence de Co_3O_4 . L'orientation [111] de la couche CoO apparaît clairement et est confirmée par l'observation TEM dont une image est contenue dans la figure II.31(a). Le contraste de diffraction du faisceau électronique fait apparaître un empilement régulier des plans (111). On mesure une épaisseur de 17 nm.

b Orientation préférentielle de la couche Nb ?

Il apparaît une direction de croissance [hh0] préférentielle dans la couche de niobium qui recouvre une couche mixte composée d'agrégats et d'alumine. Notons que Nb croît préférentiellement dans la direction [110] lorsqu'il est déposé sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) [Mas98] ou $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}$ 0) [Son96]. Cela implique que la barrière Al_2O_3 soit partiellement orientée sur la couche CoO (111). Sur la figure II.32(a), on aperçoit un ordre dans la barrière d'alumine.

En comparant les résultats obtenus en EELS et présentés la figure II.32(c) aux spectres caractéristiques des différentes phases Al_2O_3 de la figure II.32(b) [Bou03], on peut supposer que la barrière d'alumine est composée de zones amorphes et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

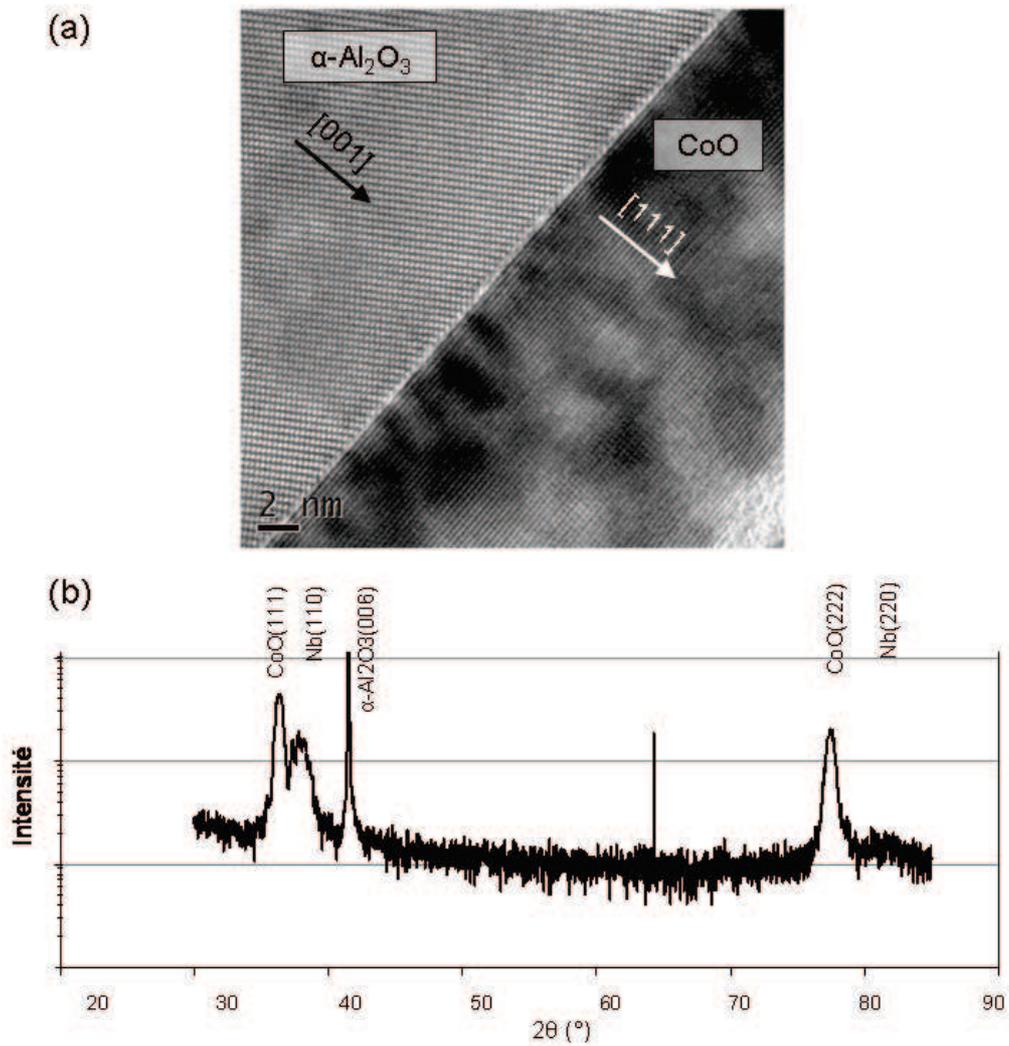


FIG. II.31 – Scan spéculaire de l'empilement utilisé pour les mesures μSQUID . Le contraste à l'interface pourrait correspondre aux dislocations. On remarque que dans cette hypothèse, les dislocations semblent localisées à l'interface et ne se propagent que sur quelques nanomètres dans la direction de croissance.

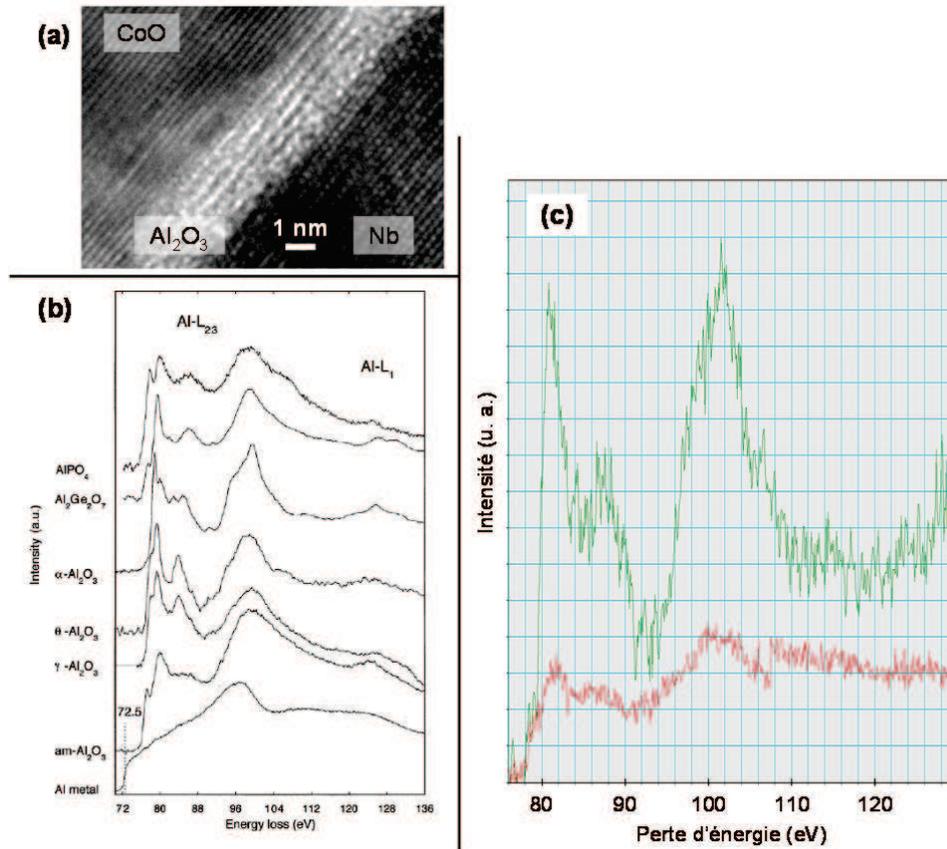


FIG. II.32 – Étude de la barrière d'alumine au TEM et en EELS. (a) Image TEM en coupe transverse. (b) Spectres de pertes d'énergie pour les différentes phases de Al_2O_3 [Bou03]. (c) Spectre EELS mesuré sur le substrat et sur la barrière d'alumine.

c Réflexion CoO (111)

La réflexion CoO (111) est particulièrement intéressante. On reporte sur la figure II.33 un balayage $\theta - 2\theta$ autour de cette réflexion. On reviendra sur la position du pic dans la partie consacrée à la détermination des contraintes. On remarque la présence d'oscillations de part et d'autre de la réflexion. Un ajustement du pic CoO (111) est effectué avec la fonction "N-slit interference function" en prenant $N_1 = 45$ et montré sur la figure II.33. On trouve ainsi une épaisseur de 17 nm. Notons que la présence de ces franges d'interférences témoigne d'une très faible rugosité aux interfaces de la couche de CoO (faibles variations de N_1) et d'une très faible dispersion de paramètre de maille dans la direction de croissance. L'écart à la courbe d'ajustement autour de $2\theta = 38.5^\circ$ ($q_z \approx 2,3^{-1}$) correspond à la position d'une réflexion de la couche de niobium, Nb (110). Cette croissance préférentielle du Nb est discutée dans la suite.

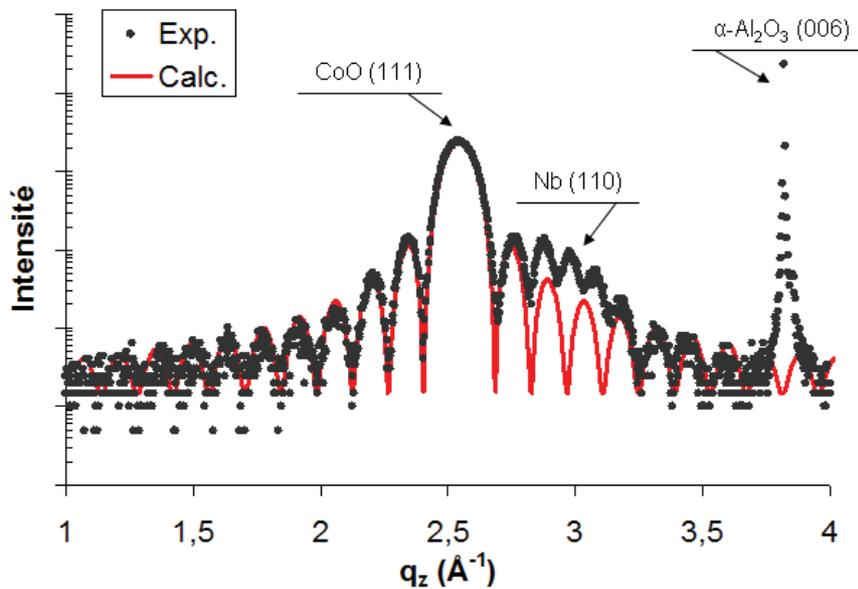


FIG. II.33 – Ajustement du pic CoO (111) à partir de la fonction d'interférences à N -fentes, calculé avec $N = 45$.

II 6.2) Orientation du plan CoO (111) sur la surface $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Pour comprendre la relation d'épitaxie entre la couche déposée et le substrat, on s'intéresse aux réflexions asymétriques. Considérons la tache de diffraction correspondant à la réflexion des plans (113). On a la combinaison linéaire suivante :

$$(113) = -\frac{2}{3}(11\bar{2}) + \frac{5}{3}(111) \quad (\text{II.8})$$

L'axe [111] est un axe de symétrie d'ordre trois dans un réseau cubique. Gokemeijer *et coll.* ont observé deux variants dans les couches CoO (111) / α -Al₂O₃ (0001) [Gok01] à 180° l'un de l'autre. Nous avons vu que c'est le cas pour les couches Co₃O₄ que nous avons élaborées.

La figure II.34 montre la dépendance azimutale de la réflexion CoO (113). Là encore, on note une période en ϕ d'environ 60° qui témoigne d'une symétrie d'ordre six. On peut expliquer ce résultat en considérant l'empilement du premier plan d'atomes de cobalt sur le plan d'oxygène commun à la couche et au substrat (II.29).

L'angle entre les deux variants n'est pas exactement 60°, un résultat probablement dû à la reconstruction de surface du substrat.

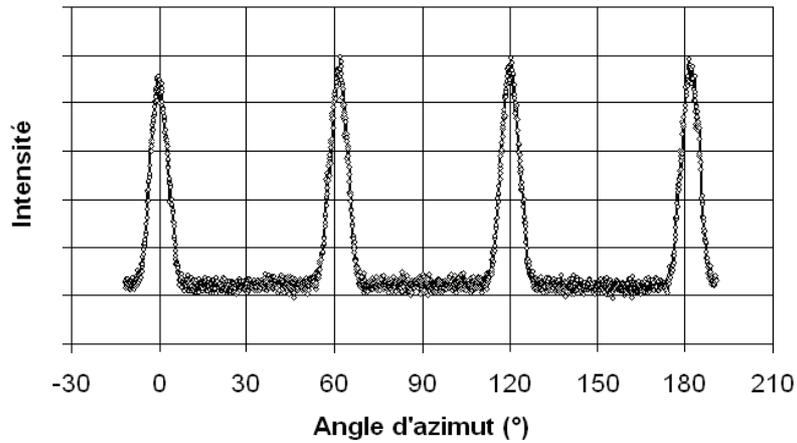


FIG. II.34 – Scan azimutal autour de la réflexion CoO(113).

Les réflexions CoO (113) et α -Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 9) apparaissent dans le même plan de diffraction (yz), comme le montre la cartographie de l'espace réciproque II.35(c). De la même manière et pour un angle d'azimut à 90°, on fait apparaître les réflexions CoO (042) et α -Al₂O₃ (2 $\bar{2}$ 0 12). Les projections dans le plan nous permettent de déterminer la relation d'épitaxie représentée sur la figure II.35(e).

Notons en outre que nous avons observé que l'axe *c* de α -Al₂O₃ est parfaitement aligné à la direction CoO [111].

II 6.3) Contraintes dans la couche CoO

Ces mesures de diffraction sont effectuées au dessus de T_N . On a ainsi accès aux contraintes liées à la croissance et on peut supposer que les contraintes magnétoélastiques n'interviennent pas.

D'après les positions des taches de CoO par rapport aux taches du substrat α -Al₂O₃ observées sur les cartographies de la figure II.35, on peut dire que la couche CoO est relaxée ou partiellement relaxée.

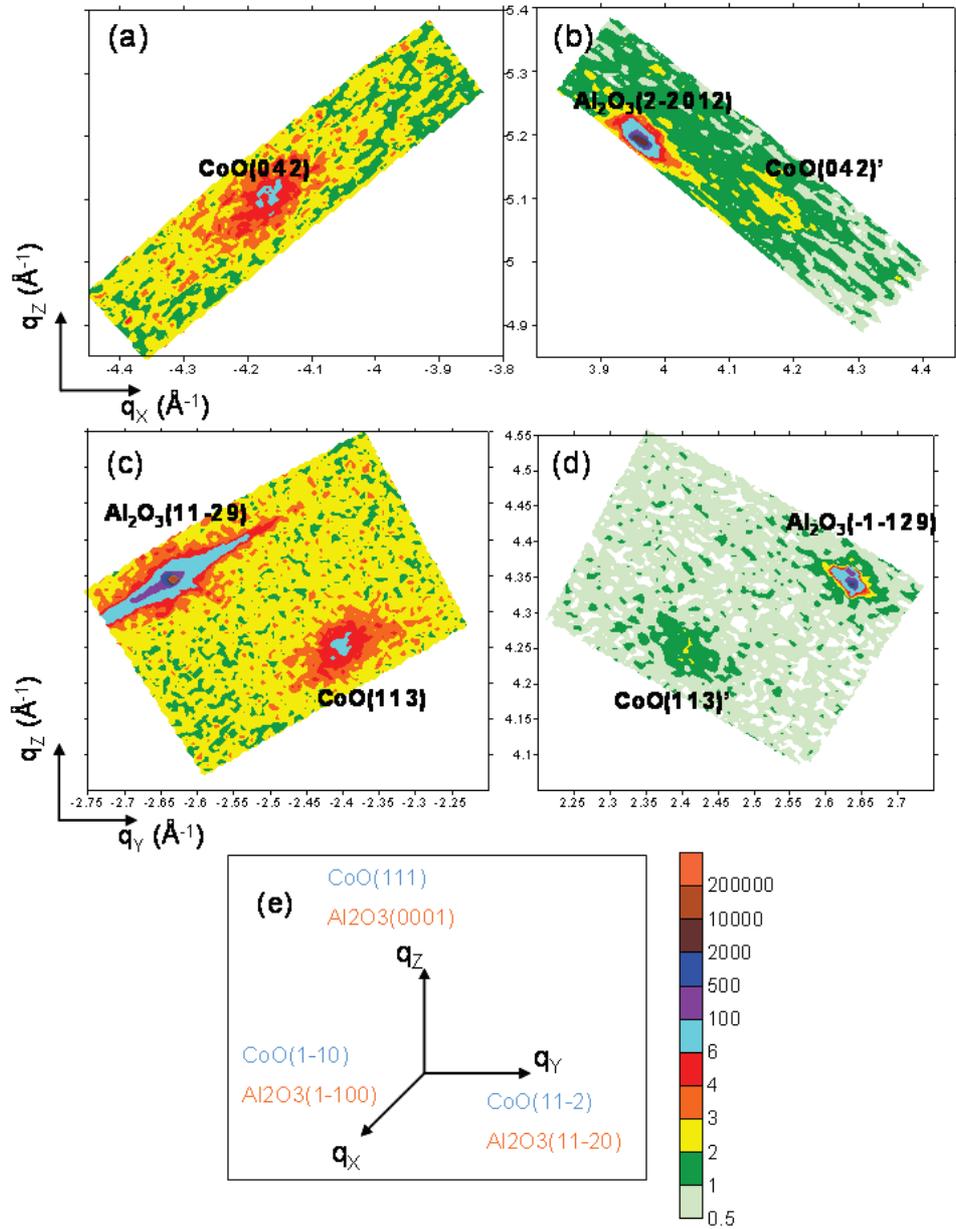


FIG. II.35 – Cartographies de l'espace réciproque : (a), (b) dans le plan contenant les directions $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$ du saphir; (c), (d) dans le plan défini par les directions $[11\bar{2}0]$ et $[0001]$ du saphir; (e) repérant les directions du CoO par rapport au saphir.

Rappelons en effet que dans le cas d'une couche contrainte, on observerait un alignement des taches de diffraction selon q_z .

Les cartographies de l'espace réciproque permettent d'évaluer qualitativement l'état de relaxation de la couche déposée mais pour aller plus loin et extraire des informations quantitatives des éventuelles déformations de la maille cristalline, il faut s'intéresser à la position et la forme des différents pics de diffraction par des scans mieux résolus.

À partir de la position des pics spéculaires de CoO, nous avons déterminé les contraintes dans la direction de croissance [111]. Sur deux couches, élaborées dans les mêmes conditions, nous avons observé une contraction dans cette direction de l'ordre de 0,2%.

À partir des positions des raies asymétriques, on peut affiner ce résultat par une méthode matricielle. Les caractéristiques de la maille de CoO ainsi calculées sont reportées dans le tableau II.3 et confirment la compression dans la direction de croissance.

Paramètres de maille de CoO à 300 K			
Paramètre	Valeur (Å)	Angle	Valeur (°)
a	4,27182	α	90,1954
b	4,26761	β	90,1926
c	4,27758	γ	90,2317

TAB. II.3 – Paramètres de mailles et angles caractéristiques de la maille de CoO à température ambiante, calculée à partir des positions des réflexions symétriques et asymétriques.

Cette compression de la maille dans la direction de croissance [111] est plus faible que la valeur de 2,5% observée par Nowak *et coll.* dans des couches CoO de même épaisseur élaborées sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}$ 0) [Now07].

Il ressort de ces résultats que la couche est globalement relaxée. Le grand désaccord de maille (9%) entre CoO et $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ laisse supposer une grande densité de dislocations, au moins aux premiers stades de croissance. Ce résultat pourrait correspondre au contraste dense localisé à l'interface CoO/ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ sur la figure II.31. La valeur de l'épaisseur mesurée à partir de l'image TEM et celle déterminée à partir de la largeur en q_z de la réflexion spéculaire sont identiques (17 nm) ce qui signifie que cette forte densité de défauts cristallins ne s'étend que sur quelques plans atomiques.

II 6.4) Longueur de cohérence dans le plan CoO (111)

Nous avons vu que la largeur de la réflexion CoO (111) en q_z nous a permis de confirmer que l'ordre cristallin est très bon sur toute l'épaisseur de la couche et que les interfaces sont planes. Ces résultats nous permettent de considérer dans la suite que les agrégats sont déposés sur des plans CoO (111).

Il reste à évaluer la cohérence dans le plan CoO (111). Nous nous sommes pour cela intéressés aux balayages en ω autour des réflexions symétriques. En première approximation, cela revient à sonder l'espace réciproque selon $q_{||}$ (combinaison linéaire de q_x et q_y).

Pour évaluer qualitativement la forme des réflexions spéculaires CoO, nous nous intéressons dans un premier temps à la cartographie de la figure II.36, obtenue autour de CoO (111), selon l'angle d'azimut CoO $\langle 11\bar{2} \rangle$. La tache diffuse au delà de $q_z = 2,6$ correspond à une réflexion de niobium.

On remarque que la réflexion CoO (111) fait apparaître deux contributions :

- une composante fine en q_x (largeur inférieure à $0,01 \text{ \AA}^{-1}$) et allongée en q_z , avec des oscillations de part et d'autre, correspondant au scan spéculaire de la figure II.33,
- une composante diffuse et circulaire (largeur en q de l'ordre de $0,07 \text{ \AA}^{-1}$).

L'allongement de la tache de Bragg dans la direction q_z est directement lié à l'épaisseur finie de la couche dans cette direction, l'explication a été donnée plus haut avec l'ajustement de la fonction d'interférence à N fentes de la figure II.33. Cette cartographie nous confirme qu'on est en condition d'interférences et nous indique une faible acceptation en q_x ($\Delta q_x \approx 0,01$).

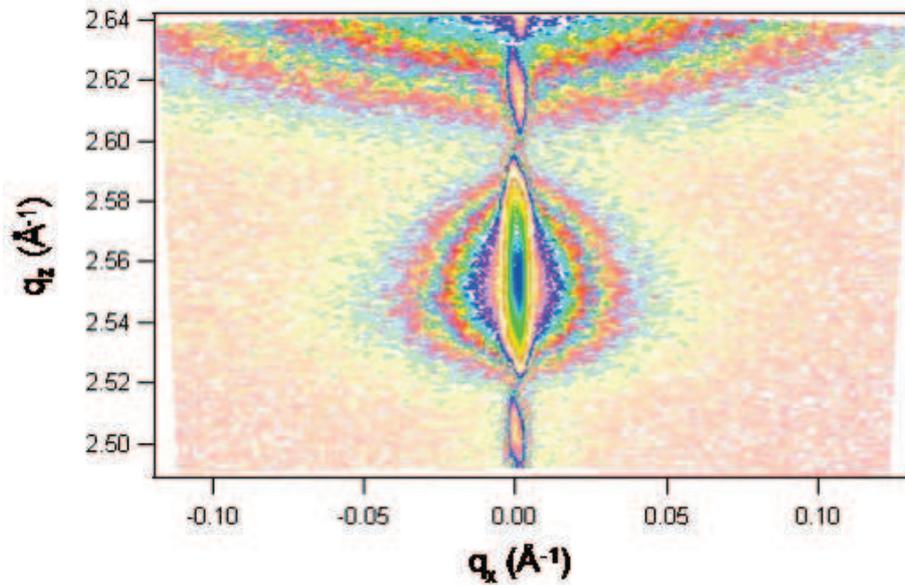


FIG. II.36 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion CoO (111) dans l'azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$.

La figure II.37 montre des scans en ω mesurés dans des azimuts à 90° l'un de l'autre. On remarque deux pics satellites de part et d'autre du pic de Bragg central. On reviendra plus tard sur l'origine de ces pics qui traduisent une périodicité bien définie de défauts cristallins dans le plan. On s'intéresse dans un premier temps aux deux composantes communes à ces deux profils. On remarque que la composante cohérente est très intense par rapport à la contribution diffuse. Ce type de profil à deux composantes a souvent été rencontré dans des couches d'oxydes (ZnO [Hur04]), d'arséniures (ErAs [Mic91]), de nitrures (AlN [Met97]) ou encore dans des couches métalliques (Au [Käs02]). Pour mieux comprendre l'origine de ces contributions, il convient de s'intéresser aux différentes approches utilisées pour modéliser la diffusion diffuse ainsi que leurs domaines de validité.

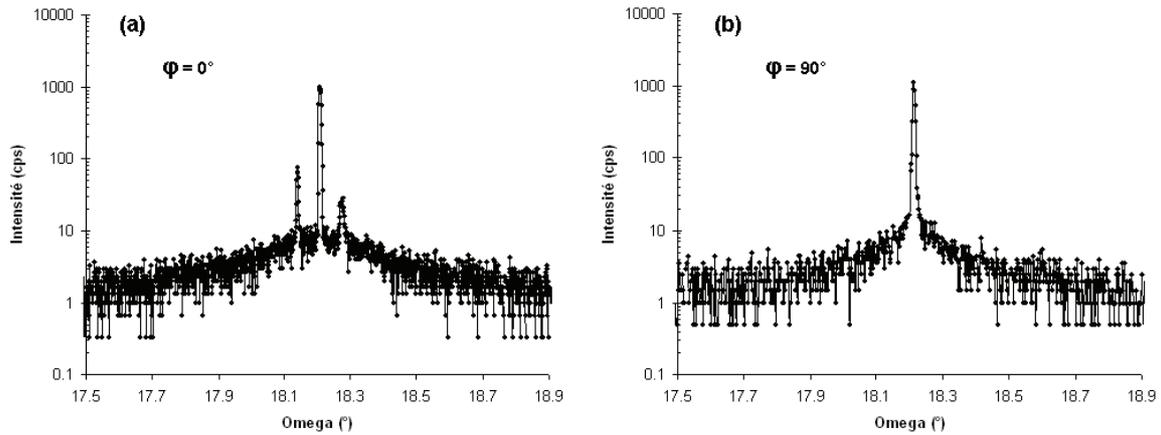


FIG. II.37 – *Rocking curves mesurées autour de la réflexion CoO (111) pour deux azimuts à 90° l'un de l'autre : (a) selon l'azimut $\phi = 0^\circ$ correspondant à CoO $\langle 11\bar{2} \rangle$ et (b) à $\phi = 90^\circ$ soit CoO $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.*

a Modélisation de la diffusion diffuse

Le modèle le plus simple a été proposé par Srikant *et coll.* [Sri97], il s'agissait alors de traiter la relaxation dans des couches épitaxiées présentant un désaccord de maille important avec le substrat. Jusqu'à alors, il était établi que la largeur des rocking curves autour des réflexions spéculaires constituait à lui seul un facteur de qualité pour les couches épitaxiées. La mosaïcité favorisant l'élargissement des rocking curves, on distinguait uniquement deux paramètres, le twist et le tilt, exprimés en domaine d'angle autour la normale à la surface. Plus tard, Chierchia *et coll.* [Chi01] ont ajouté à ce modèle simple deux paramètres supplémentaires, les longueurs de cohérence latérale et verticale, afin de rendre compte de l'ordre dans le plan et hors plan. Ces quatre paramètres sont représentés sur la figure II.38.

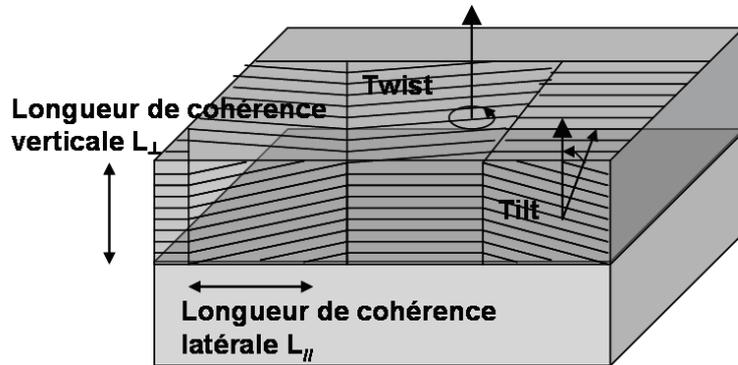


FIG. II.38 – *Paramètres pris en compte dans les modélisations de couches épitaxiées à grande densité de dislocations.*

Ces modèles simples sont parfaitement adaptés quand la densité de dislocations est suffisamment grande pour que la contribution diffuse domine la forme des rocking curves. Dans ce cas, les graphes de Williamson-Hall permettent de distinguer le domaine de tilt d'une longueur de cohérence finie. Cette méthode consiste à tracer la largeur des rocking curves des réflexions spéculaires en fonction de l'amplitude du vecteur de transfert q_z . La pente de la droite obtenue rend compte du domaine de tilt tandis que l'ordonnée à l'origine met en évidence un effet de taille finie dans le plan de la couche. On peut aussi traiter de la mosaïcité en cartographiant des taches de diffraction asymétrique dans l'espace réciproque. Une taille latérale finie se traduit par un élargissement selon $q_{||}$ tandis qu'un tilt se traduit par une élongation de la tache perpendiculairement à la direction de transfert.

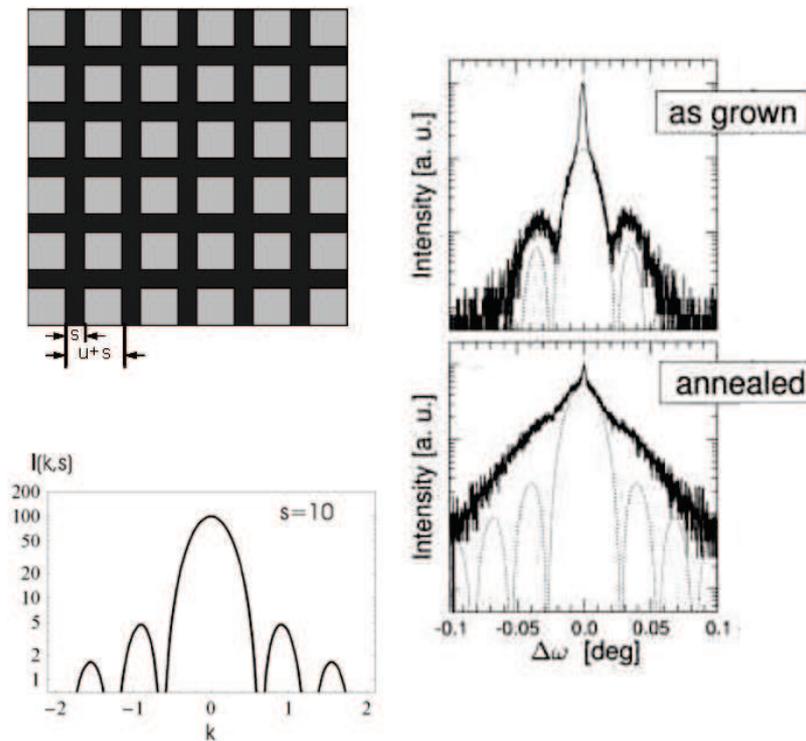


FIG. II.39 – Modèle de 'Kidd-Andrew-Fewster'. La distribution de dislocations est périodique et fait apparaître des zones où l'ordre cristallin est parfait en clair et d'autres, plus foncées, dans lesquelles cet ordre est perturbé. Une illustration est donnée en haut à gauche. En bas à gauche : résultat du modèle. À gauche : comparaison des rocking curves avant et après recuit.

Lorsque la densité de défauts cristallins est faible, on peut distinguer des zones dans lesquelles l'ordre est parfait et des zones où l'arrangement est perturbé. Cela se traduit par deux contributions distinctes dans le pic de diffraction. Un modèle simple pour décrire ce cas de faible densité de dislocations est celui proposé par Kidd *et coll.* [Kid95] [Gro00] et présenté sur la figure II.39. Dans ce modèle, la distribution des dislocations est périodique. En prenant en compte la distribution des dislocations dans

la couche, l'intensité diffractée est donnée par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation :

$$G(r_1, r_2) = \langle \exp(iQ \cdot (u(r_1) - r_2)) \rangle \quad (\text{II.9})$$

où $u(r)$ est le déplacement sur le site r dû aux dislocations réparties aléatoirement, et la moyenne $\langle \rangle$ est calculée sur leurs positions.

Dans le modèle de Hóly, les déplacements $u(r)$ sont traités par une variable aléatoire dont la distribution est gaussienne. Ceci mène à l'expression suivante :

$$G(r_1, r_2) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle [iQ \cdot (u(r_1) - r_2)]^2 \rangle \right\} \quad (\text{II.10})$$

Il est établi que cette formulation ne convient pas et que la méthode de calcul de la fonction de corrélation la plus correcte est celle qui a été proposée par Krivoglaz, basée sur une statistique en loi de Poisson.

Le seul paramètre qu'il faut considérer est le produit sans dimension ρd de la densité linéaire de dislocations ρ et par l'épaisseur d de la couche considérée. En outre, il faut considérer l'orientation des dislocations. Un tel traitement est particulièrement complexe et pourrait constituer une étude à part entière, d'autant plus qu'il faut prendre en considération la fonction de résolution du dispositif expérimental.

Qualitativement, le simple fait qu'on distingue les deux contributions et que la composante diffuse est faible permet de dire que l'ordre cristallin dans nos couches CoO est particulièrement bon. En outre, nous allons voir dans la suite que les deux pics satellites observés sur la figure II.37(a) sont liés à une distance caractéristique de l'ordre dans le plan dont on peut précisément déterminer la valeur.

b Interférences en $q_{||}$

Les deux pics satellites peuvent provenir soit d'une mosaïcité de la couche, soit d'une périodicité de défauts dans cet angle d'azimut. On peut distinguer l'origine de ces pics en s'intéressant à leur évolution avec l'ordre de réflexion. La figure II.40 montre qu'on retrouve le même profil de rocking curves sur la réflexion CoO (222). Une comparaison de l'écart en $q_{||}$ entre ces satellites et le pic de Bragg est présenté sur la figure II.41.

Ce résultat prouve que l'origine de ces pics n'est pas une mosaïcité de la couche mais bien d'une périodicité des défauts cristallins. En effet, la position relative des pics est la même en $q_{||}$. Une mosaïcité se manifesterait par un angle constant donc un élargissement en $q_{||}$ quand l'ordre de réflexion augmente. La distance entre le pic principal et chacun des deux pics qui l'entourent est de $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance caractéristique d'environ 240 nm.

Nous avons mesuré un miscut sur le substrat (avant dépôt) d'environ $0,05^\circ$ qui est maximum dans l'azimut $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Il est nul dans la direction perpendiculaire ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$). L'angle de miscut correspond à une distance dans le plan entre deux marches atomiques de l'ordre de 250 nm.

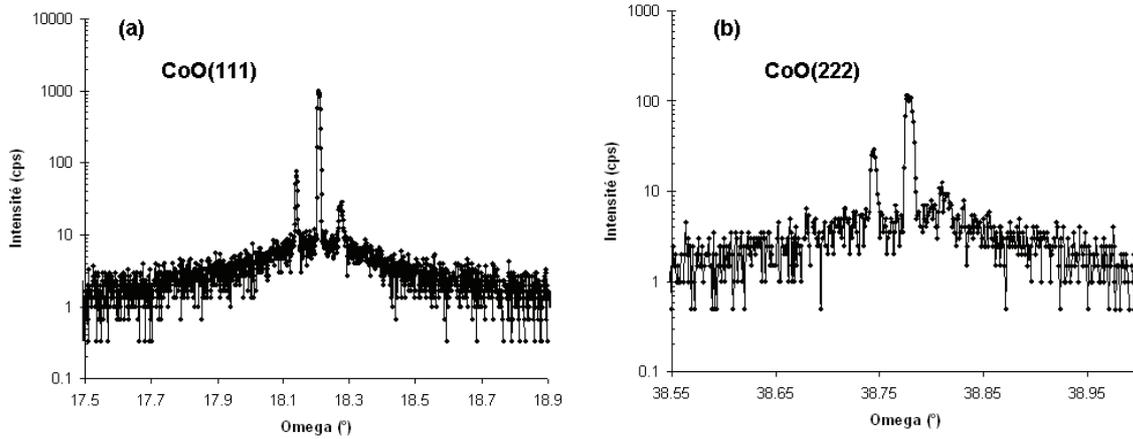


FIG. II.40 – *Rocking curves autour de deux réflexions spéculaires du CoO pour le même angle d'azimut : (a) CoO (111) et (b) CoO (222).*

Tout se passe donc comme si les bords de marche à la surface du substrat sont le siège de défauts qui se propagent préférentiellement dans les plans de type $\text{CoO} (11\bar{2})$ et dans l'alignement de ces marches. En outre, la largeur des pics satellites (inférieure à $0,01^\circ$) montrent une périodicité très bien définie.

c Dépendance azimutale des pics satellites

La figure II.42 montre la variation des rocking curves en fonction de l'angle d'azimut. La dépendance en $\cos(\phi)$ de l'écartement des pics satellites par rapport au pic principal est cohérente avec l'interprétation donnée plus haut et basée sur l'existence de plans de défauts parallèles et espacés régulièrement selon $\text{CoO} \langle 11\bar{2} \rangle$.

Un résultat surprenant est la variation d'intensité de la réflexion et la variation de la largeur du pic principal. La mesure, réalisée plusieurs fois est reproductible, que ce soit en intensité et en largeur et ne peut donc pas venir d'un défaut d'alignement.

On trouve que les valeurs de ϕ correspondant au maximum et minimum d'intensité sont à 45° des positions extrémales des pics satellites par rapport au pic central.

Contrairement aux pics satellites, il se peut que la variation d'intensité caractérise une distance de cohérence dans le plan conditionnée par le désaccord de maille (et non le miscal de l'échantillon). Les deux phénomènes (miscal et misfit) sont indépendants mais sont tous les deux sources de défauts d'empilement.

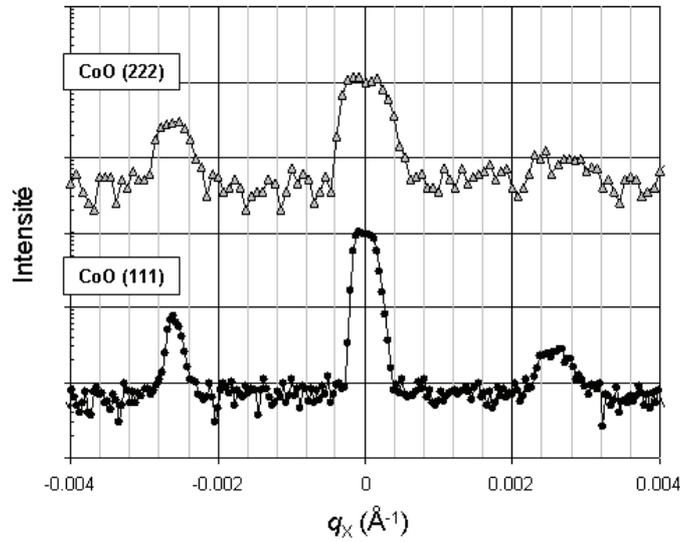


FIG. II.41 – Comparaison de la position en q_x des pics des rocking curves autour des réflexions spéculaires CoO (111) et CoO (222).

d Topographie de la couche CoO (111)

Une information supplémentaire est donnée par la topographie de la surface CoO (111), observée en AFM. Une image est présentée sur la figure II.43. Le profil montre une anisotropie uniaxiale de la rugosité à la surface de la couche CoO (111). L'angle d'azimut $\phi = 0^\circ$ correspond à la direction dans laquelle apparaît les pics satellites. Les oscillations mesurées à la surface ont une amplitude très faible (de l'ordre de 1 nm) et une période d'environ de 400 nm. En balayant la surface dans la direction perpendiculaire aux oscillations, on trouve une surface parfaitement plane.

Notons que ce résultat est obtenu sur une couche CoO qui n'est pas recouverte et ne correspond pas à l'échantillon étudié en diffraction. L'angle de miscut peut être différent. Un écart de $0,02^\circ$ dans l'angle de miscut d'un wafer à l'autre est envisageable et serait suffisant pour passer d'une longueur entre les bords des marches de 250 nm à 400 nm.

II 6.5) Discussion

Les résultats de diffraction de rayons X indiquent des interfaces définies et un ordre cristallin parfait dans la direction [111]. L'ordre cristallin dans le plan (111) est anisotrope. Une contribution uniaxiale est clairement liée au miscut du substrat, qui est selon l'azimut $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Dans cette direction, deux pics satellites, de part et d'autre du pic de Bragg apparaissent sur les rocking curves des réflexions symétriques. En outre, ces résultats s'ajoute à une topographie de même anisotropie observée en AFM. Le maximum de rugosité est mesuré dans la direction d'azimut $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ et la

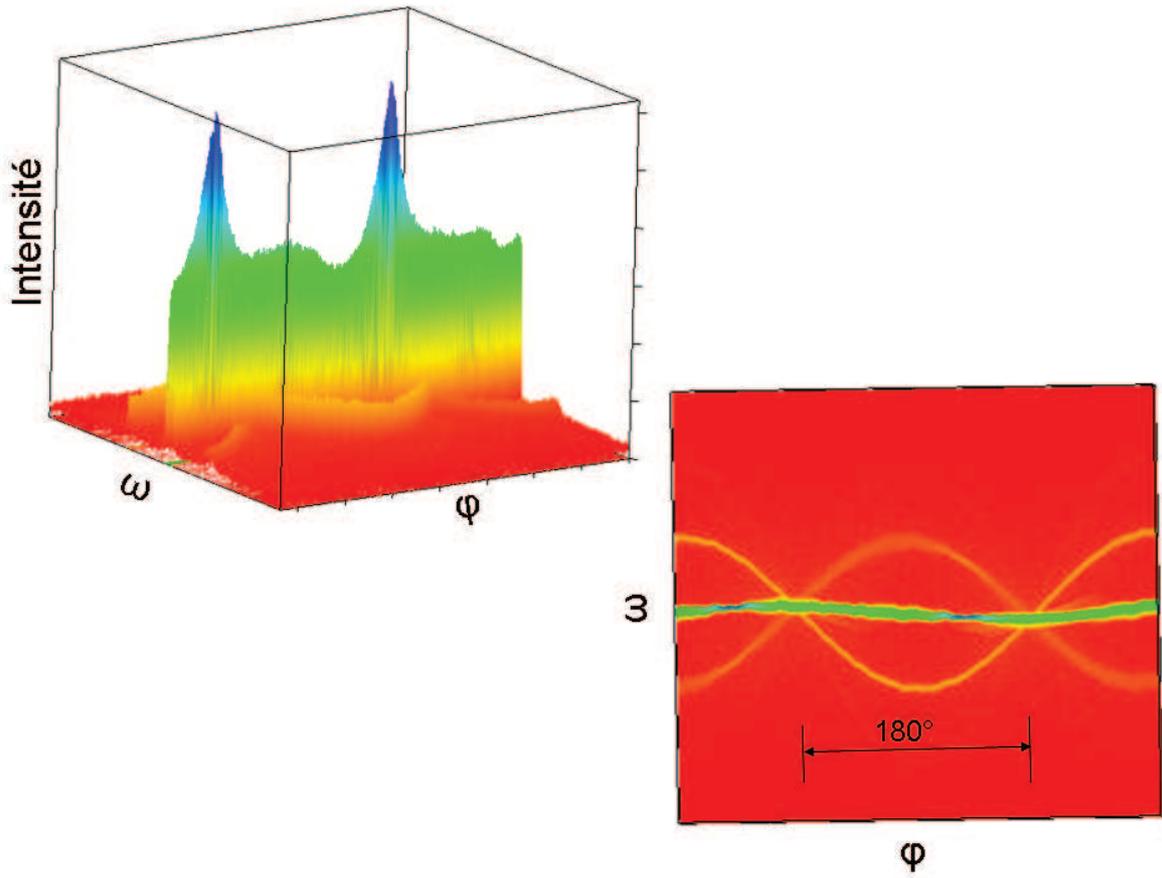


FIG. II.42 – *Dépendance azimutale des rocking curves.*

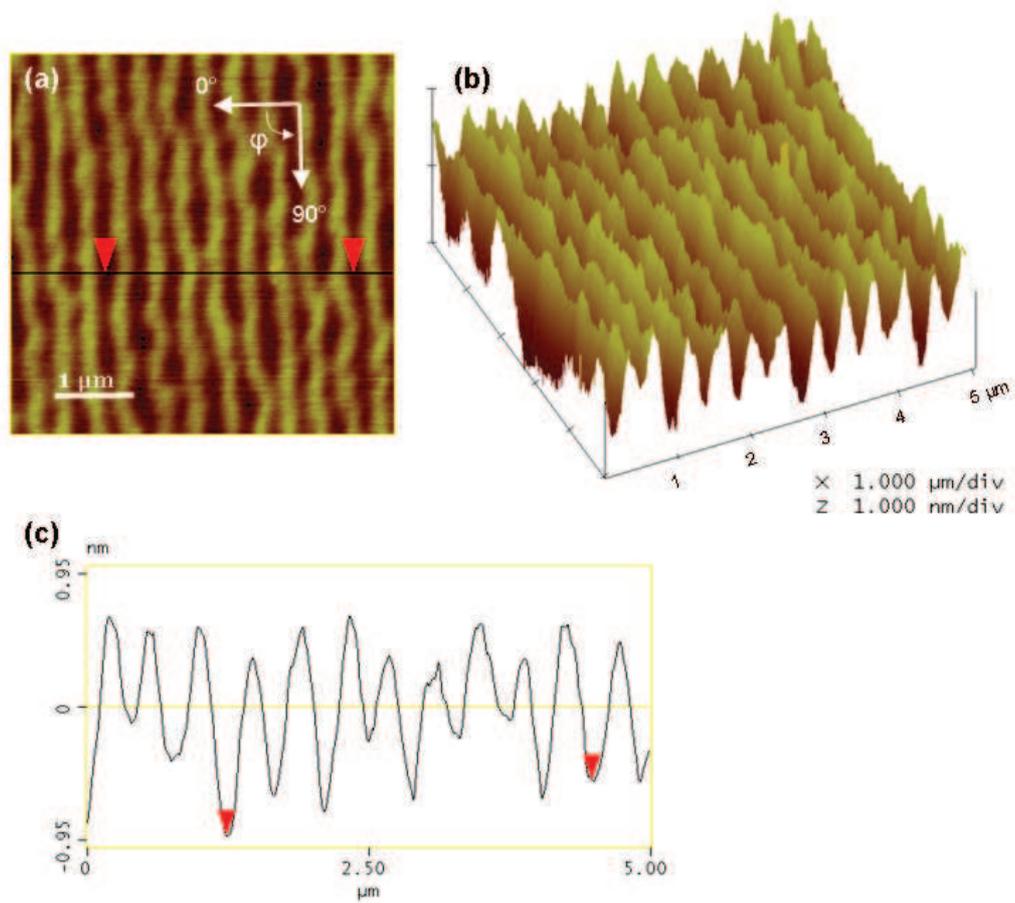


FIG. II.43 – Observations AFM de la surface de CoO : (a) topographie en 3D, (b) image 2D avec contraste de topographie et en (c) une coupe transverse dans la direction $\text{CoO } \langle 11\bar{2} \rangle$.

couche apparaît parfaitement plane dans l'azimut perpendiculaire. La longueur de cohérence obtenue à partir de la distance entre les pics des rocking curves correspond à la fois à la distance entre deux bords de marche à la surface du substrat et pourrait correspondre, d'après nos mesures, à la période caractéristique de la rugosité de la couche CoO.

On peut supposer que les bords de marches sont le siège de dislocations qui se propagent perpendiculairement au plan (111). Cette hypothèse est renforcée par le fait que dans la structure NaCl, les dislocations sont caractérisées par un vecteur de burger $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ et un plan de glissement $\{110\}$. En outre, la direction [111] est une direction polaire dans le CoO. Il se peut que pour minimiser l'énergie de paroi (liée à sa surface), celle-ci s'oriente perpendiculairement à la surface de la couche.

Des résultats similaires ont été obtenus dans des couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ [Pha94] avec une dépendance similaire en ϕ . Les auteurs ont attribué cette anisotropie à la rugosité de leur couche en proposant un modèle basé sur la propagation de défauts engendrés par un miscut du substrat sur l'épaisseur du film. Une partie de leurs résultats et leur interprétation sont contenus dans la figure II.44. La rugosité observée à l'AFM présente une anisotropie uniaxiale clairement reliée à la direction du miscut. Cette anisotropie se manifeste de la même façon dans les rocking curves avec la présence de pics satellites dans l'azimut correspondant à la fois à la direction dans laquelle est observée une rugosité maximale et à la direction de miscut.

II 7 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques de couches minces antiferromagnétiques de CoO pour mieux appréhender les effets du couplage d'échange F/AF. La croissance de CoO est rendue difficile par la coexistence quasi systématique de CoO et Co_3O_4 . Seule la pulvérisation cathodique réactive nous a permis d'obtenir une croissance en épitaxie de CoO (111) sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). Nous avons vu que la qualité cristalline des couches de CoO obtenues répond aux exigences que nous avons fixées pour l'étude du couplage F/AF.

La grande différence de paramètre de maille se traduit par une large densité de dislocations qui semblent concentrées à l'interface avec le saphir. La structure est presque totalement relaxée sur toute l'épaisseur de la couche. Des franges d'interférences apparaissent sur les réflexions symétriques, ce qui traduit une épaisseur finie et homogène. Nous avons identifié des plans préférentiels pour la propagation de défauts, directement liés au miscut du substrat. Ces défauts se propagent dans les plans perpendiculaires ce qui donne lieu à des profils de rocking curves particuliers sur lesquels un phénomène d'interférences apparaît. La distance entre ces plans est régulière, du fait qu'elle est définie par le miscut, et est de l'ordre de 240 nm. Ceci est très intéressant pour l'étude magnétique puisque cette distance est bien supérieure à la taille des particules (4 nm).

Une légère compression de la maille (inférieure au pourcent) est observée à température ambiante dans la direction de croissance [111]. Nous savons que l'ordre magnétique entraîne en outre une contraction de la maille dans la direction [001] et que les spins de AF s'orientent alors dans une direction intermédiaire entre les directions de types $[11\bar{2}]$ et [001]. La compression dans la direction [111] même

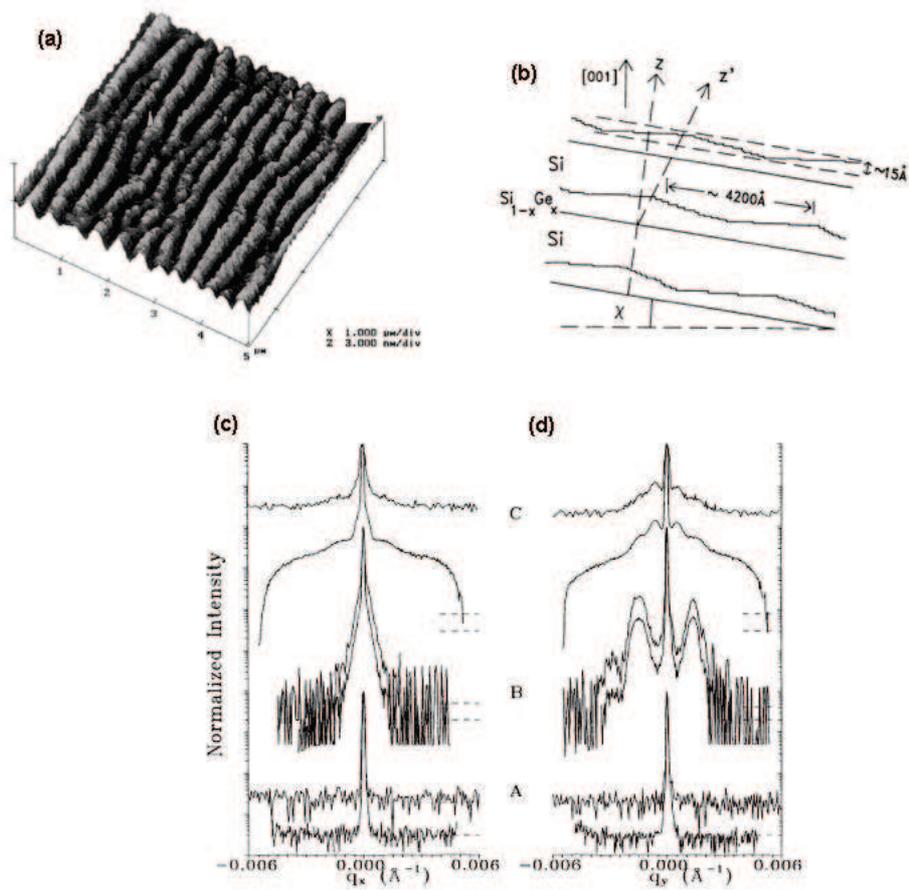


FIG. II.44 – Résultats similaires obtenus en diffraction de rayons X et AFM sur une couche épitaxiée de SiGe sur Si : (a) vue topographique en 3D, (b) illustration du modèle proposé, (c) et (d) rocking curves autour des raies symétriques de SiGe pour des angles d'azimut respectivement de 0° et 90° [Pha94].

faible peut avoir des conséquences sur l'anisotropie des moments magnétiques de CoO au vu de sa grande sensibilité aux contraintes élastiques.

Il est intéressant de noter que le CoO présente cet avantage d'avoir une température de Néel suffisamment proche de la température ambiante pour faciliter une étude de ces effets magnétoélastiques. Il suffirait d'un refroidissement de quelques dizaines de degrés, relativement simple à mettre en oeuvre, pour permettre cette analyse. Il aurait été d'ailleurs intéressant de voir si nous pouvions lier une éventuelle déformation due à la transition magnétique aux résultats obtenus en magnétométrie.

BIBLIOGRAPHIE

- [Amb96] T. Ambrose, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1743 (1996).
- [Amb98] T. Ambrose, L. C. Chien, *J. Appl. Phys.* **83**, 7222 (1998).
- [Ant99] W. J. Antel, Jr., F. Perjeru, G. R. Harp, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1439 (1999).
- [Bou03] D. Bouchet, C. Colliex, *Ultramicroscopy* **96**, 139 (2003).
- [Cha68] C. C. Chang, *J. Appl. Phys.* **39**, 5570 (1968).
- [Chi01] R. Chierchia, T. Böttcher, S. Figge, M. Diesselberg, H. Heinke, D. Hommel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **228**, 403406 (2001).
- [Csi05] S. I. Csiszar, M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, T. Hibma, L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 187205 (2005).
- [Gan93] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Appl. Phys.* **73**, 6964 (1993).
- [Gok01] N. J. Gokemeijer, R. L. Penn, D. R. Veblen, L. C. Chien, *Phys. Rev. B* **63**, 174422 (2001).
- [Gro00] V. Großmann, H. Heinke, K. Leonardi, D. Hommel, *J. Cryst. Grow.* **214**, 447 (2000).
- [Hec77] M. Hecq, A. Hecq, J. Van Cakenberghe, *Thin Solid Film* **42**, 97 (1977).
- [Her78] D. Herrmann-Ronzaud, P. Burette, J. Rossat-Mignod, *Journ. Phys. C : Solid State Phys.* **11**, 2123 (1978).
- [Hur04] T. B. Hur, Y.-H. Hwang, H.-K. Kim, H.-L. Park, *J. Appl. Phys.* **96**, 1740 (2004).
- [Kag97] V. M. Kaganer, R. Köhler, M. Schmidbauer, R. Opitz, B. Jenichen, *Phys. Rev. B* **55**, 1793 (1997).
- [Kap54] J. I. Kaplan, *J. Chem. Phys.* **22**, 1709 (1954).
- [Kan57] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **17**, 197 (1957).
- [Käs02] G. Kästle, H.-G. Boyen, B. Koslowski, A. Petzl, F. Weigl, P. Ziemann, *Surf. Sci.* **498**, 168 (2002).
- [Kid95] P. Kidd, P. F. Fewster, N. L. Andrew, *Journ. Phys. D. Appl. Phys.* **28**, 133 (1995).
- [Kon60] H. Kondoh, *Journ. Phys. Soc. Jap.* **15**, 1970 (1960).

- [Met98] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Scuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk *Philosophical Magazine A* **77**, 4 (1998).
- [Mas98] K. Masek, V. Matolin, *Thin Solid Film* **317**, 183 (1998).
- [Mei57] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 3 (1957).
- [Met97] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmmer, H. Schuster, H. Göbel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 529 (1997).
- [Mic91] P. F. Miceli, C. J. Palmstrom, K. W. Moyers, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1602 (1991).
- [Moc00a] C. Mocuta, A. Barbier, G. Renaud, *Appl. Surf. Sci.* **162-163**, 56 (2000).
- [Moc00b] C. Mocuta, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (2000).
- [Now07] G. Nowak, A. Remhof, F. Radu, A. Nefedov, H.-W. Becker, H. Zabel, *Phys. Rev. B* **75**, 174405 (2007).
- [Ohl03] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey, J. Stöhr *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017203 (2003).
- [Pet08] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langell, *J. Mol. Cat. A Chem.* **281**, 49 (2008).
- [Pha94] Y. H. Phang, C. Teichert, M. G. Lagally, L. J. Peticolos, J. C. Bean, E. Kasper, *Phys. Rev. B* **50**, 19 (1994).
- [Rot58] W. L. Roth, *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).
- [Rot64] W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
- [Sas79] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, *Proc. Jap. Acad.* **55**, 43 (1979).
- [Sch98] T. C. Schultess, W. H. Butler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4516 (1998).
- [Set03] A. Setiawan, H. J. Ko, S. K. Hong, Y. Chen, T. Yao, *Thin Solid Film* **445**, 213 (2003).
- [Sil81] P. S. Silinski, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **24**, 419 (1981).
- [Son96] G. Song, M. Geitz, A. Abromeit, H. Zabel, *Phys. Rev. B* **54**, 14093 (1996).
- [Sri97] V. Srikant, J. S. Speck, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **82**, 4286 (1997).
- [Sto48] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. Lond. Ser. A.* **240**, 599 (1948).
- [Tan03] Y. J. Tang, D. J. Smith, B. L. Zink, F. Hellman, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **67**, 054408 (2003).
- [Yam66] T. Yamada, *J. Phys. Soc. Jap.* **21**, 664 (1966).
- [Wan08] Y. Wang, Y. Zhang, Y. Cao, M. Lu, J. Yang, *J. All. Comp.* **450**, 128 (2008).

III

LE COUPLAGE D'ÉCHANGE F/AF ET APPLICATION AUX AGRÉGATS

III 1 Introduction

Lorsque nous avons évoqué les différentes natures d'anisotropie magnétique, nous avons fait la distinction entre l'interaction d'échange (10-100 meV), isotrope, et l'anisotropie magnétique, plus faible, qui fixe l'orientation globale de l'aimantation. Ce chapitre est consacré à l'anisotropie qui résulte de l'interaction d'échange des spins situés à l'interface entre deux matériaux magnétiques.

Le couplage d'échange se manifeste dans différents systèmes, constitués en général d'un matériau ferromagnétique (F) au contact d'un matériau antiferromagnétique (AF) [Nog05], ferrimagnétique (Fi) [Kru08] ou encore de type 'verre de spins' (SG 'Spin Glass') [Ali07]. C'est pour le couplage F/AF qu'on trouve le plus grand nombre de résultats expérimentaux. C'est dans ce système qu'ont été observés pour la première fois les effets du couplage [Mei57] et que les effets sont les plus prononcés du fait de la possibilité d'avoir une grande différence d'anisotropie magnétique entre les matériaux F et AF. Par exemple, pour le système CoO / Co, on a $K_{AF} \approx 100K_F$.

L'anisotropie d'échange est aujourd'hui largement utilisée dans des technologies de pointes. Elle sert notamment à augmenter l'anisotropie magnétique des couches de référence dans les têtes de lectures des mémoires magnétiques [Die96]. Dans les objets nanométriques, cette augmentation d'anisotropie pourrait permettre de repousser la limite superparamagnétique [Sku03], ouvrant ainsi la voie vers des applications et des innovations technologiques intéressantes, notamment dans le domaine du stockage d'information. En effet, pour ce type d'application, on cherche à pouvoir manipuler l'aimantation de domaines nanométriques de plus en plus petits. La figure III.1 présente l'évolution de l'aimantation rémanente d'une assemblée de particules de cobalt de 4 nm de diamètre environ, dans une matrice non magnétique (Al_2O_3) ou AF (CoO). Alors que l'anisotropie magnétique intrinsèque des nanoparticules de cobalt (pour ce diamètre) conduit à une température de blocage superparamagnétique autour de 15

K, cette dernière est repoussée autour de la température ambiante lorsque les agrégats sont dans une matrice CoO.

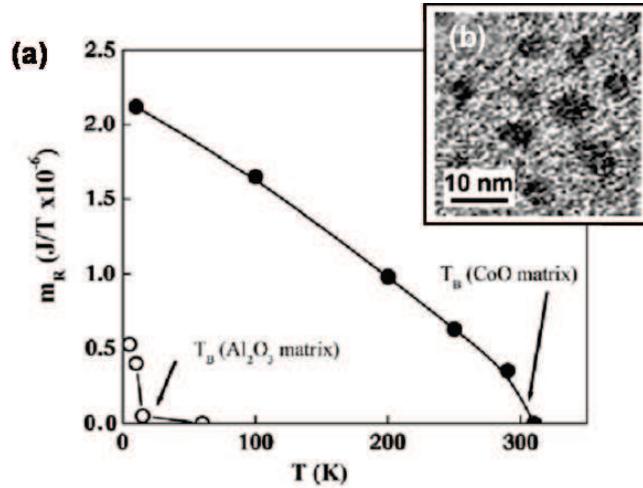


FIG. III.1 – Dépendance en température de l'aimantation rémanente (a) d'une assemblée d'agrégats Co de 4 nm, contenue dans une matrice non magnétique (points blancs) ou de type cœur(F)-coquille(AF) dans une matrice antiferromagnétique (points noirs). (b) est une image obtenue par microscopie électronique en transmission d'une assemblée d'agrégats cœur(F)-coquille(AF) telle que celle caractérisée par magnétométrie [Sku03].

Du point de vue de la recherche fondamentale, l'anisotropie d'échange a motivé de nombreuses études depuis sa découverte dans les années 1950 [Mei57]. Malgré l'abondance des résultats expérimentaux, les mécanismes du couplage d'échange à l'échelle microscopique restent mal compris. La convergence de l'ensemble des résultats autour d'un seul modèle théorique semble difficile tant ils peuvent paraître parfois contradictoires. En outre, il existe encore peu de moyens expérimentaux permettant de sonder la configuration des spins à la surface de AF, même si des techniques comme l'analyse XMCD permettent aujourd'hui d'envisager ce genre d'étude.

Jusqu'à présent, les travaux expérimentaux et théoriques traitant du couplage d'échange F/AF dans les nanoparticules portaient principalement sur des systèmes de type cœur(F)-coquille(AF) [Sku03] [Dob05] [Igl08a] [Igl08b] [Por06]. Le système F/AF est alors contenu dans le volume d'une nanoparticule, ce qui peut constituer un intérêt fort, notamment pour d'éventuelles applications dans le domaine médical. La grande surface d'interaction entraîne des effets prononcés sur les cycles d'aimantation tels que le décalage d'échange, l'apparition d'une aimantation irréversible ou l'augmentation de la coercivité. Les mêmes manifestations du couplage ont été observées avec des assemblées de nanoparticules noyées dans des matrices métalliques de $Mn_{48}Pt_{52}$ mais dans ce cas les effets se superposent à des caractéristiques propres au matériau antiferromagnétique [Mor06]. Durant ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour des agrégats ferromagnétiques de cobalt, nickel et nickel-cuivre noyées dans une matrice AF, ce qui nous permet de traiter de l'influence de la nature du matériau F.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de l'anisotropie d'échange, il convient

de contrôler la configuration des spins à l'interface. Dans les cas présentés plus haut et étudiés jusqu'à présent, l'interface F/AF est grande mais complexe et la configuration magnétique de AF à l'interface est mal définie. Nous avons vu dans le chapitre précédent que nous sommes en mesure d'étudier pour la première fois des assemblées de particules ferromagnétiques couplées par échange à une surface AF parfaitement orientée CoO (111) sur $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). Dans ce système, la surface d'interaction est plus petite mais uniforme. D'après ce qu'on a vu dans le chapitre II, on peut supposer que chaque particule repose sur un seul domaine AF. Nous présentons ici les résultats magnétiques obtenus pour des assemblées de particules $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ et Co déposées sur CoO (111).

III 2 Manifestations du couplage et description phénoménologique

D'une manière générale, le couplage d'échange se manifeste dès lors que AF est magnétiquement ordonné (en dessous de T_N). Il est établi que le couplage est directement lié aux propriétés magnétiques de AF et nécessite sa mise en ordre magnétique, généralement obtenue en refroidissant le système sous champ à travers T_N . Le champ appliqué lors du refroidissement est noté par la suite H_{FC} ('FC' pour Field Cooling).

III 2.1) Découverte de l'anisotropie d'échange

Les premières manifestations du couplage ont été observées sur des cycles d'aimantation de micro-particules de cobalt partiellement oxydées [Mei56]. Ces courbes d'aimantation mesurées à 77 K sont contenues sur la figure III.2.

Le refroidissement de l'assemblée de particules à champ nul conduit à une courbe d'aimantation centrée (représentée en trait discontinu). En revanche lorsque le système est refroidi sous un champ positif de 10 kOe, on observe un décalage du cycle vers les champs négatifs. Ce décalage s'accompagne d'une déformation du cycle qui apparaît plus 'carré' et d'une augmentation de la coercivité d'un facteur deux.

Des mesures de couple ont mis en évidence une contribution à l'anisotropie magnétique en $\sin(\theta)$ s'ajoutant à la contribution intrinsèque uniaxiale en $\sin^2(\theta)$. Ce résultat est essentiel puisqu'il montre le caractère unidirectionnel de l'anisotropie d'échange.

III 2.2) Manifestations du couplage

La manière la plus simple de mettre en évidence le couplage d'échange est de mesurer des cycles d'aimantation. Les deux effets les plus généralement observés sont le décalage de la courbe d'aimantation selon l'axe des champs et l'élargissement du cycle d'hysteresis. Ces deux effets sont illustrés sur la figure III.3.

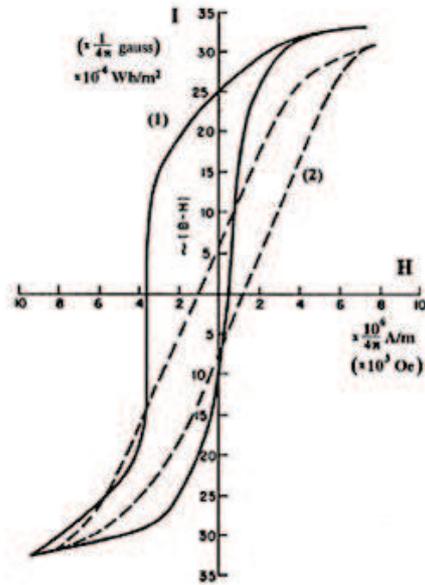


FIG. III.2 – Cycles d'aimantations de microparticules de cobalt à 77 K refroidies à partir de la température ambiante sans appliquer de champ magnétique (1) et en appliquant un champ de +10 kOe (2).

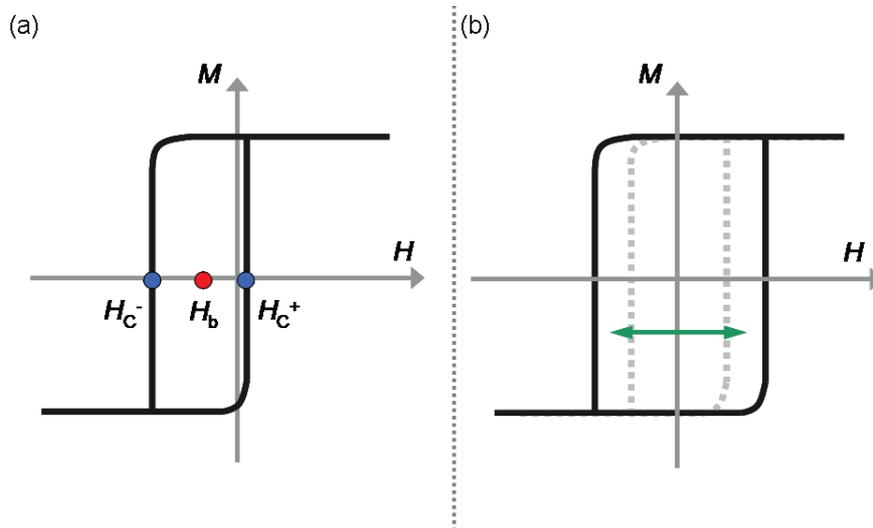


FIG. III.3 – Manifestations du couplage d'échange. (a) Décalage du cycle d'aimantation. (b) Augmentation de la coercivité.

a Décalage d'échange ou 'exchange bias'

On caractérise le décalage d'échange par la valeur du champ de décalage ou champ d'échange, noté H_b dans la suite. Sa valeur est donnée par la relation :

$$H_b = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2} \quad (\text{III.1})$$

où H_c^+ et H_c^- sont respectivement les valeurs des champs coercitifs mesurés après saturation dans le sens des champs négatifs et positifs (le sens d'application de H_{FC} définissant le sens positif des champs). Le cas le plus généralement rencontré est $H_b < 0$. Néanmoins, quelques auteurs ont observé un champ d'échange positif, notamment dans des bicouches Fe/FeF₂ [Nog96], résultat d'une configuration très particulière des spins de AF à l'interface.

Des résultats ont mis en évidence l'influence de H_{FC} sur H_b [Amb98]. L'origine du décalage réside essentiellement dans la configuration des spins de F lors du refroidissement à travers T_N . En refroidissant le système sans appliquer de champ magnétique, on observe un décalage d'échange qui varie avec la valeur de l'aimantation rémanente de la couche F mesurée au dessus de T_N [Mil99]. Il est généralement admis que c'est principalement le couplage d'échange F/AF et non H_{FC} qui gouverne l'orientation des spins de AF [Bor98].

b Augmentation de la coercivité

Le champ d'échange traduit le caractère unidirectionnel de l'anisotropie d'échange. Une des deux positions stables de l'anisotropie uniaxiale de F devient métastable. L'amplitude moyenne de la barrière d'énergie séparant les deux états peut être inchangée mais généralement, le champ d'échange s'accompagne d'une augmentation de la barrière énergétique. Cela se traduit sur la courbe d'aimantation par un élargissement du cycle d'hysteresis comme l'illustre la figure III.3(b).

L'augmentation du champ coercitif est fréquemment observé. Celle-ci atteint une valeur maximale lorsque l'aimantation est mesurée dans la direction de l'anisotropie d'échange. Elle est en général attribuée à une rotation des spins de AF.

c Effet de trainage magnétique

Le trainage magnétique ou 'training effect' est la minimisation des effets du couplage d'échange par retournements successifs de l'aimantation de F [Vel00] [Zhe04]. Il est attribué au dépiégeage progressif des spins de AF.

III 3 Modélisation du couplage d'échange

Depuis l'interprétation phénoménologique proposée par Meiklejohn et Bean (MB), de nombreux modèles se sont succédés dans le but notamment de comprendre la surestimation systématique des valeurs de H_b calculées avec un modèle de type MB par rapport aux observations expérimentales.

Si il existe une controverse portant principalement sur la configuration locale des spins à l'interface et les mécanismes mis en jeux à l'échelle microscopique, certains principes sont acceptés de tous. En particulier, les auteurs s'accordent à considérer que le couplage d'échange est localisé à l'interface F/AF et qu'il correspond à l'interaction des spins de F avec ceux de AF situés à proximité de la surface de contact. Cependant, les caractéristiques structurale, chimique, topographique et magnétique de l'interface F/AF conditionnent l'amplitude de H_b , ce qui rend son étude formidablement complexe.

III 3.1) Énergie d'interaction

Les effets du couplage résultent de la compétition entre différentes contributions énergétique. L'énergie magnétique du système F/AF lors d'une mesure de cycle d'aimantation à basse température peut s'exprimer sous la forme :

$$E = E_Z + E_{K_F} + E_{int} + E_{K_{AF}} \quad (\text{III.2})$$

où E_Z est l'énergie Zeeman, E_{K_F} et $E_{K_{AF}}$ sont respectivement les énergies d'anisotropie intrinsèque de F et AF, et E_{int} est l'énergie d'interaction F/AF.

Lors du retournement de l'aimantation de F, le champ d'échange H_b correspond à la valeur de champ tel que l'énergie Zeeman de F ($H_b M_F V_F$) soit égale à l'énergie d'interaction E_{int} . En faisant l'hypothèse qu'il s'agit d'une énergie d'interface, on peut l'exprimer sous la forme du produit d'une densité surfacique d'énergie d'interaction σ_{int} par la surface de couplage A_{int} . Ainsi, il vient l'expression de H_b suivante :

$$H_b = - \frac{\sigma_{int} A_{int}}{M_F V_F}. \quad (\text{III.3})$$

III 3.2) Interface parfaite et non compensée

Le modèle le plus simple pour décrire l'interaction d'échange est de considérer une interface parfaite, non rugueuse et non compensée.

a Modèle de Meiklejohn et Bean : AF fixe

Ce modèle phénoménologique constitue un socle de base pour de nombreuses études traitant l'anisotropie d'échange [Nog99]. Son principe, simple, est illustré sur les figures III.4 et III.5. il correspond à l'interprétation formulée par Meiklejohn et Bean lors de la découverte de l'anisotropie d'échange.

Dans le système considéré, T_N est inférieure à T_C . Notons que c'est le cas le plus généralement rencontré. En outre, on considère une valeur de K_{AF} suffisamment grande pour que l'orientation des spins de AF soit rigide.

En appliquant H_{FC} à une température comprise entre T_N et T_C , on oriente les spins de F. Le système F/AF est alors dans un état F/P schématisé sur la figure III.4(a).

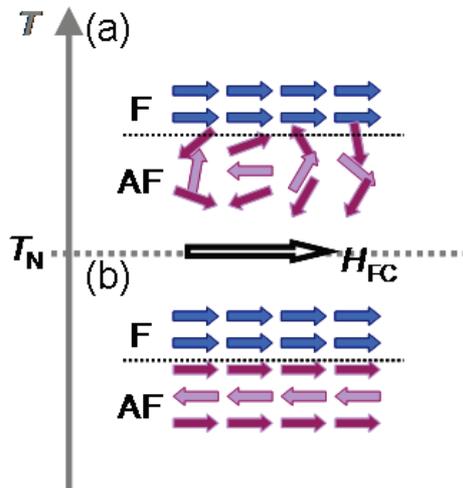


FIG. III.4 – Schéma de la mise en ordre magnétique dans l'idée d'une surface AF idéale et parfaitement non compensée. (a) Configuration des spins à une température T telle que $T_N < T < T_C$. (b) Ordre magnétique établi lors du refroidissement en dessous de T_N .

Lors du refroidissement en dessous de T_N , l'ordre magnétique dans AF s'initie. Il est établi que l'ordre dans AF est principalement guidé par la direction d'aimantation de F [Bor98]. L'interaction d'échange à l'interface F/AF conduit ici à l'alignement parallèle des spins de AF par rapport aux spins de F, comme l'illustre le schéma de la figure III.4(b). Dans le volume de AF, les spins suivent l'alignement adopté en surface.

L'aimantation nette de AF est bien sûr nulle. De plus, son anisotropie est souvent de quelques ordres de grandeur plus grande que celle du F, ce qui permet de supposer qu'il est fixe. Ainsi, à basse température, lorsqu'on mesure la courbe d'aimantation du système, seuls les spins de F vont tourner avec les variations de champ.

L'énergie magnétique du système devient alors :

$$E = E_{Z_F} + E_{K_F} + E_{int}. \quad (\text{III.4})$$

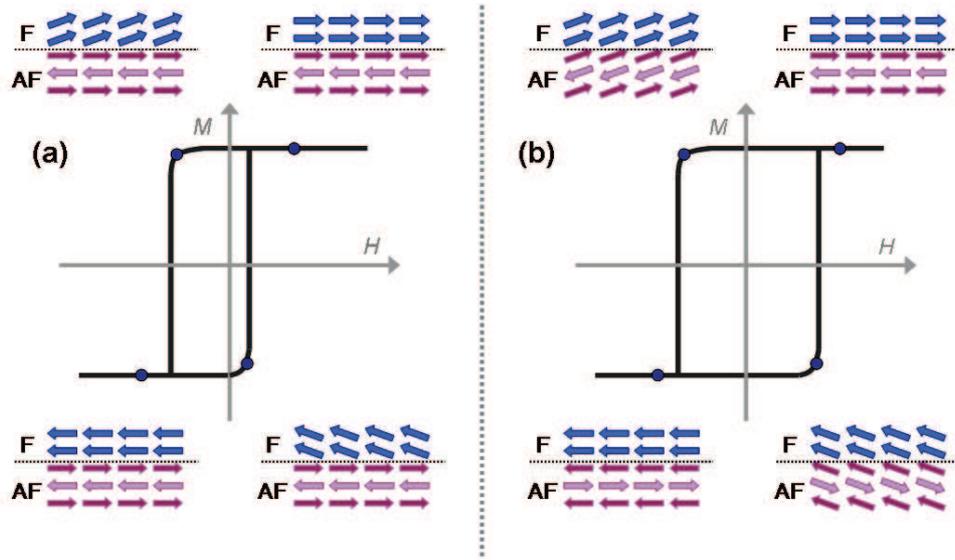


FIG. III.5 – Modèle simple considérant une interface F/AF idéale. (a) Processus de retournement d'aimantation associé au décalage d'échange. (b) Mécanisme menant à l'augmentation de la coercivité.

En se plaçant dans le cas où les directions d'anisotropie de F et AF sont parallèles à la direction d'application du champ magnétique, l'énergie E peut s'écrire :

$$E = -HM_F V_F \cos(\theta) + K_F V_F \sin^2(\theta) - \sigma_{\text{int}} A_{\text{int}} \cos(\theta). \quad (\text{III.5})$$

En regroupant E_Z et E_{int} , on obtient :

$$E = -\left(H + \frac{\sigma_{\text{int}} A_{\text{int}}}{M_F V_F}\right) M_F V_F \cos(\theta) + K_F V_F \sin^2(\theta). \quad (\text{III.6})$$

À l'état saturé initial, les spins à l'interface sont parallèles et alignés dans la direction de H_{FC} (sens positif). Lorsqu'on diminue la valeur du champ appliqué, on crée un couple sur \vec{M}_F qui résulte à la fois de son anisotropie intrinsèque et de l'interaction avec l'aimantation nette de la surface non compensée de AF. Cette interaction va tendre à retenir \vec{M}_F dans sa configuration initiale. Cela conduit à l'augmentation de la valeur de champ nécessaire à son retournement et par conséquent une augmentation de la valeur absolue de H_c^- . Dans ce nouvel état saturé (du côté des champs négatifs), les spins à l'interface sont frustrés, ce qui en fait un état métastable. En revenant à des valeurs positives de champ, les deux contributions au couple s'exerçant sur \vec{M}_F (anisotropie et couplage F/AF) sont cette fois en opposition. Le couplage F/AF favorise le retournement \vec{M}_F tandis que son anisotropie tend à retenir \vec{M}_F dans sa direction facile. Cela conduit à une diminution de la valeur de H_c^+ .

L'effet conjugué de l'augmentation de H_c^- et la diminution de H_c^+ conduit au décalage du centre de symétrie de la courbe d'aimantation d'un champ H_b dont la valeur est donnée par la relation III.3.

La principale difficulté réside dans l'évaluation de σ_{int} . On serait tenter *a priori* de considérer à l'interface une interaction d'échange comparable à l'énergie d'échange liant deux spins de F ou AF. De plus, ces interactions d'échange dans le volume F et AF sont comparables au signe près. On remarque que J_{AF} est souvent légèrement inférieure à J_{F} d'où en général $T_{\text{N}} < T_{\text{C}}$. En faisant cela, on trouve systématiquement une valeur de H_{b} de quelques ordres de grandeurs plus grande que les mesures expérimentales.

On remarque enfin que si l'interaction d'échange F/AF est forte devant le terme d'énergie Zeeman, les spins de F restent fixes quel que soit le champ appliqué. Il en résulte une aimantation constante et irréversible. On peut observer ce cas expérimentalement lorsque le volume de F est suffisamment petit, par exemple dans les nanoparticules cœur(F)-coquille(AF) de cobalt oxydées [Dob05].

Il existe peu d'étude du couplage d'échange dans les systèmes F/AF avec $T_{\text{C}} < T_{\text{N}}$ et les travaux de Chien *et coll.* [Cai99] [Wu98] sur des bicouches FeNiB/CoO montrent des résultats surprenants, avec le champ coercitif qui disparaît à T_{C} et le champ de décalage qui persiste jusqu'à T_{N} .

b Couplage colinéaire : Retournement cohérent des spins de AF

Dans le cas précédent, le terme d'énergie $E_{K_{\text{AF}}}$ dominait. Nous avons mentionné que K_{AF} est souvent supérieur à K_{F} de deux ordres de grandeur. Néanmoins, les défauts cristallins ou une faible épaisseur de AF peuvent être à l'origine de la diminution de K_{AF} .

Dans ce cas, les spins de AF sont sensibles au champ appliqué tout comme les spins de F. En supposant un retournement cohérent dans AF, on garde une aimantation de AF nulle à tout moment. Les spins AF à l'interface sont entraînés par les spins F dans leur rotation. L'énergie magnétique du système s'écrit alors :

$$E = -HM_{\text{F}}V_{\text{F}} \cos(\theta) + K_{\text{F}} V_{\text{F}} \sin^2(\theta) + K_{\text{AF}} V_{\text{AF}} \sin^2(\theta), \quad (\text{III.7})$$

d'où

$$E = -HM_{\text{F}}V_{\text{F}} \cos(\theta) + (K_{\text{F}} + K_{\text{AF}} \frac{V_{\text{AF}}}{V_{\text{F}}})V_{\text{F}} \sin^2(\theta). \quad (\text{III.8})$$

Finalement, tout se passe comme si on augmentait l'anisotropie K_{F} . Cela se traduit par une augmentation de la barrière d'énergie séparant les deux états stables de l'aimantation donc une augmentation de la coercivité du système mais n'entraîne aucun décalage d'échange.

c Couplage colinéaire : paroi de domaine dans l'AF parallèle à la surface

Les effets de taille finie tendent à réduire K_{AF} . On peut supposer que la valeur de K_{AF} est plus faible en surface et que les spins de AF peuvent partiellement se retourner. Ce principe a été évoqué par Néel [Nee67] puis repris par Mauri [Mau87]. Dans son modèle, Mauri considère une paroi de domaine dans AF parallèle à l'interface, diminuant l'énergie d'échange en surface en la répartissant sur plusieurs

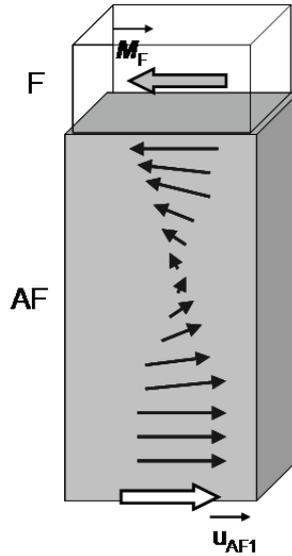


FIG. III.6 – Illustration de la configuration des moments de spin d'un des deux sous-réseaux de AF à proximité de l'interface F/AF, d'après le modèle de Mauri [Mau87].

couches superficielles de AF. Dans le volume, la configuration des spins de AF reste insensible au retournement d'aimantation de F, comme illustré sur le dessin de la figure III.6.

Du fait de la présence d'une paroi de domaine, l'état représenté sur la figure III.6 est métastable. La dissymétrie des minimums locaux d'énergie conduit à un décalage de la courbe d'aimantation dont la valeur dépend notamment de l'interaction d'échange J_{AF} :

$$H_b \propto \frac{\sqrt{J_{AF} K_{AF}}}{M_F V_F}. \quad (\text{III.9})$$

Notons que selon la valeur du rapport J_{AF}/J_F notamment, la paroi peut se situer dans AF ou F. Les valeurs des champs de décalage ainsi calculées sont plus faibles que celles obtenues en supposant un AF rigide et se rapprochent des valeurs expérimentales. On remarque enfin que ce modèle ne permet pas à lui seul d'expliquer l'augmentation de la coercivité généralement observée.

Jusqu'à présent, nous avons considéré une surface AF idéale et non compensée. En gardant les mêmes considérations que plus haut, une surface AF compensée n'entraînerait aucun effet sur le retournement d'aimantation de F. Néanmoins, certains résultats expérimentaux montrent des effets du couplage dans le cas d'une surface AF compensée.

d Couplage perpendiculaire et 'spin flop'

L'existence d'un champ d'échange avec une surface AF parfaitement compensée a été mis en évidence dans un système de bicouches Fe/FeF₂(110) [Nog96] [Mor96]. Une interprétation de ces résultats est donnée par les calculs micromagnétiques effectués par Koon [Koo97]. Ses résultats suggèrent

un couplage perpendiculaire entre les spins à l'interface. Plus précisément, ils mettent en évidence une configuration énergétiquement favorable dans laquelle les spins de F sont couplés de manière colinéaire à la résultante d'un spin-flop à la surface de AF.

Outre cette configuration perpendiculaire, on retrouve une paroi de domaine dans AF parallèle à l'interface F/AF, comme dans le modèle proposé par Mauri et décrit plus haut.

En considérant la possibilité d'une rotation hors plan de l'aimantation, Schulthess *et coll.* ont montré que le modèle de Koon, qui ne considère qu'une rotation dans le plan, ne permet pas d'expliquer le décalage du cycle d'aimantation car si on autorise une rotation des spins hors du plan dans lequel le champ magnétique est appliqué alors il n'y a pas d'anisotropie d'échange [Sch98].

III 3.3) Interface réelle

En supposant que H_b résulte directement de l'interaction de type Heisenberg entre les spins de l'interface avec une intégrale d'échange J_{int} , on peut écrire H_b comme :

$$H_b = \frac{J_{\text{int}} A_{\text{int}} \vec{S}_F \cdot \vec{S}_{\text{AF}}}{a^2 M_F V_F} \quad (\text{III.10})$$

avec \vec{S}_F et \vec{S}_{AF} les moments de spins de F et AF. En considérant les constantes d'interaction de volume dans AF ou F et une surface idéale parfaitement non compensée, on obtient des valeurs de H_b bien supérieures à ce qui est observé expérimentalement.

Dans la plupart des systèmes de bicouches F/AF, une surface de AF parfaitement compensée mène à une plus grande coercivité de F mais ne présente pas de décalage d'échange et ce dernier est observé dès lors que la compensation est détériorée ou pour une surface parfaitement non compensée. Un tel résultat a été mis en évidence dans le système NiFe/CoO [Gok01].

En réalité, les couches élaborées en laboratoire ne sont pas parfaites, elles présentent généralement une rugosité non nulle à l'interface, des défauts cristallins à la surface et dans le volume, ou même des grains de taille finie. Tout cela contribue à rendre l'arrangement des spins en surface de AF inhomogène.

Des modèles rendent compte de ces imperfections à la surface de AF. C'est le cas notamment du modèle de Malozemoff qui prend en considération la rugosité d'une surface AF compensée [Mal88]. La topographie de la surface AF y crée un champ aléatoire qui est à l'origine de la formation de domaines magnétiques dont les parois sont cette fois perpendiculaires à la surface.

D'autres modèles concernent les AF polycristallins. Parmi eux, celui de Fulcomer *et coll.* considère une dispersion de taille de grain dans AF [Ful72]. Selon leur taille, le couplage F/AF associé diffère.

En outre, les lacunes ou inclusions d'élément non magnétiques dans le volume de AF peuvent conditionner le couplage à l'interface, c'est l'idée sur laquelle est basée le modèle de Nowak [Now02].

La taille des grains à l'interface conditionne la densité de spins non compensés et donc H_b . Plus la taille des grains est petite et plus la densité de spins non compensés à l'interface est grande. Il a

été montré expérimentalement et analytiquement que la densité de spins non compensés à l'interface est inversement proportionnelle à la taille des grains dans l'AF. Ainsi, à basse température, une grande densité de grains mène à une grande amplitude de H_b [Tak97].

III 3.4) Influence des épaisseurs de couche

L'influence de l'épaisseur de l'AF sur la valeur de H_b et la coercivité [Hu03] [Hu02] a été étudiée avec un modèle basé sur celui de S-W en ajoutant des termes rendant compte d'un couplage direct et d'un spin-flop. Cette étude montre en outre que si le spin-flop réduit systématiquement H_b , son influence sur la coercivité peut être opposée.

Des auteurs ont montré que la présence de défauts dans le volume de l'AF pouvait conditionner la valeur de H_b [Mil00].

Nous avons vu dans le chapitre précédent que nous étions capable de réaliser des couches de CoO épitaxiées (111), de faible rugosité. L'avantage significatif que présente notre système est que la longueur de cohérence de AF dans le plan est bien supérieure à la taille des particules. Ainsi, on peut affirmer qu'une grande majorité des particules étudiées, monodomaines, sont couplées à un domaine AF dans lequel l'ordre est bien défini et homogène à l'interface. De plus, l'interface que nous étudions est 2D.

III 4 Les agrégats (F) déposés sur CoO(111) épitaxié

Dans cette partie, nous étudions en parallèle le magnétisme d'une assemblée de particules Co et $Ni_{60}Cu_{40}$ déposée sur CoO (111).

III 4.1) Préparation des échantillons

Une couche mince de CoO de 20 nm est d'abord déposée sur substrat $\alpha - Al_2O_3$, à 200 °C, en pulvérisation cathodique réactive sous mélange mixte Ar/O₂ en proportion 85/15. Les agrégats $Ni_{60}Cu_{40}$ ou Co de 4 nm de diamètre sont ensuite déposés sur CoO à température ambiante. La densité d'agrégats est suffisamment grande pour réaliser des mesures SQUID et la plus faible possible pour minimiser les interactions entre particules. Pour les agrégats de cobalt, le taux de couverture est de 0,5 M.C. tandis que pour les agrégats de NiCu, il est de 1 M.C. environ.

III 4.2) Manifestation du couplage et dépendance en température

a Agrégats Co

Il est établi que les manifestations du couplage d'échange sont liées à l'ordre magnétique de AF. Dans les systèmes F/AF, l'écart entre la température de blocage et la température de Néel permet d'évaluer la qualité du couplage à l'interface. Récemment, Portemont *et coll.* [Por06] ont étudié une assemblée de particules de cobalt déposées sur une couche CoO amorphe et ont mesuré une température de blocage AF de 180 K. Sur la figure III.7 sont reportées nos résultats expérimentaux concernant l'évolution de H_b et H_c en fonction de la température pour les agrégats de cobalt. On remarque une diminution similaire de H_c et H_b quand la température augmente avec un rapport H_b/H_c d'environ 10%. Une diminution brutale de H_b est observée autour de 265 K, traduisant la disparition du couplage d'échange. Au delà de cette température critique, la courbe d'aimantation devient complètement réversible.

b Agrégats Ni₆₀Cu₄₀

Le fait qu'on retrouve la même tendance dans la diminution H_b et H_c peut s'expliquer par le fait que la température de blocage superparamagnétique (SP) des agrégats Co est du même ordre de grandeur ou supérieure à la température de blocage de l'anisotropie d'échange F/AF.

Sur la figure III.8 sont reportées les courbes FC-ZFC (pour un champ de 100 Oe) et la dépendance en température de H_b . Contrairement aux agrégats cobalt, la température de blocage SP est de l'ordre de 30 K pour les agrégats Ni₆₀Cu₄₀ sur CoO (111). Le décalage d'aimantation disparaît à la température de blocage (SP).

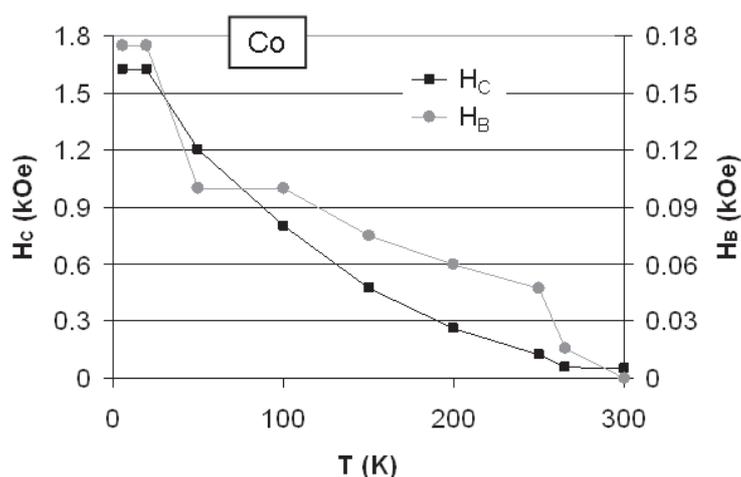


FIG. III.7 – Dépendance en température du champ d'échange H_b et du champ coercitif H_c pour une assemblée d'agrégats Co.

Bien que l'énergie d'interaction soit relativement faible dans ce cas, celle-ci n'en est pas moins négligeable surtout si on compare avec les valeurs trouvées avec les particules de cobalt ou de nickel pur, que nous présentons plus loin. En fait, dans ces trois systèmes l'énergie d'interaction est globalement proportionnelle à l'aimantation du matériau. L'observation du couplage d'échange dans le cas d'agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ est aussi un indice qu'il n'y a pas de ségrégation du cuivre à la surface de l'agrégat. Dans le cas contraire, la coquille de cuivre intercalée entre le coeur de nickel et la surface du CoO aurait pour effet de réduire très rapidement le couplage. Un tel effet a d'ailleurs été observé dans des tricouche Py/Cu/CoO où on note une décroissance exponentielle rapide du couplage en fonction de l'épaisseur de cuivre : avec seulement 2 monocouches de cuivre, le couplage est réduit des deux tiers [Gok97].

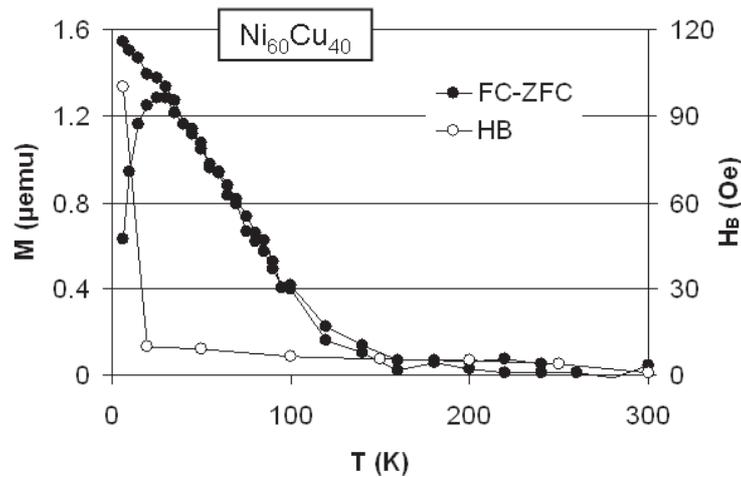


FIG. III.8 – Courbes FC-ZFC et dépendance en température de H_b pour une assemblée d'agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$.

c Surface et énergie d'interaction

Les valeurs de H_b à 6 K pour les agrégats Co et $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ sont respectivement de 170 Oe et 100 Oe. Ces valeurs peuvent paraître assez faibles par rapport aux résultats obtenus dans les bicouches F/AF. Néanmoins, la surface d'interaction dans notre système est plus petite et si on suppose que le couplage peut se ramener à une énergie d'interface σ_{int} , alors on s'attend à des valeurs H_b nécessairement plus faibles. La surface couverte par un réseau carré de particules sphérique est d'environ 80% de la surface totale de l'échantillon (carré). Supposons que 10% de la surface totale de l'agrégat soit couplée à AF (on rappelle qu'une facette de l'icosaèdre ne représente que 5% de sa surface). La surface d'interaction A_{int} représente seulement 8% de la surface totale de l'échantillon, soit $0,02 \text{ cm}^2$.

D'après l'équation III.3 qui lie σ_{int} à H_b , on trouve $\sigma_{\text{int}} = 0,77 \text{ erg.cm}^{-2}$ pour les agrégats Co et $\sigma_{\text{int}} = 0,05 \text{ erg.cm}^{-2}$ pour les agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour des bicouches NiFe/CoO ($0,14 \text{ erg.cm}^{-2}$ [Van07] ou Co/CoO ($0,19 \text{ erg.cm}^{-2}$ [Par00]).

III 4.3) Retournement d'aimantation dans le plan

Rappelons que les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 dans CoO sont respectivement de l'ordre de $2,7 \cdot 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $2 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ [Moc00].

Puisque la couche CoO est parfaitement orientée (111), il est intéressant de regarder comment s'établit le couplage d'échange lorsque le champ est appliqué dans un plan facile (c'est à dire le plan de l'échantillon) ou alors selon une direction difficile (la direction [111], normale à l'échantillon). On commence la discussion par les courbes d'aimantation mesurées dans le plan de l'échantillon.

a Résultats expérimentaux

Nous présentons sur les figures III.9 et III.10 les cycles d'aimantation mesurés respectivement sur des assemblées de particules Co et $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ après un refroidissement sous un champ de +30 kOe dans la direction de mesure. On remarque que l'aimantation à saturation de l'assemblée d'agrégats Co est celle du matériau massif (1400 emu.cm^{-3}). Pour ce qui est des particules $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$, elle est la même que pour une assemblée d'agrégats dans une matrice d'alumine (100 emu.cm^{-3}). Ces résultats montrent que l'aimantation mesurée dans le plan vient uniquement des agrégats et il n'existe pas de contribution de spins non compensés ou libres dans CoO.

Nous avons observé que quel que soit l'azimut dans lequel on mesure l'aimantation dans le plan (111), les courbes sont sensiblement les mêmes. Une étude du couplage d'échange de film mince FeNi (111) / CoO (111) a montré une légère variation de H_b en fonction de l'azimut (de l'ordre de 15 Oe) [Now07]. À partir de nos mesures, nous ne pouvons pas confirmer de si petites variations du fait de la résolution. On peut expliquer la faible variation de H_b avec l'azimut par le fait que les plans CoO (111) contiennent trois domaines S, ce qui conduit à une symétrie d'ordre 6 dans l'orientation des spins AF. De plus, la barrière d'énergie d'anisotropie dans le plan est faible. Pour ce qui est de l'assemblée d'agrégats, nous avons vu dans le chapitre I que les axes d'anisotropie des particules sont par défauts répartis de manière aléatoire dans le plan.

Pour les particules Co, nous comparons sur la figure III.9 les courbes mesurées après un refroidissement sous champ de +30 kOe et sans appliquer de champ. Le cycle 'zfc' n'est pas décalé. On observe un faible décalage du cycle 'fc' de 0,15 kOe et une légère augmentation du champ coercitif de 0,15 kOe.

Notons que le champ coercitif du cycle 'zfc' est de 1,45 kOe alors qu'il est d'environ 0,84 kOe pour des agrégats Co dans une matrice non magnétique et pour la même quantité [Por06]. Pour les particules $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$, on remarque sur la figure III.9(b) que le décalage est de 0,1 kOe pour un champ coercitif de 0,25 kOe alors que celui-ci est de 0,1 kOe pour des agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ dans une matrice d'alumine. Le rapport des champs coercitifs mesurés pour des agrégats couplés à CoO et dans un environnement non magnétique est sensiblement le même pour les agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ et Co.

Le couplage d'échange F/AF se manifeste donc à la fois par un décalage du cycle d'aimantation lorsque le système est refroidi sous champ magnétique et une augmentation significative de la coercivité même en l'absence de champ appliqué lors du refroidissement. La contribution uniaxiale à l'anisotropie

d'échange peut être reliée à la rotation des spins de AF dans le plan (111). Comme nous l'avons déjà mentionné, la constante K_2 dans CoO est faible. La rotation de l'aimantation de F entraîne celle des moments de AF par le couplage d'échange.

Le décalage des cycles d'aimantation, que ce soit pour les assemblées d'agrégats Co et $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$, résulte nécessairement d'une force de rappel. On peut expliquer la plus grande coercivité et le décalage d'échange observés par la création d'une paroi de domaine parallèle à l'interface F/AF telle que proposée dans les modèles de Stiles ou Mauri [Sti99] [Mau87].

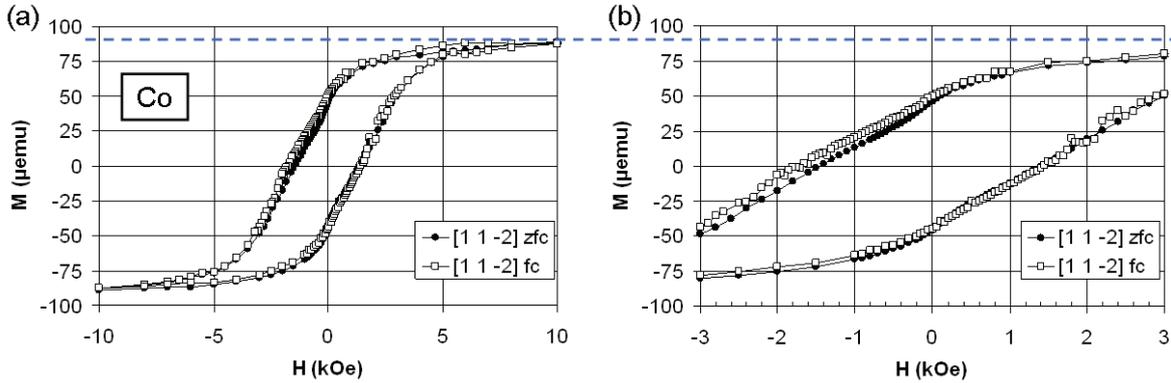


FIG. III.9 – Courbes d'aimantation à 6 K d'une assemblée de particules Co déposée sur CoO (111). La courbe 'fc' a été mesurée après refroidissement sous un champ magnétique de +30 kOe. Concernant la courbe 'zfc', le refroidissement a été effectué sans appliquer de champ. La ligne en trait discontinu indique l'aimantation à saturation de Co à l'état massif (1400 emu.cm^{-3}). (b) est un zoom de (a) autour de $H = 0$.

b Modélisation du retournement d'aimantation dans le plan

D'après les courbes d'aimantation dans le plan présentées plus haut, on ne peut pas savoir si le couplage est de type ferromagnétique ou antiferromagnétique et si la surface est magnétiquement compensée ou non.

Sous la particule, on suppose que les spins contenus dans un volume AF se retournent partiellement avec l'aimantation de F.

Pour illustrer le retournement, on choisit un plan (111) parfaitement non compensé et un couplage F à l'interface F/AF. AF_1 et AF_2 sont les deux sous réseaux antiparallèles de AF avec AF_1 en surface. Dans la couche CoO, on distingue une zone proche de l'interface où l'ordre magnétique AF est perturbé par le couplage et une zone plus éloignée de la surface dans laquelle les spins AF ne sont pas sensibles au retournement de l'aimantation de F. La figure III.11 illustre la configuration des spins dans F et à la surface de AF lors d'un balayage en champ.

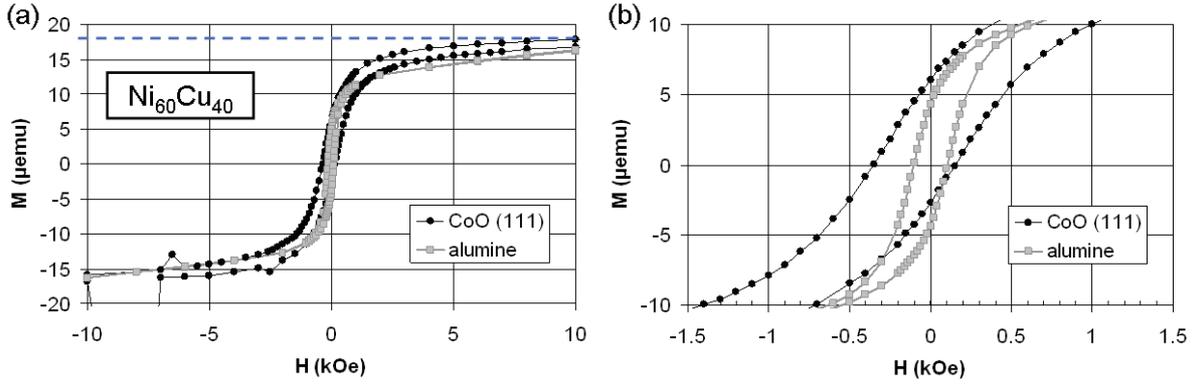


FIG. III.10 – Courbes d'aimantation à 6 K d'une assemblée de particules $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ déposée sur CoO (111) ou dans une matrice d'alumine. Les deux courbes d'aimantation ont été mesurées après refroidissement sous un champ magnétique de +30 kOe. La ligne en trait discontinu correspond à une aimantation à saturation de 100 emu.cm^{-3} . (b) est un zoom de (a) autour de $H = 0$.

À l'état saturé positif 'A', les spins F sont alignés sur la direction du champ appliqué H , tout comme les spins AF_1 . Les spins AF_2 sont orientés de manière antiparallèle aux spins AF_1 . L'ordre AF est inchangé.

À champ nul 'B', les spins F commencent à être sensibles à leur anisotropie. L'aimantation M_F est alors répartie dans un cône autour de la direction du champ.

Lorsque $H = H_c$ 'C', M_F est nulle, les spins F sont orientés en fonction de leur anisotropie et des spins AF_1 .

À l'état saturé négatif 'D', les spins F sont alignés sur la direction du champ appliqué, tout comme les spins AF_1 . Une frustration existe entre les spins des sous-réseaux AF à l'interface et l'ordre magnétique du volume. Cette frustration est répartie dans un petit volume AF sous l'agrégat.

Notons que le même raisonnement pourrait être fait avec une surface parfaitement compensée et l'existence d'un spin-flop dans AF. Les spins F seraient alors couplés par échange au moment résultant.

c Évaluation du volume AF dans lequel les spins se retournent

À partir des courbes d'aimantation mesurées ainsi que de l'interprétation des manifestations du couplage que nous venons de proposer, il est possible de déterminer un volume dans AF dans lequel les spins se retournent partiellement. Nous utilisons pour cela l'augmentation de H_c , notée ΔH_c , et qui s'exprime sous la forme :

$$\Delta H_c = H_a = \frac{2K_{AF} V_{AF}}{M_F V_F}. \quad (\text{III.11})$$

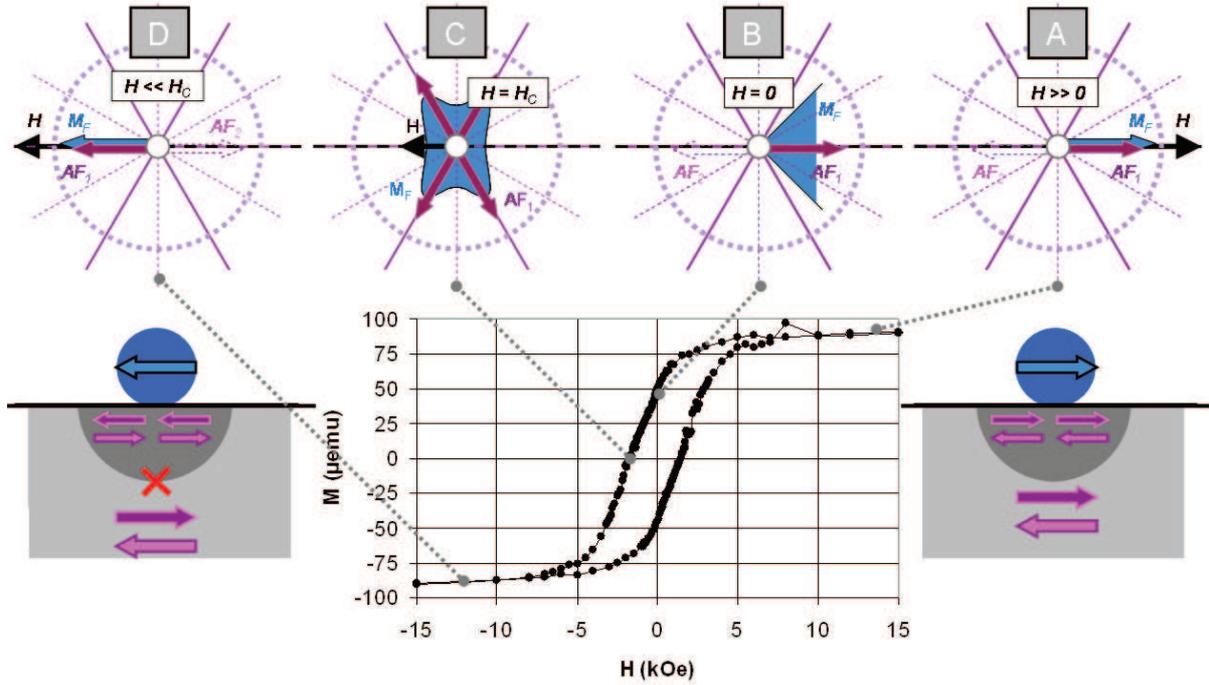


FIG. III.11 – Retournement d'aimantation dans le plan. Les schémas du haut montrent la configuration des spins dans le plan CoO (111) à différents stades du retournement d'aimantation de F. À l'état saturé, son aimantation est représentée par une flèche. Au cours du retournement d'aimantation, M_F est réparti sur un domaine d'angles. Les traits pleins indiquent les directions faciles de AF et en traits discontinus, les directions de type $[1\bar{1}0]$. AF_1 est le sous-réseau en surface et AF_2 est le sous-réseau directement sous la surface et couplé AF avec AF_1 . Les deux schémas de part et d'autre du cycle d'aimantation correspondent aux configurations à saturation. La croix symbolise un état de frustration magnétique qui crée une force de rappel.

Pour V_{AF} , on suppose une demi-sphère de rayon R_{AF} délimitant un volume sous un agrégat. En prenant pour K_{AF} la valeur de K_2 , et une particule F de 4 nm de diamètre, on trouve les valeurs suivantes :

- Agrégats Co : $R_{AF} = 3,2$ nm,
- Agrégats $Ni_{60}Cu_{40}$: $R_{AF} = 0,8$ nm.

Dans la limite où la densité de particules est suffisamment grande pour que le retournement de AF se fasse de manière cohérente sur une épaisseur t_{AF} homogène sur toute la surface de l'échantillon ($0,25$ cm²), on trouve :

- Agrégats Co : $t_{AF} = 5,5$ nm,
- Agrégats $Ni_{60}Cu_{40}$: $t_{AF} = 0,1$ nm.

Ces valeurs sont relativement faibles. L'ordre magnétique de la couche AF reste donc inchangé sur une plus grande partie de la couche CoO.

III 4.4) Retournement d'aimantation hors plan

Nous nous intéressons dans cette partie aux cycles d'aimantation mesurés selon la direction [111]. Cette direction est un axe difficile pour l'aimantation de CoO ($K_1 \gg K_2$) dans le massif.

a Résultats des mesures magnétiques

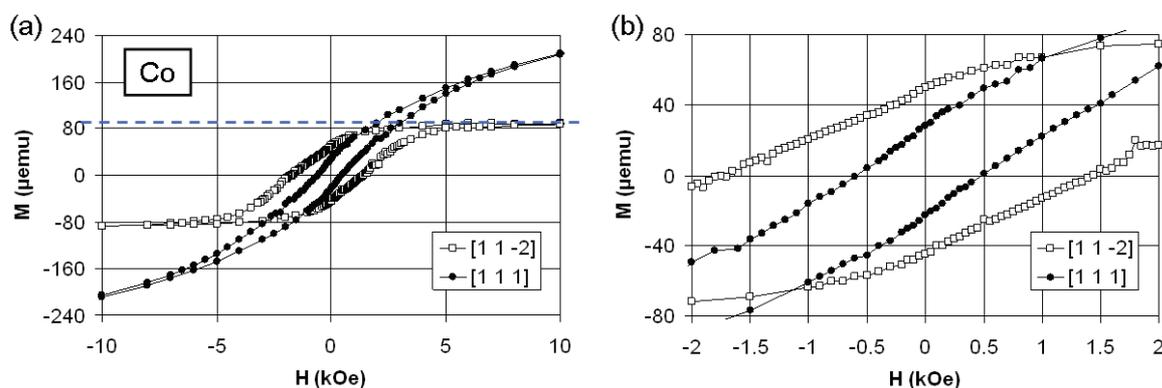


FIG. III.12 – Courbes d'aimantation à 6 K pour une assemblée de particules Co déposées sur CoO (111). Le système a été refroidi sous un champ magnétique de +30 kOe dans la direction de mesure, selon la normale au plan de l'échantillon (direction CoO [111]) ou dans le plan (azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$). La ligne en trait discontinu correspond à l'aimantation à saturation du cobalt massif. (b) est un agrandissement de (a) autour de $H = 0$.

Nous avons reporté les cycles mesurés hors plan sur les figures III.12 et III.13. On remarque que l'aimantation à fort champ dépasse la valeur à saturation mesurée dans le plan qui correspond à la valeur attendue pour le cobalt massif et pour les agrégats $Ni_{60}Cu_{40}$. Nous avons vérifié que la couche CoO seule sur substrat $\alpha - Al_2O_3$ (0001) ne présente pas de signal magnétique quelle que soit la direction dans laquelle on balaye le champ. En outre, la contribution supplémentaire à l'aimantation hors plan

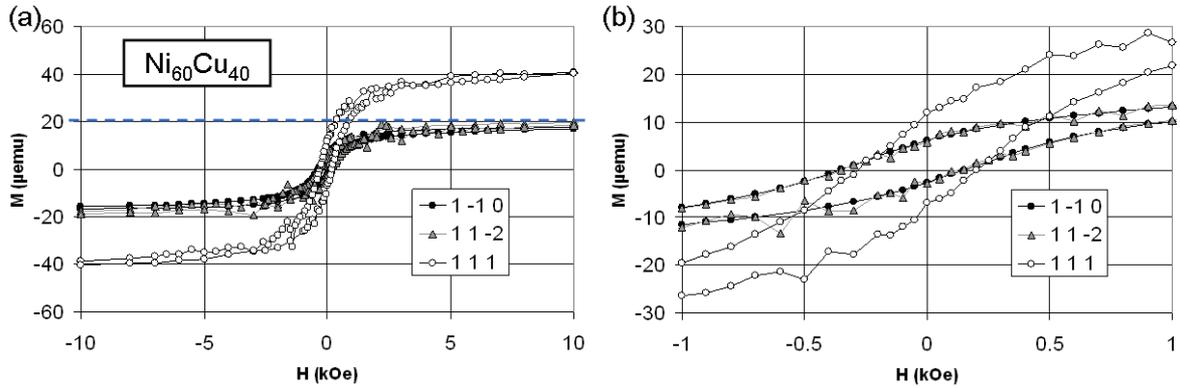


FIG. III.13 – Courbes d'aimantation à 6 K pour une assemblée de particules $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ déposées sur CoO (111). Le système a été refroidi sous un champ magnétique de +30 kOe dans la direction de mesure, qui est soit selon la normale au plan de l'échantillon ([111]), soit dans le plan (azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$ ou $\langle 1\bar{1}0 \rangle$). La ligne en trait discontinu correspond à une aimantation à saturation de $100 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$. (b) est un agrandissement de (a) autour de $H = 0$.

est plus grande pour les agrégats Co que pour les agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$. elle semble proportionnelle à l'aimantation à saturation de F. La rotation des spins AF hors plan est dans le sens des spins F. Ce résultat montre que le couplage entre les spins F et AF est de type ferromagnétique.

On rappelle que le moment magnétique des atomes de cobalt dans CoO est de $3,8 \mu_B/\text{atome}$. Nos échantillons ont une surface de $0,25 \text{ cm}^2$. Nous avons vu dans le chapitre II que dans la direction [111], on a un empilement de plans d'atomes de cobalt et de plans d'oxygène. Chaque plan de cobalt a un moment magnétique total de l'ordre de $8,3 \mu\text{emu}$. Le fort moment magnétique des atomes de cobalt dans CoO nous permet d'écarter l'hypothèse de spins non compensés à la périphérie des cristallites, comme c'est le cas dans les couches MnPt par exemple [Mor07].

Le champ coercitif est plus faible lorsqu'on balaye le champ hors plan que lors d'une mesure dans le plan. D'après les résultats du chapitre I, on peut dire que pour l'anisotropie intrinsèque de l'assemblée d'agrégats, la direction [111] est à peu près équivalente aux directions du plan de la couche (les axes d'anisotropie des particules sont répartis au hasard). Ainsi, la variation de H_c ne peut être due qu'au couplage d'échange avec la couche AF. Or dans le massif, la direction [111] est une direction difficile, ce qui pourrait expliquer la baisse de coercitivité lorsqu'on balaye le champ selon la normale au plan de l'échantillon (la direction CoO [111]).

b Modélisation du retournement d'aimantation hors plan

D'après les courbes d'aimantation dans le plan et hors plan, on peut supposer que les spins AF se retournent avec l'aimantation F dans un volume AF. La contribution supplémentaire à l'aimantation de F vient nécessairement de spins non compensés dans AF et prouve que le couplage est de type F. Ce

résultat est important car il est généralement impossible de distinguer un couplage F d'un couplage AF à partir des cycles d'aimantation.

La contribution supplémentaire à l'aimantation est significative. Comme nous l'avons mentionné plus haut, chaque plan d'atomes de cobalt dans AF a un moment magnétique de $8,3 \mu\text{emu}$. Dans le cas des agrégats Co sous un champ magnétique de 10 kOe, on trouve une augmentation du moment magnétique ΔM supérieure à $100 \mu\text{emu}$ et pour les agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$, ΔM est d'environ $20 \mu\text{emu}$.

Si on suppose que les spins en surface de AF sont colinéaires aux spins de F et que les spins dans le volume AF sont dans leur direction d'anisotropie, cette rotation de 90° des spins AF en surface implique un coût en énergie d'échange. ΔM est l'équivalent du moment magnétique total de 13 plans atomiques de cobalt (3,2 nm). Pour les agrégats $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ cette épaisseur est d'environ 3 plans atomiques (0,7 nm). Cette configuration est peu probable car si elle est favorable du point de vue de l'énergie d'échange, elle ne l'est pas pour l'anisotropie. C'est donc une limite inférieure de la valeur de l'épaisseur dans AF sur laquelle l'ordre des spins est perturbé. Or l'interaction d'échange est locale et elle ne couple en général que les proches voisins. Ainsi, on peut penser que la compensation est très vite récupérée quand on s'éloigne de l'interface dans le cas où la surface AF est non compensée. Nos résultats ne peuvent s'expliquer que dans l'hypothèse d'un couplage d'échange de F avec les deux sous-réseaux. De ce fait, il semble nécessaire que la surface soit compensée. Le lien avec la surface (111) non compensée de CoO massif est d'autant plus compliqué que la direction [111] est une direction difficile.

On rappelle que parmi les domaines T, seul un est complètement non compensé et les trois autres sont compensés.

Une configuration qui pourrait expliquer nos résultats est illustrée sur la figure III.14 quand l'aimantation de F est saturée selon la normale au plan de la couche (direction CoO [111]). Dans le volume, les spins AF pointent dans leur direction facile. Sous la particule, l'ordre AF est perturbé du fait du couplage sur toute une épaisseur t_{AF} ce qui à une aimantation non compensée dans la direction CoO [111].

III 5 Conclusion

Nous avons étudié les effets macroscopiques du couplage d'échange F/AF sur une assemblée de particules déposées sur une surface AF parfaitement orientée. Nous avons mentionné que les manifestations du couplage sont les plus prononcées dans des assemblées de particules noyées dans des matrices AF. Néanmoins, ces systèmes sont difficiles à utiliser pour relier les effets à la configuration magnétique à l'interface, d'autant plus que des caractéristiques intrinsèques du volume AF peuvent se superposer à celles induites par le couplage F/AF.

Nous avons vu dans ce chapitre qu'on pouvait avoir des effets prononcés du couplage d'échange malgré une petite surface d'interaction. Ce résultat montre l'importance de l'ordre magnétique à l'interface. Les mesures magnétiques obtenues sur des assemblées de particules déposées sur CoO (111) satisfont l'hypothèse d'une interaction de type ferromagnétique entre F et AF. En ce qui concerne le

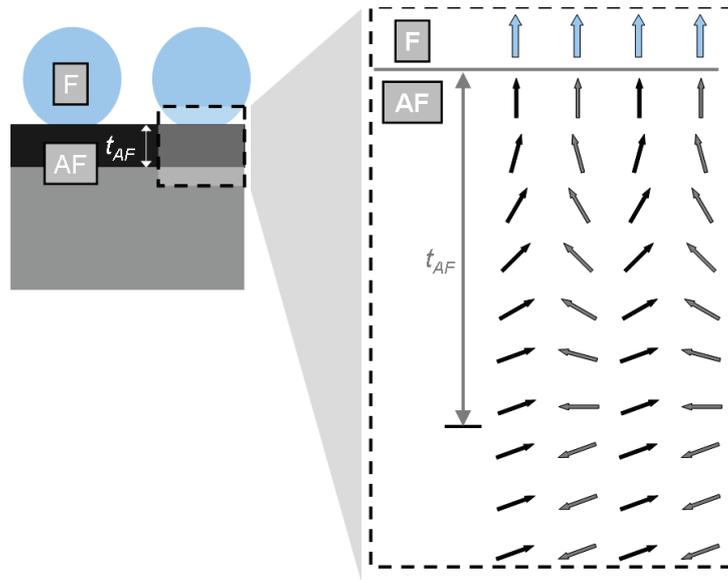


FIG. III.14 – Illustration d'une paroi de domaine parallèle dans AF à l'interface lorsque l'aimantation F est saturée selon la normale au plan de l'échantillon (direction CoO [111]).

caractère compensé de la surface AF, nos résultats semblent aller dans le sens d'un 'spin-flop' des deux sous-réseaux AF et une surface compensée. Le lien avec CoO massif est de ce fait difficile à faire.

Lors d'un balayage en champ magnétique dans le plan (111) ou hors plan, le retournement de l'aimantation de F entraîne une rotation des moments de spins AF contenus dans un volume proche de l'interface F/AF. Dans le plan, ce phénomène pourrait s'expliquer par la faible énergie d'anisotropie séparant les domaines S d'un même domaine T dans CoO . Il en résulte une augmentation significative de la coercivité. Pour ce qui est de la rotation des spins AF hors plan, elle ne peut se faire qu'à l'encounter de la forte anisotropie K_1 . Pourtant, la forte contribution à l'aimantation hors plan prouve qu'il existe une orientation partielle des spins AF dans cette direction et implique plusieurs plans atomiques de cobalt dans CoO .

La simplification du système F/AF avec les dépôts d'agrégats sur CoO épitaxié permet d'avoir une bonne idée des mécanismes de l'anisotropie d'échange. Dans le chapitre suivant, nous allons poursuivre l'étude de ce même système mais à l'échelle d'une seule particule.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ali07] M. Ali, P. Adie, C. H. Marrows, D. Greig, B. J. Hickey, R. L. Stamps, *Nature Mat.* **6**, 70 (2007).
- [Amb98] T. Ambrose, L. C. Chien, *J. Appl. Phys.* **83**, 11 (1998).
- [Ant99] W. J. Antel, Jr., F. Perjeru, G. R. Harp, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1439 (1999).
- [Bor98] J. A. Borchers, Y. Ijiri, S.-H. Lee, C. F. Majkrzak, G. P. Felcher, K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **83**, 7219 (1998).
- [Cai99] J. W. Cai, K. Liu, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **60**, 72 (1999).
- [Die96] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wihloit, D. Mauri, *IEEE Transactions on magnetics* **24** 32 :3165 (1996).
- [Dob05] A. N. Dobrynin, D. N. Levlev, K. Temst, P. Lievens, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 012501 (2005).
- [Ful72] E. Fulcomer, S. H. Charap, *J. Appl. Phys.* **43**, 4170 (1972).
- [Gan92] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **45**, 9778 (1992).
- [Gok01] N. J. Gokemeijer, R. L. Penn, D. R. Veblen, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **63**, 174422 (2001).
- [Gok97] N.J. Gökemeijer, T. Ambrose , et C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4270 (1997).
- [Hu02] J.-G. Hu, G.-J. Jin, Y.-Q. Ma, *J. Appl. Phys.* **92**, 1009 (2002).
- [Hu03] J.-G. Hu, G.-J. Jin, Y.-Q. Ma, *J. Appl. Phys.* **94**, 2529 (2003).
- [Igl08a] Ò. Iglesias, *J. Nanosci. Nanotech.* **8**, 2761 (2008).
- [Igl08b] Ò. Iglesias, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 134010 (2008).
- [Kiw01] M. Kiwi, Topical review, *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 584 (2001).
- [Koo97] N. C. Koon, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4865 (1997).
- [Kru08] I. P. Krug, F. U. Hillebrecht, M. W. Haverkort, A. Tanaka, L. H. Tjeng, H. Gomonay, A. Fraile-Rodriguez, F. Nolting, S. Cramm, C. M. Schneider, *Phys. Rev. B* **78**, 064427 (2008).
- [Liu03] Z. Y. Liu, S. Adenwalla, *J. Appl. Phys.* **93**, 3422 (2003).
- [Mal87] A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **35**, 3679 (1987).
- [Mal88] A. P. Malozemoff, *J. Appl. Phys.* **63**, 3874 (1988).

- [Mau87] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, E. Kay, *J. Appl. Phys.* **62**, 3047 (1987).
- [Mei56] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [Mei57] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 3 (1957).
- [Mil99] P. Miltenyi, M. Gierlings, M. Bammig, U. May, G. Güntherodt, J. Nogués, M. Gruyters, C. Leighton, I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2304 (1999).
- [Mil00] P. Miltenyi, M. Gierlings, J. Keller, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak, K. D. Usadel, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4224 (2000).
- [Moc00] C. Mocuta, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (2000)
- [Mor96] T. J. Moran, I. K. Schuller, *J. Appl. Phys.* **79**, 5109 (1996).
- [Mor04] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, *J. Appl. Phys.* **95**, 3757 (2004).
- [Mor06] R. Morel, C. Portemont, A. Brenac, L. Notin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 127203 (2006).
- [Nee67] L. Néel, *Ann. Phys. (Paris)* **1**, 61 (1967).
- [Nog96] J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4624 (1996).
- [Nog99] J. Nogués, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [Nog05] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J. S. Muñoz, M. D. Baro, *Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
- [Nol00] F. Nolting, A. Scholl, J. Stohr, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, S. Anders, J. Luning, E. E. Fullerton, M. F. Toney, M. R. Scheinfein, H. A. Padmore, *Nature* **405**, 767 (2000).
- [Now02] U. Nowak, K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltenyi, B. Beschoten, G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **66**, 014430 (2002).
- [Now07] G. Nowak, A. Remhof, F. Radu, A. Nefedov, H.-W. Becker, H. Zabel, *Phys. Rev. B* **75**, 174405 (2007).
- [Par00] F. T. Parker, K. Takano, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **61**, 866 (2000)
- [Pen99] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **60**, 2093 (1999).
- [Por06] C. Portemont, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (2006).
- [Sch98] T. C. Schulthess, W. H. Butler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4516 (1998).
- [Sku03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **423** 850 (2003).
- [Sta00] R. L. Stamps, Topical review, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 247 (2000).
- [Sti99] M. D. Stiles, R. D. McMichael, *Phys. Rev. B* **59**, 3722 (1999).
- [Tak97] K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, W. Cao, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1130 (1997).
- [Van07] J. Van Lierop, B. W. Southern, K.-W. Lin, Z.-G. Guo, C. L. Harland, R. A. Rosenberg, J. W. Freeland, *Phys. Rev. B* **76**, 224432 (2007).
- [Vel00] S. G. E. te Velthuis, A. Berger, G. P. Felcher, B. K. Hill, E. Dan Dahlberg, *J. Appl. Phys.* **87**, 5046 (2000).
- [Wu98] X. W. Wu, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2795 (1998).
- [Zhe04] R. K. Zheng, G. H. Wen, K. K. Fung, X. X. Zhang, *Phys. Rev. B* **69**, 214431 (2004).

IV

MAGNÉTISME DE PARTICULES UNIQUES

IV 1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre comment élaborer des nanoparticules magnétiques et nous avons mentionné les avancées technologiques qu'elles permettent d'envisager, notamment dans le stockage d'information à haute densité. Leur intégration dans ce type de dispositif s'accompagne nécessairement du développement d'outils de caractérisation adaptés et en particulier capables de détecter de très faibles signaux magnétiques.

Les magnétomètres à SQUID (Superconducting QUantum Interferences Device) sont parmi les dispositifs commercialisés les plus sensibles, permettant de mesurer des moments magnétiques de l'ordre de 10^{-7} emu, soit l'équivalent du moment magnétique à saturation d'une assemblée de 10^{10} agrégats de cobalt de 3 nm ou une particule unique de cobalt de $5 \mu\text{m}$ de diamètre.

La magnétométrie à μSQUID permet d'étudier le magnétisme de nanoparticules uniques jusqu'à des tailles de seulement quelques nanomètres (agrégats de cobalt de 3 nm de diamètre [Jam01b]). Nous en détaillerons le principe de fonctionnement dans ce chapitre. En particulier, nous présenterons les développements récents qui nous ont permis de faire les premières mesures de courbes d'aimantation de particules uniques de cobalt de 4 nm, alors que jusqu'à maintenant, sur des particules aussi petites, seul le champ de retournement était mesurable.

L'anisotropie magnétique dépend de manière significative de la taille des particules [Mor07] et de leur environnement, ce qui traduit l'importance de la contribution surfacique. Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les assemblées de particules de cobalt présentent des caractéristiques intrinsèques en accord avec un modèle d'anisotropie magnétique uniaxiale et un retournement cohérent de l'aimantation (modèle de Stoner-Wohlfarth). Nous confirmerons ces résultats par des mesures μSQUID de champ de retournement sur des particules uniques de cobalt. Cette anisotropie intrinsèque

est très simple à modéliser et permet ainsi d'étudier plus facilement des effets extrinsèques, notamment ceux induits par le couplage d'échange F/AF. Pour les particules de nickel et nickel-cuivre, le magnétisme intrinsèque est plus compliqué. Les mesures μ SQUID de champ de retournement de particules uniques de nickel montrent que l'énergie d'anisotropie contient plusieurs termes quadratiques et probablement des termes d'ordre supérieur.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de l'anisotropie d'échange, nous avons mené la même étude sur des particules magnétiques uniques couplées par échange à un matériau antiferromagnétique. Nous présentons un modèle simple utilisé pour interpréter les mesures effectuées durant la thèse de Céline Portemont [Por08] sur des particules cœur(F)-coquille(AF). En outre, nous proposons une étude du magnétisme de particules de cobalt déposées sur une surface AF parfaitement orientée CoO (111). L'intérêt ici de faire des mesures μ SQUID est de comprendre les mécanismes du couplage d'échange F/AF à l'échelle d'une particule.

IV 2 Retournement d'aimantation dans les nanoparticules

Nous avons vu que pour des systèmes suffisamment petits, l'énergie magnétostatique devient faible par rapport à l'énergie d'échange que coûte une paroi de domaine. Les agrégats nanométriques étudiés ici sont donc monodomaines. Concernant le retournement de leur aimantation, des mesures μ SQUID sur des particules de cobalt ont montré qu'il peut se faire de manière cohérente [Jam01b]. C'est le cas dans les agrégats de cobalt que nous produisons [Por06]. À température donnée, tous les moments de spins restent parallèles et leur ensemble peut être ramené à une grandeur macroscopique, appelée macrospin, de valeur $M_S V$.

Dans le cas d'un système F/AF, la discussion se restreint ainsi à la compétition entre l'énergie d'échange à l'interface F/AF, l'énergie d'anisotropie magnétique et l'énergie Zeeman.

IV 2.1) Rotation uniforme de l'aimantation et anisotropie uniaxiale

Considérons le cas d'une anisotropie uniaxiale. Le modèle le plus simple pour décrire le magnétisme de particules monodomaines à 0 K est celui proposé par Stoner et Wohlfarth (noté dans la suite modèle S-W) [Sto48]. Il repose sur l'hypothèse d'une rotation cohérente (macrospin) des moments de spins.

La densité d'énergie magnétique s'écrit alors :

$$E = K_F \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\alpha - \theta) \quad (\text{IV.1})$$

où θ est l'angle entre la direction d'aimantation et l'axe facile, α l'angle entre le champ appliqué et l'axe facile. Le système est représenté sur la figure IV.1(b)

Prenons l'exemple d'un agrégat de nickel ($M_S = 510 \text{ emu.cm}^{-3}$) de quelques nanomètres. Dans le matériau massif, l'anisotropie magnétique est de symétrie cubique. On suppose ici qu'aux tailles nanométriques, les particules de nickel présentent une anisotropie uniaxiale (de constante K_F) du fait

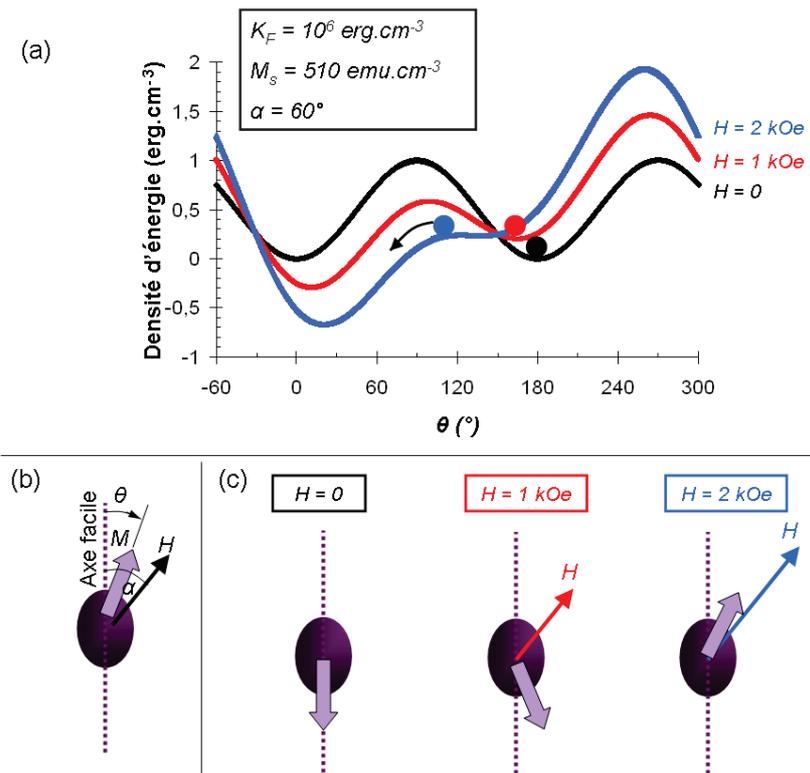


FIG. IV.1 – (a) Energie magnétique d’une nanoparticule de type S-W soumise à un champ magnétique H appliqué à 60° de l’axe facile. (b) Illustration de la rotation d’aimantation en fonction du champ appliqué.

de la contribution de la surface ou des contraintes magnétoélastiques dues à sa structure icosaédrique. D'après nos données expérimentales, montrées dans la suite, l'anisotropie effective d'un agrégat de nickel est de l'ordre de 10^6 erg.cm^{-3} , bien supérieure à celle du matériau massif ($\approx 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$).

Sur la figure IV.1(a), on voit l'évolution de l'énergie magnétique avec le champ appliqué. À champ nul, l'énergie magnétique effective de la particule présente deux états stables à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 180^\circ$ séparés par une barrière énergétique de hauteur K_F . On suppose ici que l'aimantation se trouve initialement dans le minimum d'énergie correspondant à $\theta = 180^\circ$, illustrée par la présence d'un point dans le puits de potentiel correspondant. Le système se trouve alors dans la configuration illustrée sur la partie gauche de la figure IV.1(c) ($H = 0$).

Lorsqu'on augmente la valeur du champ appliqué à 1 kOe, on dissymétrise les puits de potentiels et on resserre les positions en θ des minimums locaux autour du sens dans lequel est appliqué H . Il en résulte que l'aimantation s'oriente dans une position intermédiaire entre la position initiale et la direction du champ : $\alpha < \theta < 180^\circ$ (comme schématisé dans la partie centrale de la figure IV.1(c)).

Pour un champ suffisamment grand (ici $H \geq 2 \text{ kOe}$), le moment magnétique n'a plus qu'une orientation stable. L'aimantation bascule de l'autre côté de l'axe du champ appliqué : $0 < \theta < \alpha$ (illustré sur la partie droite de la figure IV.1(c)). Cette rotation provoque un saut dans l'aimantation de l'agrégat.

Le champ critique pour lequel la barrière d'énergie séparant les deux minimums locaux disparaît est appelé champ de retournement et est noté H_{SW} ('SW' pour 'switching') dans la suite. Il est d'environ 2 kOe dans l'exemple présenté plus haut et schématisé sur la figure IV.1.

À H_{SW} , il existe une valeur de θ vérifiant $\partial E / \partial \theta = 0$ et $\partial^2 E / \partial \theta^2 = 0$. Nous verrons dans la suite comment mesurer H_{SW} par magnétométrie à μSQUID .

Il est important de noter que H_{SW} est en général différent du champ coercitif H_c de l'agrégat. H_c est par définition le champ pour lequel la projection du moment magnétique sur la direction du champ appliqué est nul ($\cos(\alpha - \theta) = 0$). Le calcul de H_c , et plus généralement la description du cycle d'aimantation n'est pas analytique et il faut adopter une approche numérique.

Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, le champ d'anisotropie H_a est le champ de retournement selon l'axe de facile aimantation. Sa valeur est donnée par :

$$H_a = \frac{2K_F}{M_S}. \quad (\text{IV.2})$$

Ainsi on peut déterminer la valeur de l'anisotropie K_F à partir de la mesure de H_a .

La variation de H_{SW} en fonction de α s'exprime de manière analytique par :

$$H_{SW} = \frac{H_a}{(\sin^{2/3}\alpha + \cos^{2/3}\alpha)^{3/2}}. \quad (\text{IV.3})$$

Pour décrire les propriétés magnétiques du système S-W, il convient d'utiliser les unités réduites : $h = H/H_a$ et $m = M/M_S$. La figure IV.2(a) présente les courbes d'aimantation calculées pour un système de type S-W et en fonction de l'angle α .

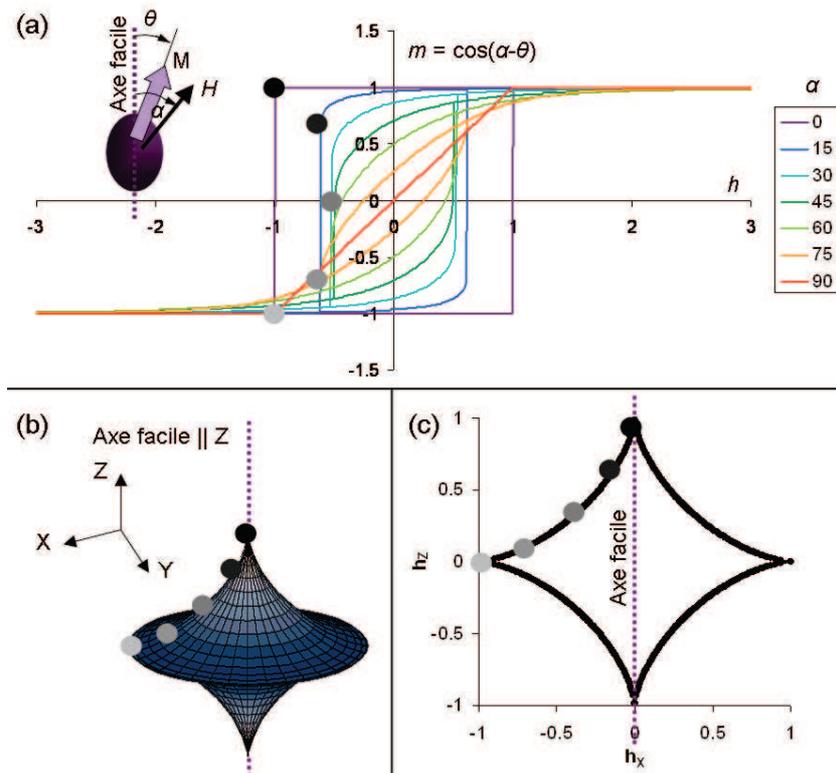


FIG. IV.2 – (a) Courbes d'aimantation calculées pour un système S-W en fonction de l'angle α entre le champ appliqué et l'axe facile. Les points gris indiquent la valeur H_{SW} pour chacun des cycles. L'évolution de H_{SW} dans toutes les directions de l'espace décrit l'astroïde de S-W (b). Le référentiel (X, Y, Z) de la particule est choisi tel que l'axe de facile aimantation soit selon Z. Cette surface critique de retournement présente un axe de symétrie de révolution (Z) qui correspond à l'axe de facile aimantation de la particule et un plan miroir (XY) qui correspond au plan de difficile aimantation. Une mesure 2D de H_{SW} revient à faire une coupe de la surface critique. Dans le cas où l'axe facile est dans le plan de mesures, on obtient la courbe présentée en (c).

Le modèle S-W est à deux dimensions, la rotation d'aimantation se fait dans un plan contenant la direction dans laquelle est appliqué H et l'axe de facile aimantation de la particule.

En balayant le champ selon chaque direction de l'espace, on peut reconstruire la surface critique de champ de retournement, telle que représentée sur la figure IV.2(b). Dans le cas de la particule décrite par le modèle de S-W, la surface est centrosymétrique car tous les termes d'énergie sont paires. De plus, l'astroïde de S-W a un axe de symétrie de révolution qui correspond à l'axe de facile aimantation et un plan miroir qui est le plan difficile.

La magnétométrie à μ SQUID permet de mesurer H_{SW} dans toutes les directions et reconstruire ainsi cette surface critique [Jam01b]. Cette mesure est néanmoins fastidieuse et pour une particule décrite par S-W, une mesure 2D suffit. Si l'axe facile est contenu dans le plan de mesure, H_{SW} décrit alors la courbe contenue dans la figure IV.2(c). La distinction entre l'axe facile et la direction difficile semble délicate dans ce cas. Néanmoins, nous verrons dans la suite que lors de la mesure, il est possible d'identifier ces directions. D'une part, la détection est plus facile autour de la direction d'anisotropie et d'autre part, l'allure des cycles d'aimantation est bien différente autour des deux directions caractéristiques.

IV 2.2) Généralisation du modèle S-W pour des anisotropies d'ordres supérieurs

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que le modèle simple de S-W permet de décrire le magnétisme intrinsèque des particules de cobalt que nous produisons mais ne suffit pas dans le cas des agrégats de nickel.

En toute généralité, la densité d'énergie est la somme d'une contribution magnétoélastique, un terme de surface, un terme de forme et une contribution magnétocristalline. Toutes ces contributions à l'énergie d'anisotropie sont d'ordres pairs et dans les cas les plus favorables du second ordre.

Une généralisation du modèle de S-W a été proposée par Thiaville [Thi98] [Thi00]. Là encore, on considère un macrospin (retournement cohérent de l'aimantation) mais ce modèle permet en plus de considérer une énergie d'anisotropie plus compliquée. Le principal intérêt du calcul de Thiaville est qu'il permet de déterminer l'anisotropie effective à partir de la mesure de la surface critique de retournement.

IV 3 Modélisation du retournement d'aimantation de particules F couplées à un AF

La modélisation du couplage d'échange F/AF est délicate tant le nombre de paramètres à considérer est grand (interaction d'échange entre les spins F et AF, rugosité à l'interface, anisotropie magnétique de AF,...). Dans le chapitre III, nous avons présenté les différents modèles traitant de l'anisotropie d'échange F/AF. La discussion ici est restreinte au cas de nanoparticules et aux effets sur le champ de retournement prédits par ce type de modèle.

Jusqu'à présent, les modélisations de l'anisotropie d'échange dans les nanoparticules ont été menées pour de décrire le magnétisme d'agrégats cœur(F)-coquille(AF), soit par une approche numérique basée sur le modèle de S-W [Por08], soit par des calculs micromagnétiques [Igl07] [Eft05].

En outre, Dobrynin *et coll.* [Dob05] ont proposé une approche phénoménologique basée sur les rapports d'anisotropie et de volume entre le cœur et la coquille, dans le but d'expliquer les manifestations du couplage observées sur des assemblées de particules (décalage d'échange, aimantation irréversible et augmentation de la coercivité).

Le principal intérêt des calculs micromagnétiques est qu'ils prennent en compte tous les spins atomiques de l'agrégat de manière individuelle. On peut aussi étudier le mode de renversement de l'aimantation et traiter notamment du retournement non cohérent [Igl05].

Nous avons vu que dans certains cas, le magnétisme intrinsèque d'agrégats nanométriques est décrit en considérant un macrospin. On peut alors supposer que l'interaction d'échange dans l'agrégat domine sur l'anisotropie d'échange à l'interface F/AF. Dans ce cas, on considère un retournement cohérent et on peut étendre le modèle de S-W ou Thiaville avec des termes d'énergie supplémentaires correspondant au couplage F/AF et à l'énergie magnétique intrinsèque de AF.

Le modèle présenté dans la suite a été proposé pour décrire les mesures μ SQUID de champ de retournement d'agrégat unique de type cœur(F)-coquille(AF) [Por08]. Nous allons voir dans quelle mesure nous pouvons l'appliquer au cas d'un agrégat déposé sur une surface AF.

IV 3.1) Hypothèse et expression de l'énergie magnétique du système

L'anisotropie magnétique effective intrinsèque des agrégats considérés est uniaxiale et la rotation d'aimantation est uniforme et se produit dans le plan. Concernant le matériau antiferromagnétique, on considère deux sous réseaux AF_1 et AF_2 , d'anisotropies unidirectionnelles et opposées, couplés entre eux par l'intermédiaire de leur direction d'anisotropie. L'énergie effective AF comprend l'anisotropie et l'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux. F est couplé par échange avec les deux sous-réseaux AF. En outre on suppose que seul F a une énergie Zeeman, traduisant le fait que les deux sous-réseaux sont suffisamment couplés par échange entre eux pour ne pas tourner avec le champ extérieur.

Les calculs entrepris font intervenir trois macrospins, correspondant à l'agrégat F et les deux sous-réseaux de AF. La densité d'énergie magnétique du système s'écrit alors comme la somme d'une énergie d'anisotropie F, une énergie d'anisotropie AF, un terme d'échange F/AF et un terme d'énergie Zeeman :

$$\begin{aligned}
 e = & K_{AF} \left[x \vec{m}_{AF_1} \cdot \vec{u}_{AF} - (1-x) \vec{m}_{AF_2} \cdot \vec{u}_{AF} \right] && \text{Énergie AF} \\
 & -S \left[x \vec{m}_F \cdot \vec{m}_{AF_1} + (1-x) \vec{m}_F \cdot \vec{m}_{AF_2} \right] && \text{Couplage F/AF} \\
 & -K_F \left(\vec{m}_F \cdot \vec{u}_F \right)^2 && \text{Anisotropie F} \\
 & -\vec{h} \cdot \vec{m}_F && \text{Zeeman}
 \end{aligned} \tag{IV.4}$$

avec x la part du sous-réseau AF_1 couplée à F. $\vec{m}_F, \vec{m}_{AF_1}, \vec{m}_{AF_2}$ sont les moments magnétiques respectifs de F, AF_1 et AF_2 , \vec{u}_F, \vec{u}_{AF} les vecteurs unitaires marquant les directions d'anisotropie de F et AF, S est la constante de couplage F/AF et \vec{h} est le champ magnétique appliqué. Une représentation du système considéré est proposée sur la figure IV.3.

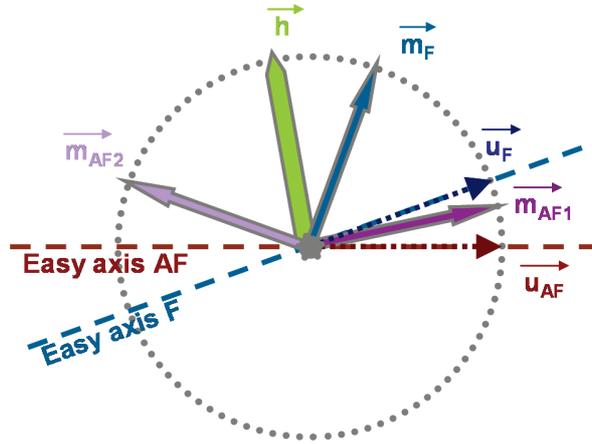


FIG. IV.3 – Schéma montrant les éléments considérés dans la modélisation du couplage d'échange.

Cinq paramètres (x, K_{AF}, K_F, S et β) définissent le système, β étant l'angle entre les directions d'anisotropie de F et AF. On définit ensuite une direction d'application du champ extérieur par rapport à une direction fixe du système (ici l'axe facile F). On reconstruit alors le cycle d'aimantation en cherchant les orientations des macrospins pour chaque valeur de champ h .

Le champ de retournement est la valeur du champ appliqué au-delà de laquelle la courbe d'aimantation est irréversible. Pour déterminer sa valeur à partir du cycle d'aimantation calculé, on peut le définir comme le champ correspond à un saut de position de F. Une autre méthode consiste à tester la rémanence avant chaque changement de valeur de h lors du calcul de cycle d'aimantation. Par exemple, on part d'un état saturé dans le sens positif. On calcul pour chaque valeur de champ h la position des macrospins. On réitère cette séquence en diminuant progressivement la valeur de h jusqu'à $h = 0$. À partir de cette valeur, on fait de même mais entre chaque point, on revient à $h = 0$ pour voir si la valeur de l'aimantation a changé.

IV 3.2) Courbes de champ de retournement calculées

a Surface AF compensée, $x = 0,5$

Un AF compensé mène systématiquement à une courbe de champ de retournement centrée et centrosymétrique quelles que soient les valeurs des autres paramètres du système (pour des valeurs raisonnables de S). On remarque que lorsque K_{AF} est suffisamment grand devant K_F , le couplage est sans effet sur la courbe de champ de retournement. Les spins de AF restent colinéaires à leur direction d'anisotropie et ne tournent pas avec le champ. Quand on diminue la valeur de K_{AF} et que celle-ci est du même

ordre de grandeur que K_F les calculs mènent à une dilatation ou une contraction de la courbe de champ de retournement 'intrinsèque' de F. On trouve une dilatation lorsque $\beta = \pi/2$ [π] et une contraction lorsque $\beta = 0$ [π].

On a alors une modification effective de l'anisotropie de la particule. L'anisotropie est augmentée quand AF est perpendiculaire à F, elle est diminuée quand F et AF sont colinéaires. Il n'y a pas de décalage du cycle.

b Surface AF non compensée, $x \neq 0,5$

Dès lors que la surface de AF n'est pas compensée, on obtient un décalage de la courbe de champ de retournement. Dans le cas où AF est rigide ($K_{AF} \gg K_F$), la courbe de champ de retournement est décalée mais n'est pas déformée.

c Ajustement des courbes mesurées et principaux résultats

La figure IV.4 présente des courbes de champ de retournement mesurées sur deux particules A et B de cobalt de 5 nm de diamètre. Ces courbes expérimentales apparaissent en noir sur la figure. Les particules ont été refroidies sous un champ magnétique de 1 kOe dans quatre directions différentes, indiquées par les flèches. Elles sont comparées à des courbes calculées à partir du modèle présenté plus haut.

Par le calcul, on arrive à bien décrire la forme des courbes mesurées. Cet accord est d'autant plus satisfaisant que seul un paramètre diffère entre chacune des courbes calculées pour une même particule. En effet, seule la valeur de β est modifiée et les autres paramètres restent constants. On trouve deux configurations stables dans les orientations relatives des axes faciles de AF et F. Ainsi, \vec{u}_F et \vec{u}_{AF} sont colinéaires ou orthogonaux, suivant la direction dans laquelle est appliquée le champ de refroidissement. Jusqu'à présent les modèles traitant l'anisotropie d'échange F/AF considéraient pour un système donné uniquement une des deux configurations. Ici, pour une même particule, on trouve les deux, selon la direction dans laquelle est appliquée le champ lors du refroidissement.

Nous avons vu plus haut que dès lors qu'on considère un AF rigide, la forme et l'amplitude de la courbe de champ de retournement sont inchangées par rapport à la courbe intrinsèque. Cette dernière se trouve décalée quand on a une surface AF non compensée. Or, les mesures expérimentales montrent systématiquement une déformation de la courbe de champ de retournement, ce qui correspond à des anisotropies K_{AF} et K_F du même ordre de grandeur.

Les mesures expérimentales montrent en outre une perte de la symétrie d'inversion. Cet effet ne peut être obtenu qu'en disymétrisant les deux sous-réseaux AF, c'est à dire en considérant des valeurs d'anisotropie K_{AF} différentes (notées K_{AF1} et K_{AF2}). Les mêmes résultats sont obtenus en disymétrisant le couplage S des deux sous-réseaux. Cette disymétrisation pourrait provenir d'une densité plus importante de défauts dans une des deux orientations AF. Pour une particule donnée, la surface AF n'est constituée que d'un millier d'atomes environ et une disparité de quelques pourcents de défauts est envisageable.

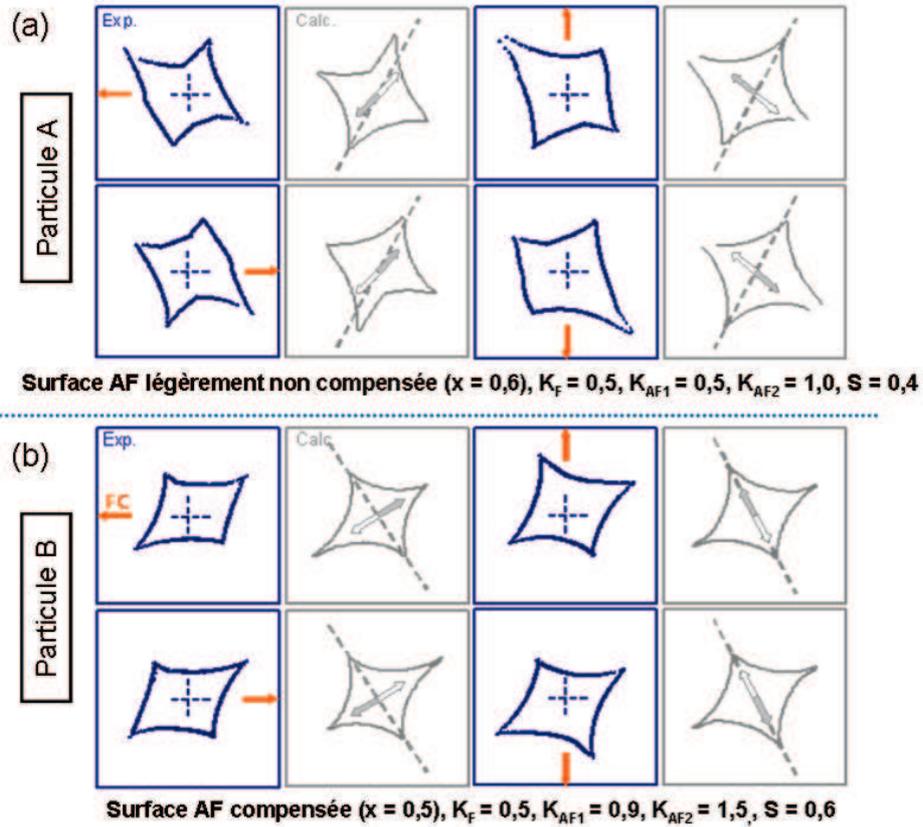


FIG. IV.4 – Comparaison entre des courbes de champ de retournement obtenues expérimentalement (courbes foncées) pour deux particules A (a) et B (b) et celles calculées à partir du modèle à trois spins. Pour une particule donnée, les quatre courbes de champs de retournement mesurées correspondent à des directions différentes du champ appliqué lors du refroidissement. Pour chaque courbe, la direction du champ de refroidissement est indiquée par une flèche. Les courbes calculées apparaissent plus claires. La direction de facile aimantation de F est indiquée par une ligne en trait discontinu tandis que les orientations des deux sous-réseaux AF sont indiquées par des flèches épaisses [Por06].

On trouve une surface AF qui n'est que légèrement non compensée. Ce résultat s'explique par la complexité de l'interface F/AF et la croissance nanocristalline de CoO. Le couplage modifie de manière significative la surface critique mais il n'en demeure pas moins que la compréhension des mécanismes mis en jeu à l'échelle microscopique reste compliquée. Il ressort que la coquille constitue un AF faible et dont la configuration magnétique est mal définie. On est très loin ici d'un AF idéal.

La suite de ce chapitre est consacrée aux agrégats de cobalt déposés sur une surface AF parfaitement non compensée.

IV 4 Magnétométrie μ SQUID pour l'étude de nanoparticules uniques

Les premières investigations concernant le magnétisme de particules uniques ont été menées par Morrish et Yu dans les années 1950 [Mor56] [Yu56], avec une étude de particules microniques de ferrites en utilisant une balance de torsion en fibre de quartz. L'idée de cette première expérience était de montrer l'existence de monodomaine magnétique pour des systèmes suffisamment petits, envisagée avant de manière théorique par Stoner et Wohlfarth [Sto48]. En particulier, ces travaux avaient pour but de montrer qu'il existe une taille critique en dessous de laquelle l'énergie magnétostatique est inférieure à l'énergie inhérente à une paroi de domaine.

Différentes techniques ont été développées par la suite, utilisant la microscopie électronique [Sal91], la microscopie à force magnétique ou des moyens de magneto-optique.

Aux tailles nanométriques, l'énergie d'activation thermique est faible [Bra04]. Pour étudier les propriétés intrinsèques des nanoparticules et notamment la dynamique du retournement de leur aimantation [Thi03], ou la cartographie de leur anisotropie effective [Jam01b], on doit avoir recours à des moyens de caractérisation à basse température. Seules quelques techniques permettent d'étudier le magnétisme de nanoparticules uniques à très basse température. Les premières mesures ont été réalisées par W. Wernsdorfer *et coll.* en utilisant la magnétométrie à μ SQUID [Wer95a] [Wer95b].

Récemment, les boucles μ SQUID ont atteint l'échelle nanométrique et on parle désormais de nanoSQUID [Cle06].

IV 4.1) Magnétométrie à μ SQUID / nanoSQUID

Un μ SQUID est un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions résistives (Squid DC). Dans notre étude, les jonctions Josephson sont deux constriction de part et d'autre de la boucle qu'on appelle μ ponts. La technique μ SQUID consiste à coupler directement la boucle supraconductrice (d'une surface de quelques $10^{-2} \mu\text{m}^2$) au système étudié, ce qui n'est pas le cas dans un dispositif SQUID commercial. Pour assurer un couplage optimal, la boucle μ SQUID est directement gravée sur l'échantillon à mesurer et on atteint ainsi une sensibilité de l'ordre de 10^{-17} emu.

La technique de microscopie SQUID à balayage consiste à séparer physiquement le capteur μ SQUID du système à étudier en vue par exemple de pouvoir faire à la fois de l'imagerie magnétique d'assemblée de particules à différentes températures [Kir99] et d'étudier ces particules individuellement

[Kir09]. Cette technique a notamment été utilisée pour mesurer la dispersion d'anisotropie magnétique d'agrégats de cobalt de 3 et 5 nm [Woo01]. La microscopie SQUID à balayage ne permet pas encore d'étudier le magnétisme de particules uniques comme le fait la magnétométrie à μ SQUID.

La technique μ SQUID développée à l'institut Néel du CNRS à Grenoble en collaboration avec D. Mailly du LPN/CNRS de Marcoussis a permis des avancées marquantes dans l'étude des particules magnétiques de quelques nanomètres de diamètres. Parmi eux, nous citerons la mise en évidence expérimentale de la rotation cohérente d'aimantation, avec une cartographie de la surface critique de retournement d'agrégats de cobalt de 3 nm [Jam01]. Les auteurs ont montré par ces mesures qu'on peut écarter l'hypothèse d'une domination systématique de la contribution de l'anisotropie de surface sur l'interaction d'échange dans les nanoparticules, validant ainsi le modèle de S-W. La technique μ SQUID a permis en outre de déterminer la décroissance du champ de retournement sous l'effet de la température, et a initié les études de la dynamique de retournement d'aimantation [Thi03] [Rau07] et de l'anisotropie d'échange induite par le couplage F/AF [Por06].

La sensibilité de la technique augmente lorsque la taille des boucles diminue. Aujourd'hui, la taille des boucles est de l'ordre de 100 nm et on parle de nanoSQUID [Wer09]. La figure IV.5 montre l'évolution de la taille des boucles μ SQUID entre le début de cette thèse et les derniers motifs utilisés.

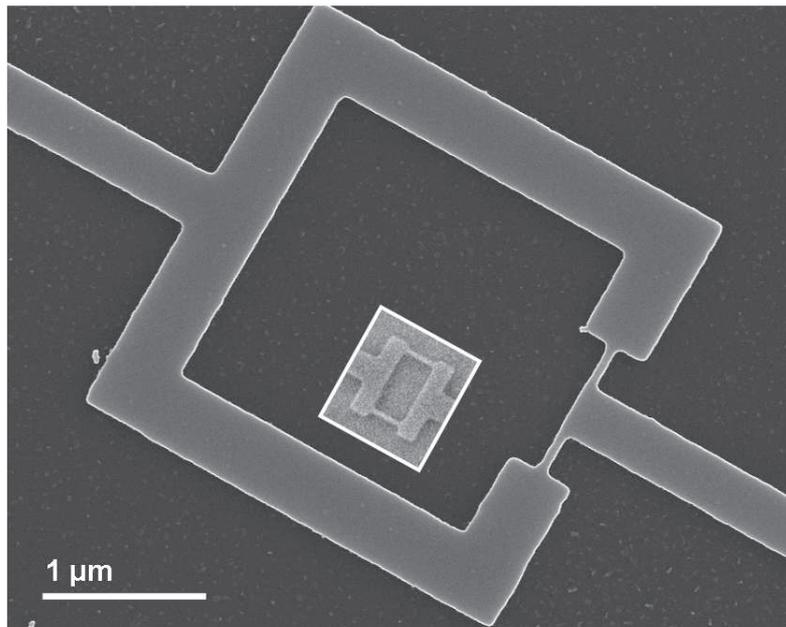


FIG. IV.5 – Évolution de la taille des boucles μ SQUID utilisées au cours de cette thèse.

IV 4.2) Élaboration des boucles μ SQUID

a Ordre d'empilement des couches

La magnétométrie à μ SQUID pour l'étude d'agrégats nanométriques nécessite d'avoir un bon couplage entre la boucle supraconductrice et les particules. Dans l'étude de Jamet *et coll.* [Jam01], les agrégats de cobalt sont noyés dans une matrice de niobium avec une technique de co-dépôt et les motifs μ SQUID sont ensuite gravés dans la couche mixte Co/Nb. La principale limite de cette configuration réside dans l'interdiffusion à la surface des agrégats modifiant ainsi leurs propriétés magnétiques. En réduisant l'épaisseur de la couche de niobium, on peut augmenter la sensibilité du fait que le champ magnétique appliqué lors de la mesure ne pénètre pas dans la boucle. Pour réduire l'épaisseur de niobium tout en gardant ses propriétés supraconductrices, Raufast *et coll.* [Rau07] ont fait croître la couche de niobium en épitaxie sur substrat $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. La croissance 2D et de bonne qualité cristalline permet de réduire l'épaisseur à quelques nanomètres (jusqu'à environ 5 nm). Les agrégats étaient ensuite déposés sur la couche de niobium et recouverts d'une couche protectrice.

Dans l'étude du couplage d'échange F/AF que nous souhaitons mener, les agrégats sont nécessairement posés sur AF (lui-même en épitaxie sur saphir). Cela nous a contraint à déposer la couche de niobium au-dessus de la couche d'agrégats. Nous avons pu réduire l'épaisseur de la couche à 8 nm tout en gardant les propriétés supraconductrices requises pour l'étude (une température critique supérieure à la température de mesure et un courant critique adapté à l'électronique du dispositif expérimental, de l'ordre de 100 μA).

b Gravure des motifs μ SQUID

Dans le bâti de la source d'agrégats, nous élaborons successivement la couche CoO (111), les agrégats, une couche protectrice d'alumine, la couche Nb et une fine couche Si. Les boucles μ SQUID sont ensuite gravées dans la couche Nb.

Les motifs μ SQUID que nous avons utilisés ont été réalisés en lithographie électronique par Thierry Crozes de NanoFab (Institut Néel, CNRS Grenoble). Le protocole utilisé est le suivant :

1. une couche de résine PMMA (PolyMethyl MethAcrylate) d'environ 100 nm est déposée sur l'échantillon,
2. la couche de résine est ensuite insolée sous un faisceau d'électrons (MEB LEO1530) selon un trajet bien défini,
3. le développement de la résine insolée est réalisé dans un bain de MIBK (méthyl-isosutyl-cétone),
4. une couche de 20 nm d'aluminium est ensuite déposée par évaporation, servant de masque de gravure,
5. la couche de résine restante est retirée dans un bain de NMP (N-méthyl pyrrolidone),
6. l'empilement jusqu'à la couche CoO est ensuite gravé (dans les zones qui ne sont pas recouvertes d'aluminium) par procédé RIE (Reactive Ionic Etching)

7. le masque d'aluminium est retiré dans un bain de soude

Sur un substrat de 1 cm^2 , nous avons réalisé des matrices 8×8 de motifs contenant chacun 10 anneaux μ SQUID. La figure IV.6 contient l'image MEB d'un tel motif (a) et d'une boucle μ SQUID (b) utilisée dans ce travail.

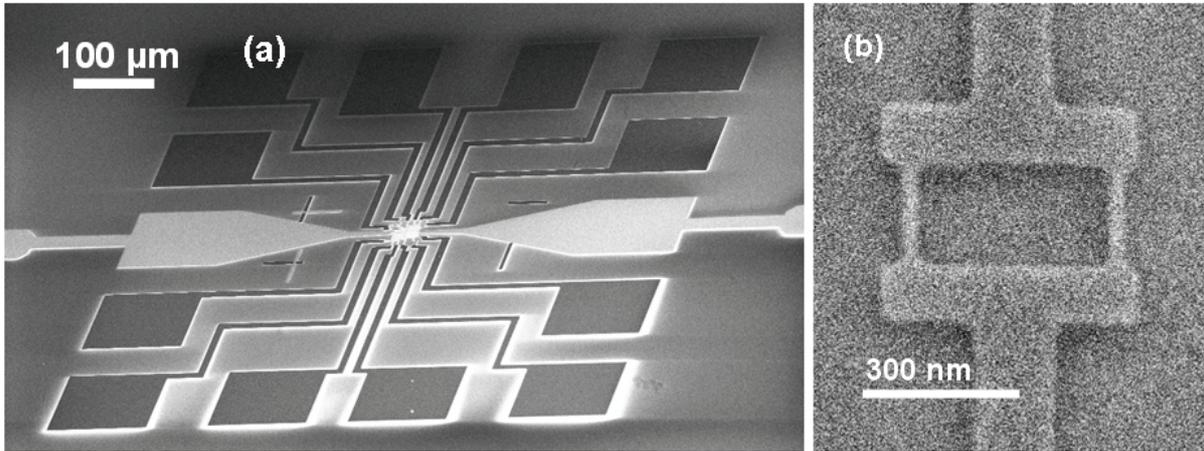


FIG. IV.6 – Images MEB des motifs μ SQUID de Nb utilisés dans cette étude. (a) Motif contenant dix anneaux supraconducteurs comme celui de l'image (b).

c Épaisseur de la couche de niobium

L'épaisseur de la couche de niobium conditionne les propriétés supraconductrices (les valeurs de T_C , I_C et H_c diminuent quand l'épaisseur diminue) et le fonctionnement de la technique μ SQUID puisque la pénétration du champ magnétique appliqué dans le plan de la boucle est minimisée pour les faibles épaisseurs. On cherche donc en général à réduire l'épaisseur pour gagner en sensibilité tout en gardant des propriétés supraconductrices suffisantes. Rappelons que les mesures μ SQUID sont faites dans un réfrigérateur à dilution de ^3He dans ^4He à 40 mK environ. La température de transition T_C constitue un bon indicateur de la qualité du niobium. On cherche en général à avoir une valeur de T_C supérieure à 4 K, ce qui présente un fort intérêt pratique puisque cela nous permet de tester la supraconductivité de la boucle μ SQUID avant de mettre en marche la dilution.

La lithographie nécessite de chauffer l'échantillon, pouvant conduire à une oxydation du niobium ou une interdiffusion à l'interface entre le niobium et les agrégats ferromagnétiques. On s'affranchit de l'oxydation en recouvrant le niobium d'une couche protectrice de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur. Concernant l'interdiffusion, il convient de séparer les agrégats de la couche de niobium par une barrière isolante. L'épaisseur doit être suffisamment faible pour préserver un bon couplage entre l'agrégat et la boucle.

Nous avons observé que les boucles μ SQUID de niobium d'épaisseur 8 nm au contact de la couche d'agrégats de nickel de 4 nm perdaient leur propriété supraconductrice et nous nous sommes aperçus que ce problème survenait lors du recuit de la résine PMMA. La figure IV.7 montre l'évolution de

T_C avec l'épaisseur de la couche de niobium (pleine plaque) et la présence d'une barrière de 2 nm d'épaisseur entre les agrégats et le niobium. Les valeurs de T_C ont été déterminées par des mesures de diamagnétisme ou de résistivité.

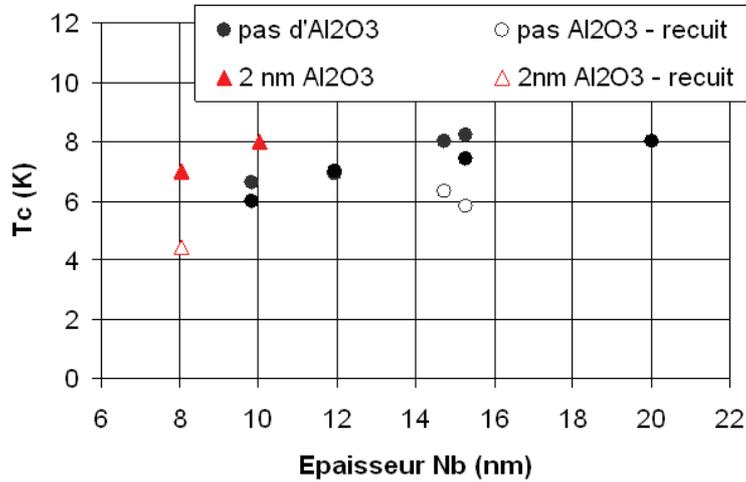


FIG. IV.7 – Température critique des couches minces de Nb 'pleine plaque' en fonction de l'épaisseur. Les couches ont été élaborées par pulvérisation cathodique DC. Selon les dépôts, une barrière d'alumine sépare les agrégats de la couche de nb.

Nous avons observé une diminution générale de T_C quand l'épaisseur diminue entre 20 nm et 8 nm. En outre, nous avons remarqué que la présence d'une couche d'alumine de 2 nm augmente la valeur de T_C à épaisseur constante. Enfin, tandis que le recuit fait perdre les propriétés supraconductrices d'une couche de niobium de 8 nm déposée directement sur les agrégats, le même système avec une barrière d'alumine garde une valeur de T_C supérieure à 4 K.

IV 4.3) Principe de fonctionnement :

La technique de magnétométrie à μ SQUID développée par Wolfgang Wernsdorfer à l'institut Néel de Grenoble est particulièrement adaptée à l'étude de l'anisotropie magnétique de particules nanométriques avec la mesure de H_{SW} .

Comme il a été mentionné plus haut, on a un couplage direct entre la particule et la boucle μ SQUID. La rotation d'aimantation dans la particule provoque une variation du flux pénétrant dans la boucle, ce qui se traduit par une variation de son courant critique.

a Effet Josephson et interféromètre :

Dans un matériau supraconducteur, les électrons s'apparient pour former des paires de Cooper qu'on peut représenter par une fonction d'onde de la forme : $\Psi(r) = \Psi_0 \exp(i\phi)$, Ψ_0 étant l'amplitude. L'ac-

tion du champ magnétique sur les paires d'électrons se traduit par une modification de leur phase, et s'exprime par un potentiel vecteur A . On relie alors le courant au gradient de la phase par la relation :

$$I = \Psi_0^2 \frac{h}{m} \left(\nabla\phi - \frac{2eA}{h} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Considérons maintenant deux supraconducteurs séparés par une jonction tunnel ou une simple barrière résistive. Même en absence de différence de potentiel entre les deux supraconducteurs, un supercourant peut traverser la jonction, c'est l'effet Josephson. La longueur de la jonction doit être inférieure à la longueur de cohérence dans le supraconducteur qui est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Ce courant 'tunnel' dépend uniquement de la différence de phase entre les deux milieux supraconducteurs et s'exprime :

$$I = I_0 \sin(\phi_2 - \phi_1) \quad (\text{IV.6})$$

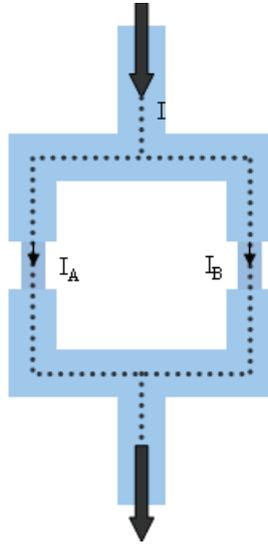


FIG. IV.8 – Schéma d'un SQUID DC. Les flèches indiquent le sens des courants considérés.

Dans la boucle μSQUID telle que schématisée sur la figure IV.8, le courant total I passant dans l'anneau correspond à la somme des courants I_A et I_B traversant les deux jonctions. Ainsi, on a :

$$I = I_A + I_B = I_0 [\sin(\phi_{2A} - \phi_{1A}) + \sin(\phi_{2B} - \phi_{1B})] \quad (\text{IV.7})$$

Dans un supraconducteur, le courant de paires de Cooper circule à la surface. Il existe à l'intérieur un chemin de courant nul. D'après l'équation IV.5, ce courant nul se traduit par la condition sur le gradient de phase : $\nabla\phi = 2eA/h$. La phase est conservée sur un tour de l'anneau.

Le maximum de courant qu'on peut injecter dans un supraconducteur est appelé courant critique et noté I_C . Dans les μSQUID , I_C est généralement de l'ordre de $100 \mu\text{A}$. Pour des courants supérieurs, la boucle est à l'état résistif. La relation liant I_C au flux magnétique pénétrant dans la boucle est donnée par le modèle standard de SQUID :

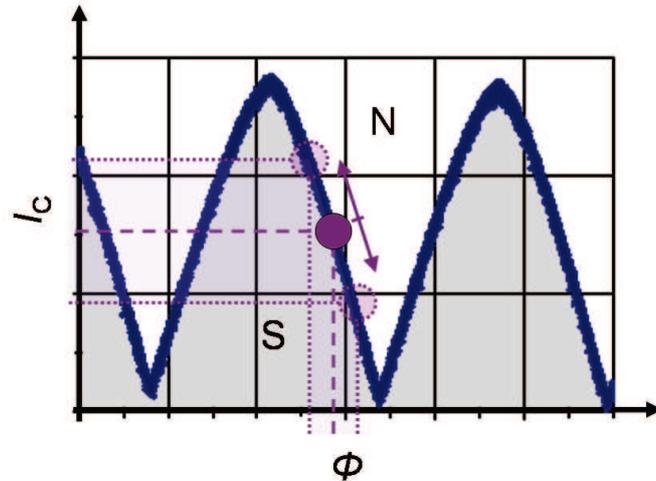


FIG. IV.9 – Courbe de fonctionnement d'une boucle μ SQUID. I_C est le courant critique de l'anneau et Φ est le flux magnétique qui pénètre dans la boucle.

$$I_C = \sqrt{(I_{C1} - I_{C2})^2 + 4I_{C1}I_{C2}\cos^2(\pi\Phi/\Phi_0)} \quad (\text{IV.8})$$

où I_{C_i} est le courant critique de chaque pont. Notons que I_{SW} est nécessairement inférieur à I_C .

On utilise la dépendance périodique du courant critique I_C de la boucle en fonction du flux magnétique Φ la traversant. Ces oscillations, présentées sur la figure IV.9, résultent des interférences quantiques avec une période égale à $\Phi_0/2$. Φ est la somme des contributions du champ magnétique appliqué H_Z et du champ rayonné par la particule magnétique selon la normale au plan de la boucle. Connaissant la valeur de H_Z , on en déduit la contribution de l'aimantation de la particule.

b Mesure du courant critique I_C

La mesure de I_C permet de remonter aux variations d'aimantation de la particule. Les μ SQUID utilisés dans cette étude sont DC et hystériques, la valeur du courant critique dépend du sens de la transition Supra \Rightarrow Normal, comme le montre la caractéristique I-V présentée sur la figure IV.10(a). Une rampe de courant est appliquée au SQUID, qui part d'une intensité nulle et augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur critique I_C en 'A' à laquelle la boucle transite dans l'état résistif 'B', s'accompagnant d'un pulse de tension. La boucle, résistive, chauffe alors par effet Joule. Lorsqu'on diminue la valeur du courant injecté dans la boucle (de 'B' vers 'C'), on observe une transition Normal \Rightarrow Supra ('C' \Rightarrow 'D') à une valeur de courant inférieure à I_C , notée I_C' . Ce phénomène d'hysteresis rend impossible l'utilisation d'une électronique de détection standard ou l'amplification à détection synchrone.

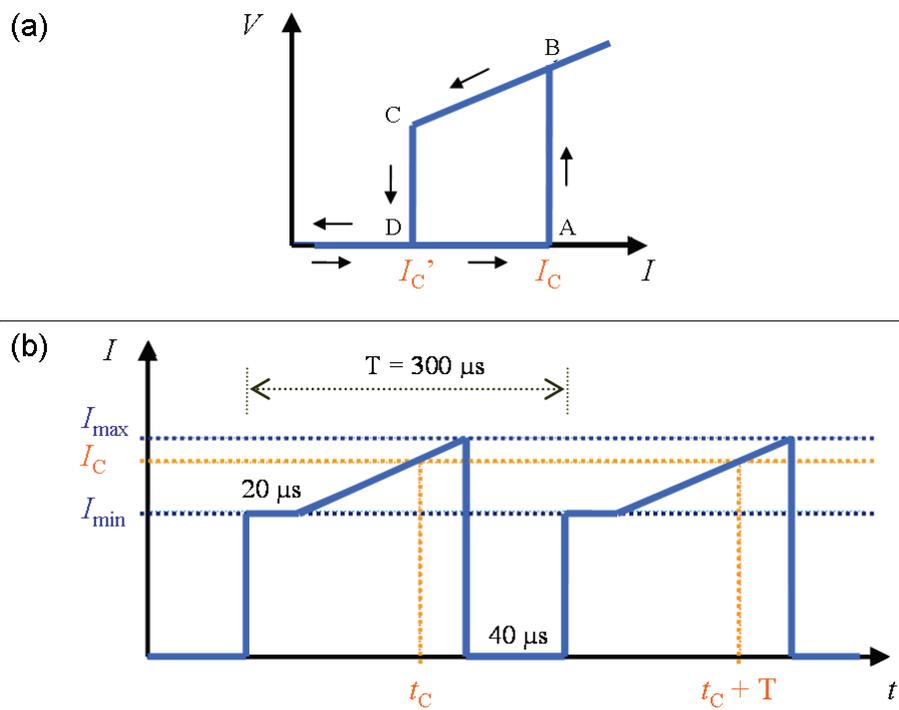


FIG. IV.10 – (a) Caractéristique Courant-Tension d'une boucle hystérique. (b) Dépendance temporelle du courant injecté dans la boucle μ SQUID pendant les mesures.

Benoit *et coll.* ont élaboré un procédé de détection qui consiste à mesurer I_C uniquement dans le sens de transition Supra \Rightarrow Normal. Le synopsis du courant injecté dans la boucle est contenu dans la figure IV.10(b). Un courant proche de I_C est injecté rapidement dans la boucle ($\Delta(t) < 1 \mu s$). Après $20 \mu s$ à l'état polarisé, un ordinateur déclenche simultanément une rampe de courant et une horloge à quartz 100 MHz. Un pulse de tension est détecté lorsque le SQUID transite à l'état résistif (à I_C sur la figure IV.10). On connaît précisément le temps t_C auquel s'est produite la transition et on en déduit la valeur de I_C . Or I_C est directement lié au flux magnétique traversant la boucle. Cette mesure de I_C permet de décrire les variations de flux rayonné par la particule à une fréquence de quelques kHz.

La sensibilité du μ SQUID grâce à cette technique est d'environ $10^{-4} \Phi_0 / \sqrt{H_Z}$ avec Φ_0 le quantum de flux ($\Phi_0 = h/2e = 2.10^{-15}$ Wb). Le flux rayonné par une particule de cobalt de 4 nm est d'environ 4.10^{-17} Wb.

La mesure de I_C est la base du fonctionnement μ SQUID et les modes de détection présentés dans la suite de ce chapitre reposent tous sur cette mesure.

IV 4.4) Modes de détection

Au cours de ce travail, nous avons utilisé trois modes de détection. Le mode dit 'froid' est utilisé pour mesurer le champ de retournement dans le plan de la boucle μ SQUID et dans les directions proches des axes de facile aimantation de la particule. Le mode dit 'aveugle' est complémentaire au mode 'froid' et permet d'accéder aux valeurs de H_{SW} dans toutes les directions dans le plan et hors plan. Ce mode est utilisé pour reconstruire la surface critique de retournement. Nous nous sommes servis du mode aveugle pour compléter les courbes de H_{SW} dans le plan de la boucle et plus particulièrement autour de la direction difficile. Enfin, le mode dit 'feedback' (ou 'contre-réaction') est utilisé pour mesurer les variations de flux traversant la boucle lorsque le champ est appliqué dans le plan de la couche. Ces trois modes, que nous allons détailler dans cette partie ont en commun qu'elles utilisent la mesure de I_C présentée plus haut. Au cours de chaque mesure, la dépendance temporelle du courant correspond au synopsis de la figure IV.10.

a Mode froid

Ce mode est appelé froid car la mesure de H_{SW} ne s'accompagne que d'une seule transition de la boucle vers l'état normal. Le chauffage par effet Joule lorsque la boucle est à l'état résistif ne se produit qu'après la mesure et n'influe donc pas sur la valeur de I_C .

On commande la tension pour une mesure de I_C à une certaine fréquence (quelques kHz) et on applique un champ magnétique selon la normale au plan de la boucle (plan (XY)) tel que le SQUID soit proche de la transition. Cette configuration est illustrée sur la figure IV.11 par les points 'A' et 'B'. Simultanément, on balaye le champ magnétique appliqué H dans une direction de (XY) (passant systématiquement par $H_Y = H_X = 0$). La vitesse de balayage en H est d'environ 3 Oe/ms d'où un pas de mesure de l'ordre de 1 Oe.

Si l'aimantation de la particule se retourne, la variation du flux rayonné par la particule et capté par la boucle, noté Φ_{NP} sur la figure IV.11(a), fait transiter le μ SQUID dans son état résistif. Le courant est alors très vite ramenée à zéro, on note les coordonnées (H_X, H_Y) et la mesure continue.

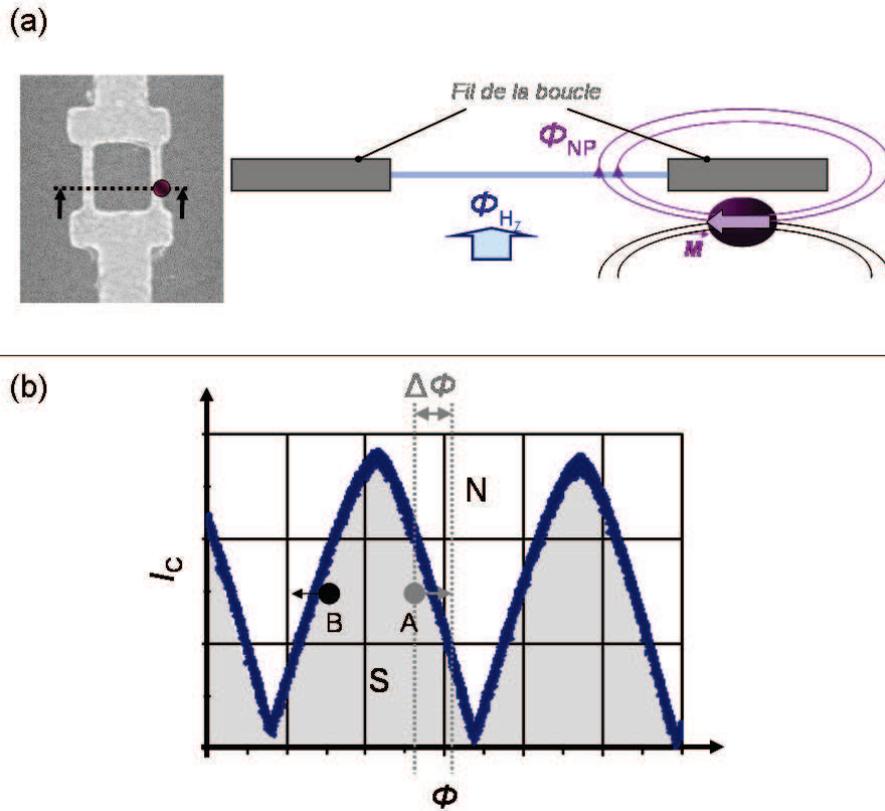


FIG. IV.11 – (a) Coupe schématique d'une boucle μ SQUID traversée par un flux Φ comprenant une contribution Φ_{NP} provenant du champ rayonné par la NanoParticule et une contribution Φ_{Hz} due au champ appliqué selon la normale au plan de la boucle. (b) Courbe de fonctionnement d'une boucle μ SQUID. I_c est le courant critique de l'anneau supraconducteur et Φ est le flux magnétique total traversant la boucle. La zone grisée correspond à l'état 'S' supraconducteur et la zone blanche correspond à l'état 'N' normal. 'A' et 'B' sont les points de fonctionnement utilisés lors d'une mesure en mode froid.

b Mode aveugle

Le mode aveugle est une mesure indirecte de H_{SW} . Elle est complémentaire à la mesure en mode froid et lui succède en général. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la mesure en mode froid permet une cartographie rapide des champs H_{SW} dans le plan de la boucle on détecte uniquement les sauts d'aimantation prononcés, c'est à dire autour des axes faciles.

Le mode aveugle, on applique un champ test H_{test} dans une direction difficile où le saut d'aimantation est faible puis on détecte selon une direction proche de l'axe facile et on en déduit si la particule avait transité ou non lors du test.

Pour suivre le déroulement d'une mesure en mode aveugle, prenons le cas d'une particule d'anisotropie uniaxiale mesurée au préalable en mode froid et suivons l'aimantation dans son puits de potentiel magnétique. La figure IV.12 illustre le procédé utilisé lors de ce type de mesure. La courbe d'énergie est représentée pour chaque étape et un point indique la position de l'aimantation. Le résultat de la mesure en mode froid est représentée par deux pointes d'astroïdes en trait plein tandis que le reste de l'astroïde est en trait discontinu. L'axe facile de la particule relie les pointes de l'astroïde et on choisit un point pour la mesure de I_C (indiqué '4' sur la figure) autour de cet axe.

La mesure suit le protocole suivant :

1. On sature l'aimantation dans une direction facile puis on enlève le champ. L'aimantation se trouve dans la configuration '1'.
2. On applique un champ H_{test} selon la direction dans laquelle on veut mesurer H_{SW} . L'aimantation est alors dans la configuration '2'. La valeur de H_{test} peut être trop faible pour retourner l'aimantation et celle-ci reste dans le même minimum d'énergie lorsqu'on enlève le champ (configuration '3' équivalente à '1'). C'est le cas illustré sur la figure IV.12(a). Dans le cas où la valeur de H_{test} est supérieure à H_{SW} , l'aimantation change de puits de potentiel et correspond à la configuration IV.12(b).
3. On mesure ensuite autour de l'axe facile dans le sens opposé à la saturation de la première étape. Si un saut se produit (IV.12(a)) on augmente la valeur de H_{test} et on recommence le procédé depuis le début. Au contraire, si on ne détecte aucun saut d'aimantation en '4', c'est que l'aimantation a été renversée lors du test en '2', on diminue alors la valeur de H_{test} et on réitère la procédure depuis le début.

En procédant par dichotomie, on converge ainsi vers la valeur de H_{SW} dans la direction test.

c Mode feedback

Le mode feedback est utilisé pour mesurer des cycles d'aimantation. Jusqu'à présent, ces mesures de cycles d'hysteresis n'avaient été effectuées que pour des particules de cobalt elliptiques nanolithographiées [Wer95a] [Wer95b] dont le volume était de trois ordres de grandeur plus grand que celui des particules étudiées dans ce travail.

Grâce aux progrès réalisés dans la fabrication des boucles μ SQUID (figure IV.5), nous avons pu faire les premières mesures de cycles d'hysteresis en mode feedback sur des agrégats de cobalt de 4 nm. Ces résultats sont présentés dans la partie consacrée aux agrégats de cobalt intrinsèques.

Pour la détection de variation de flux plus grande que $\Phi_0/2$, la mesure de I_C est compliquée du fait que le courant n'est pas une fonction monotone du flux traversant la boucle. Le mode feedback consiste à compenser les variations de I_C par l'application d'un champ magnétique extérieur selon la normale au plan de la boucle. I_C est ainsi gardé constant au point de fonctionnement choisi généralement dans la

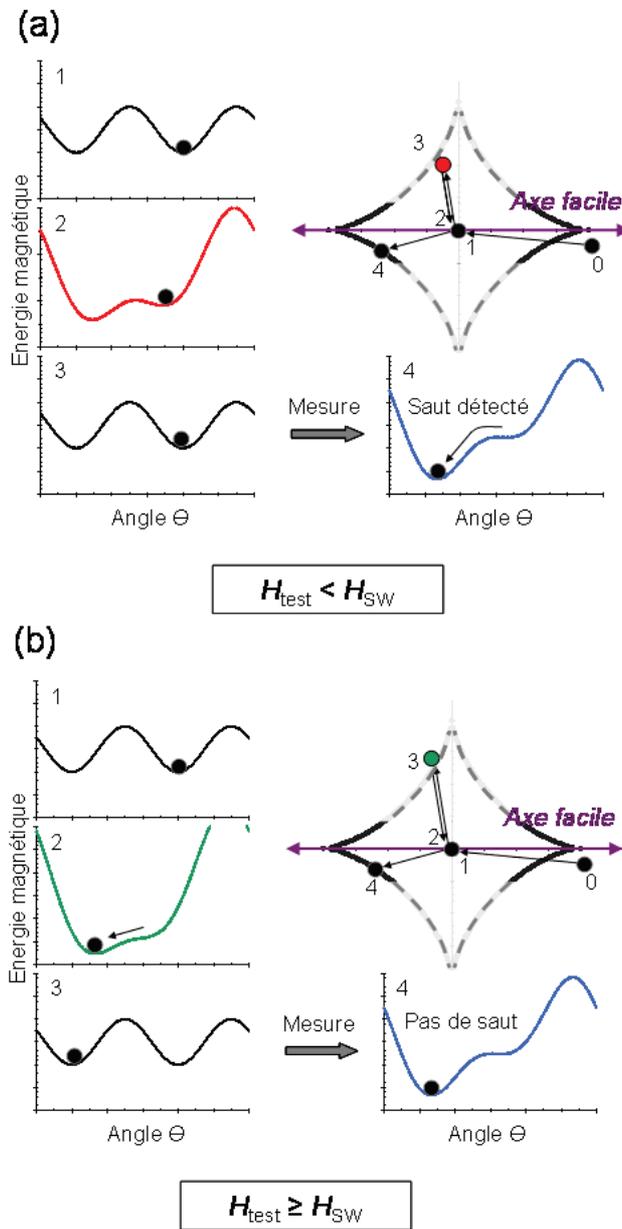


FIG. IV.12 – *Mesure en mode aveugle. (a) H_{test} est inférieur à H_{SW} . (b) H_{test} est supérieur ou égal à H_{SW} .*

partie linéaire des oscillations. Ce point de fonctionnement est présenté par le point foncé de la figure IV.9.

Là encore, la mesure de I_C est effectuée à une fréquence de l'ordre de 3 kHz. Si entre deux mesures, la valeur de I_C augmente (respectivement diminue), on en déduit que le flux traversant la boucle a diminué (resp. augmenté). Une contribution au champ compensatoire appliqué hors plan est alors calculée et appliquée. On est alors en mesure de suivre des variations à l'échelle de la milliseconde.

Les variations du flux sont directement liées à la rotation d'aimantation dans la particule. Lorsqu'on connaît le facteur de couplage entre la particule et l'anneau, on peut remonter à une valeur absolue de l'aimantation.

d Quelles particules sont détectées par le SQUID ?

Les particules sont déposées sur toute la surface de l'échantillon, avec une densité de quelques 100 particules/ μm^2 . Après la gravure des motifs μ SQUID, il ne reste que les particules situées sous le niobium.

En général, le nombre de particules détectées en mode froid est bien inférieur au nombre d'agrégats situés sous la boucle μ SQUID et calculé à partir d'une distribution poissonnienne des distances interparticules. En revanche, il correspond au nombre d'agrégats moyen qui se trouvent sous les microponts. Pour participer au flux pénétrant dans la boucle, il faut que les lignes de champ rayonnées par la particule entourent le fil supraconducteur. La section du fil étant bien inférieure au niveau des constriction, les zones en dessous des ponts sont des favorables pour la détection.

IV 4.5) Courbes d'aimantation d'une particule unique

Jusqu'à présent les mesures μ SQUID sur les particules uniques de quelques nanomètres se limitaient à la seule mesure de H_{SW} , obtenue en mode froid ou en mode aveugle. Au cours de ce travail de thèse, les tailles des boucles μ SQUID ont été réduites de deux ordres de grandeurs environ (passant de $1 \mu\text{m}^2$ à $0,01 \mu\text{m}^2$), du fait des progrès réalisés en lithographie et la plus grande maîtrise des procédés de gravure. Notons que ces avancées résultent des travaux de T. Crozes de NanoFab (CNRS Grenoble) initiés pendant la thèse de C. Raufast [Rau07]. L'avantage le plus marquant du gain en sensibilité associé à la réduction de la taille des boucles μ SQUID est la possibilité d'utiliser le mode feedback pour caractériser le retournement d'aimantation dans les particules de quelques nanomètres.

a Cas idéal et modèle S-W

Localement, la particule détectée se trouve sous une piste de niobium. La figure IV.11 illustre les lignes de champ rayonnées par une particule dont l'aimantation pointe dans la direction perpendiculaire au fil de niobium. C'est dans ce cas que le maximum du flux rayonné est capté par la boucle.

Considérons une particule dont l'axe d'anisotropie est dans le plan de la boucle et perpendiculaire à l'axe du fil de niobium. En première approximation, le flux magnétique de la particule varie comme la projection de l'aimantation sur son axe facile. Les courbes présentées sur la figure IV.13 sont calculées dans le cas d'un retournement cohérent d'aimantation.

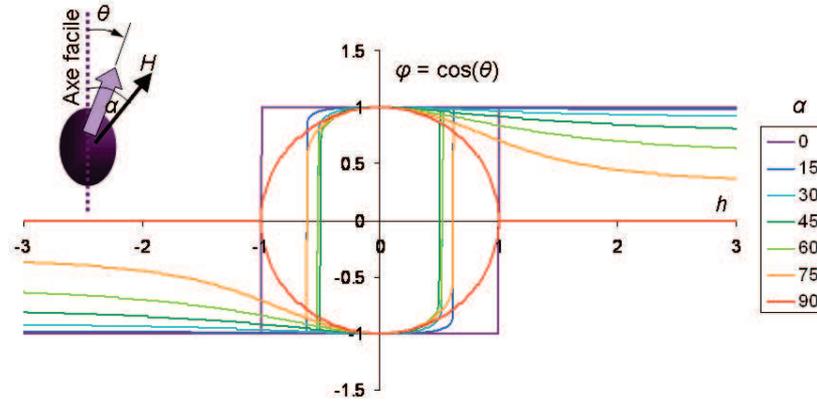


FIG. IV.13 – Courbes de flux calculées pour une particule S-W en fonction de l'angle α entre l'axe facile et le champ mesuré.

La preuve expérimentale de ce résultat a été donnée par Wernsdorfer *et coll.* pour des particules elliptiques nanolithographiées. L'axe de facile aimantation était donné par la forme de la particule et orienté dans la direction perpendiculaire à la boucle. Les données expérimentales, dont une partie est contenue dans la figure IV.14, sont bien décrites à partir du modèle de S-W. Outre la taille des particules, la principale différence avec notre système réside dans le fait que les axes d'anisotropie de nos particules sont orientés de manière aléatoire dans le plan de la boucle. En général, l'axe d'anisotropie ne correspond donc pas à la direction perpendiculaire au fil de niobium. Le flux n'est plus proportionnel à la projection de l'aimantation sur l'axe facile. Dans la limite d'une section de fil infiniment petite devant la taille de la boucle, le flux est alors proportionnel à la projection de l'aimantation sur la direction perpendiculaire à l'axe du fil. Cela conduit aux cycles d'aimantation présentés sur la figure IV.15 en fonction des angles α (entre l'axe facile et le champ appliqué) et ϕ (entre l'axe facile et la direction perpendiculaire au fil).

La taille finie de la section du fil de niobium doit être prise en compte si on veut s'approcher du signal réellement capté par la boucle μ SQUID et le calcul dans ce cas est plus compliqué.

b Flux magnétique d'une particule capté par la boucle μ SQUID

L'énergie d'interaction entre un agrégat 1 (supposé être une sphère uniformément aimantée) et le μ SQUID 2 s'écrit :

$$L_{12} = \int_{V_2} \vec{J}_2 \cdot \vec{A}_1 dv_2 \quad (\text{IV.9})$$

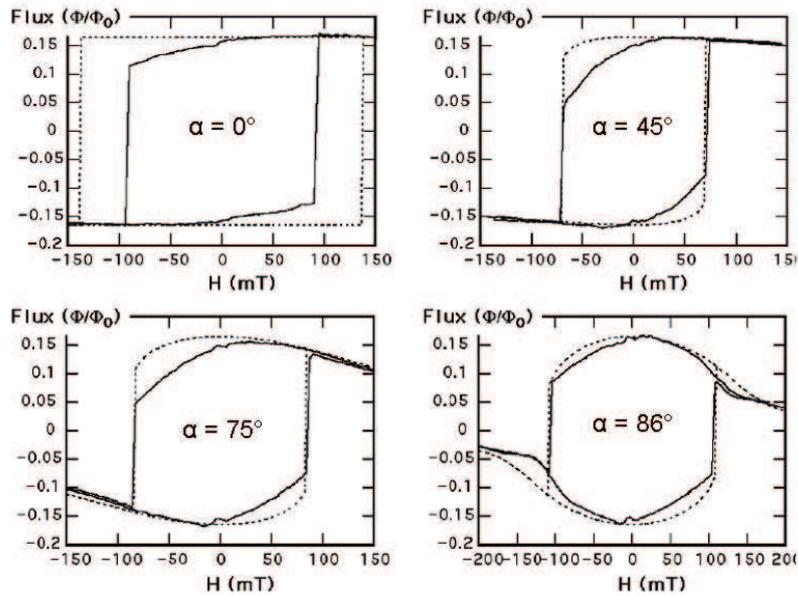


FIG. IV.14 – Cycles d'hysteresis obtenus pour des particules de cobalt elliptiques de $70 \times 50 \times 25 \text{ nm}^3$. L'angle α est l'angle entre l'axe facile de la particule et le champ appliqué. Les mesures expérimentales sont les courbes en trait plein tandis que l'ajustement S-W est représenté par les courbes en pointillés [Wer96].

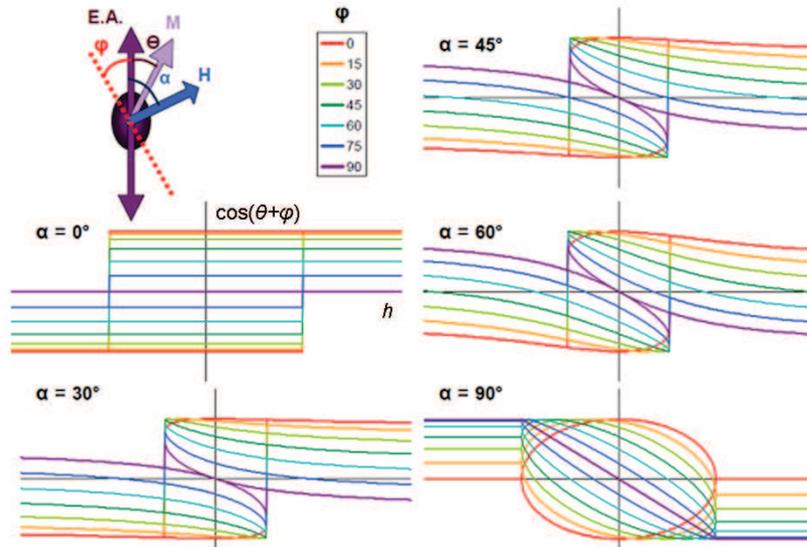


FIG. IV.15 – Aimantation d'une particule d'anisotropie uniaxiale mesurée sur une direction fixe en fonction de l'angle α et de l'angle ϕ entre l'axe facile de la particule et une direction fixe liée à la boucle μ SQUID.

IV. MAGNÉTISME DE PARTICULES UNIQUES

où \vec{A}_2 est le potentiel vecteur créé par l'agrégat 1 en un point M_2 de la piste du μ SQUID, et $\vec{J}_2(M_2)$ est la densité de courant circulant dans le μ SQUID. On néglige dans ce calcul la supraconductivité et la non-colinéarité des spins dans l'agrégat.

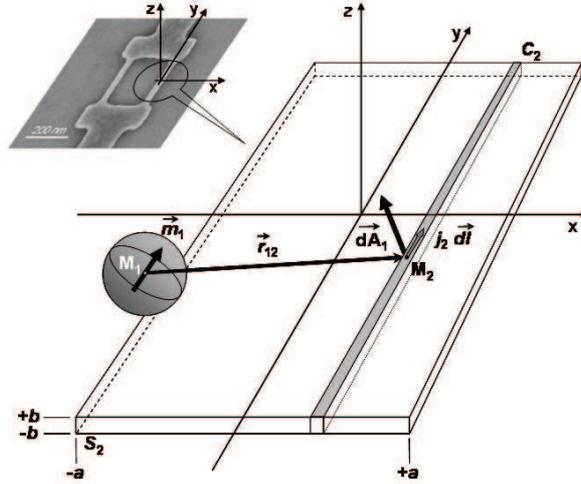


FIG. IV.16 – Modélisation de l'interaction entre un agrégat magnétique 1, et un μ SQUID 2.

Le μ SQUID est modélisé par une nappe de courant de largeur $2a$ et d'épaisseur $2b$, centrée sur l'axe Oy et parcourue par un courant dans le sens des y croissants (Figure IV.16). Ce modèle est justifié par le fait que l'agrégat étudié est quasiment au contact de la piste. En utilisant

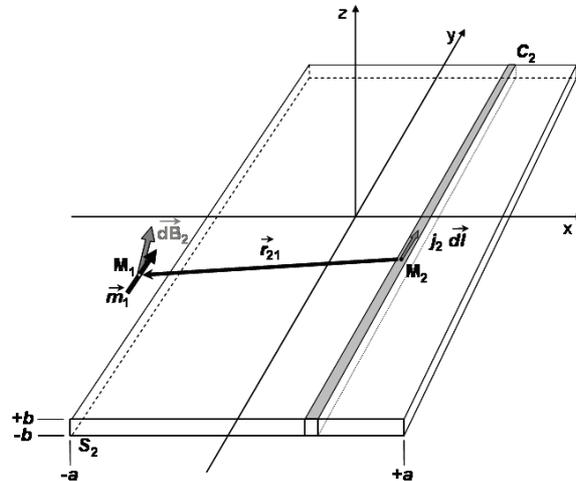


FIG. IV.17 – Application du théorème de réciprocité pour le calcul de l'énergie d'interaction.

$$\vec{J}_2 dv_2 = j_2 ds_2 d\vec{l}_2, \quad (\text{IV.10})$$

on déduit :

$$L_{12} = \int_{S_2} j_2 ds_2 \int_{C_2} \vec{A}_1 \cdot d\vec{l}_2. \quad (\text{IV.11})$$

À l'extérieur de l'agrégat supposé sphérique et uniformément aimanté, le potentiel vecteur créé s'écrit exactement :

$$\vec{A}_1(M_2) = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{m}_1 \wedge \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^3}, \quad (\text{IV.12})$$

d'où

$$L_{12} = \int_{S_2} j_2 ds_2 \int_{C_2} \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\vec{m}_1 \wedge \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^3} \right) \cdot d\vec{l}_2. \quad (\text{IV.13})$$

On utilise les propriétés du produit mixte pour sortir \vec{m}_1 de l'intégrale :

$$\left(\vec{m}_1 \wedge \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^3} \right) \cdot d\vec{l}_2 = \left(\frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^3} \wedge d\vec{l}_2 \right) \cdot \vec{m}_1 = \left(d\vec{l}_2 \wedge \frac{\vec{r}_{21}}{r_{21}^3} \right) \cdot \vec{m}_1, \quad (\text{IV.14})$$

et on obtient :

$$L_{12} = \vec{m}_1 \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{S_2} j_2 ds_2 \int_{C_2} d\vec{l}_2 \wedge \frac{\vec{r}_{21}}{r_{21}^3} = \vec{m}_1 \cdot \vec{B}_2 \quad (\text{IV.15})$$

En résumé, on a cherché une énergie d'interaction sous la forme d'une intégrale, sur le volume du μ SQUID, du produit scalaire du potentiel vecteur créé par l'agrégat et de la densité de courant dans le μ SQUID. On vient de montrer qu'elle est égale au produit scalaire de l'induction magnétique créée par le μ SQUID au centre de l'agrégat et du moment d'un dipôle magnétique qui serait placé en ce point (Figure IV.17).

$$L_{12} = I_2 \Phi_{1 \rightarrow 2} \quad (\text{IV.16})$$

Cette énergie d'interaction est aussi égale au produit du courant passant dans le μ SQUID par le flux injecté dans ce circuit par l'agrégat :

$$L_{12} = \vec{m}_1 \cdot \vec{B}_2 = I_2 \Phi_{1 \rightarrow 2}, \quad (\text{IV.17})$$

donc

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{B}_2}{I_2} = \vec{m}_1 \cdot \frac{\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{S_2} j_2 ds_2 \int_{C_2} d\vec{l}_2 \wedge \frac{\vec{r}_{21}}{r_{21}^3}}{\int_{S_2} j_2 ds_2} = \vec{m}_1 \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{C_2} d\vec{l}_2 \wedge \frac{\vec{r}_{21}}{r_{21}^3}. \quad (\text{IV.18})$$

En utilisant les conventions des figures précédentes, avec $M_1(x, y, z)$, on peut trouver $B_2(M_1)$ par diverses méthodes, dont la méthode des potentiels complexes [Dur68]. En partant de l'induction créée par un fil infini dans la direction y , et en intégrant sur x et z , on peut également retrouver B_2 . Cette induction ne dépend pas de y pour une nappe infinie. Dans le cas du μ SQUID elle n'en dépend pas

uniquement pour $y = 0$. Elle vaut :

$$\begin{aligned}
 B_{2x} &= \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{I_2}{4ab} \left\{ \begin{aligned} &\frac{x+a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x+a)^2 + (z+b)^2}{(x+a)^2 + (z-b)^2} \right] \\ &+ \frac{x-a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x-a)^2 + (z-b)^2}{(x-a)^2 + (z+b)^2} \right] \\ &+ (z+b) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x-a}{z+b} \right] \\ &+ (z-b) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x+a}{z-b} \right] \end{aligned} \right\} \\
 B_{2z} &= \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{I_2}{4ab} \left\{ \begin{aligned} &\frac{z+b}{2} \text{Log} \left[\frac{(z+b)^2 + (x-a)^2}{(z+b)^2 + (x+a)^2} \right] \\ &+ \frac{z-b}{2} \text{Log} \left[\frac{(z-b)^2 + (x+a)^2}{(z-b)^2 + (x-a)^2} \right] \\ &+ (x+a) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x-a}{z-b} \right] \\ &+ (x-a) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x+a}{z+b} \right] \end{aligned} \right\}.
 \end{aligned} \tag{IV.19}$$

On peut en déduire le flux :

$$\begin{aligned}
 \Phi_{1 \rightarrow 2} &= \frac{m_{1x} B_{2x} + m_{1z} B_{2z}}{I_2} \\
 &= \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{4ab} \times \\
 &\quad \times \left(\begin{aligned} &m_{1x} \left\{ \begin{aligned} &\frac{x+a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x+a)^2 + (z+b)^2}{(x+a)^2 + (z-b)^2} \right] \\ &+ \frac{x-a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x-a)^2 + (z-b)^2}{(x-a)^2 + (z+b)^2} \right] \\ &+ (z+b) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x-a}{z+b} \right] \\ &+ (z-b) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x+a}{z-b} \right] \end{aligned} \right\} \\ &+ m_{1z} \left\{ \begin{aligned} &\frac{z+b}{2} \text{Log} \left[\frac{(z+b)^2 + (x-a)^2}{(z+b)^2 + (x+a)^2} \right] \\ &+ \frac{z-b}{2} \text{Log} \left[\frac{(z-b)^2 + (x+a)^2}{(z-b)^2 + (x-a)^2} \right] \\ &+ (x+a) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x-a}{z-b} \right] \\ &+ (x-a) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x+a}{z+b} \right] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right)
 \end{aligned} \tag{IV.20}$$

Sur la figure IV.18 on a présenté les variations de B_{2x}/I_2 et B_{2z}/I_2 pour un agrégat de cobalt de diamètre 4,4 nm (m_1 vaut environ $7 \cdot 10^3 \mu_B$) posé sur une piste de largeur $2a = 20$ nm, et d'épaisseur $2b = 8$ nm, en fonction de la position x de l'agrégat (la ligne de flux représentée n'est pas réaliste, mais montre le sens de l'induction).

Sur la figure IV.19 on a présenté les variations du flux $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ injecté dans le μ SQUID par un agrégat de cobalt de diamètre 4,4 nm dont le moment est dans le plan du μ SQUID et perpendiculaire à la piste (direction Ox), en fonction de la position x de l'agrégat, à différentes distances du plan du μ SQUID.

Sur la figure IV.20 on a présenté les mêmes variations du flux $\Phi_{1 \rightarrow 2}$, mais pour un agrégat dont le moment est perpendiculaire au plan du μ SQUID (direction Oz).

Enfin, sur la figure IV.21 on présente les variations du flux $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ injecté dans le μ SQUID par un agrégat de cobalt de diamètre 4,4 nm dont le moment est dans le plan du μ SQUID et perpendiculaire à la piste (direction Ox), en fonction de la hauteur z de l'agrégat, avec $x = 0$.

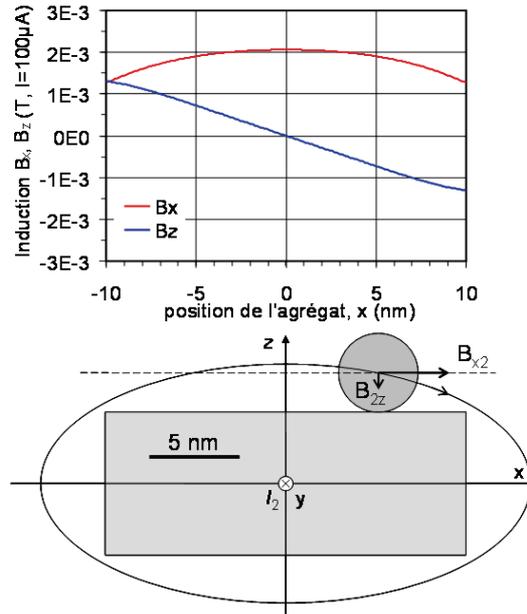


FIG. IV.18 – Induction magnétique par unité de courant créée par un agrégat de diamètre 4,4 nm et de moment $7.10^3 \mu_B$ posé sur une piste de 20×8 nm.

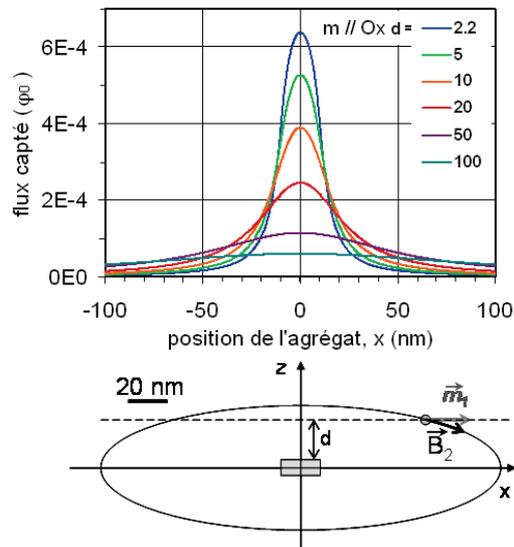


FIG. IV.19 – Flux créé par un agrégat de diamètre 4,4 nm de moment $7.10^3 \mu_B$ dans la direction Ox , capté par une piste de μ SQUID de 20×8 nm, en fonction de la position x de l'agrégat, à différentes distances du plan du μ SQUID.

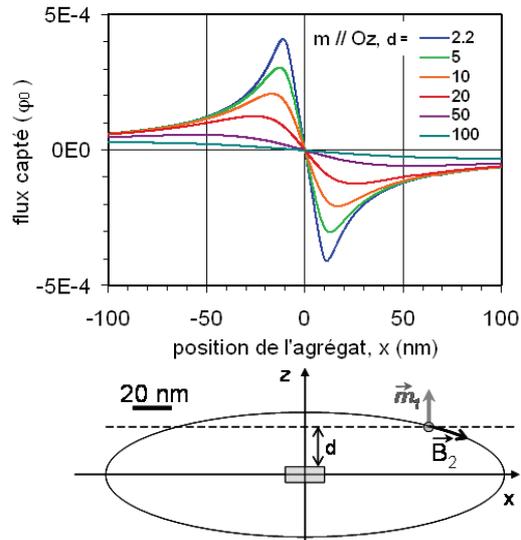


FIG. IV.20 – Flux créé par un agrégat de diamètre 4,4 nm de moment $7.10^3 \mu_B$ dans la direction Oz , capté par une piste de μ SQUID de 20×8 nm, en fonction de la position x de l'agrégat, à différentes distances du plan du μ SQUID.

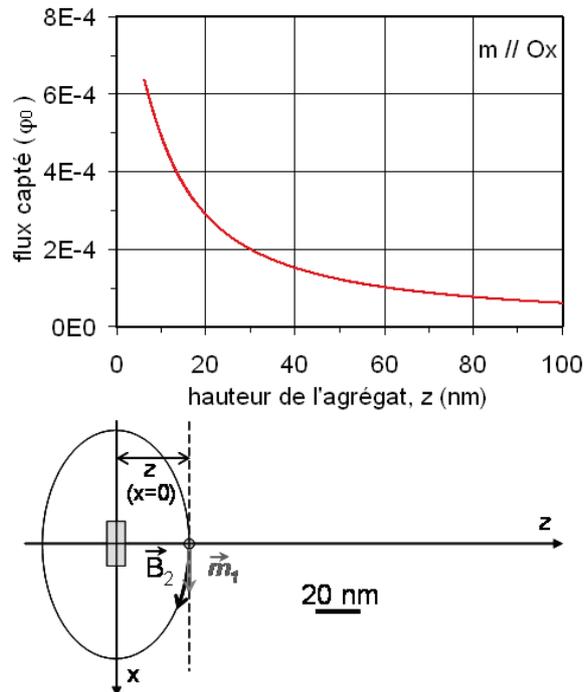


FIG. IV.21 – Flux créé par un agrégat de diamètre 4,4 nm de moment $7.10^3 \mu_B$ dans la direction Ox , capté par une piste de μ SQUID de 20×8 nm, en fonction de la hauteur z de l'agrégat, pour $x = 0$.

Si maintenant on suppose que le moment m_1 est dans le plan xOz et fait un angle Ψ avec l'axe Ox , on peut calculer le flux $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ injecté dans le μ SQUID par l'agrégat :

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{B}_2}{I_2} = m_1 \frac{B_{2x} \cos \Psi + B_{2z} \sin \Psi}{I_2}. \quad (\text{IV.21})$$

Sur la figure IV.22 on peut voir le flux créé par le même agrégat et capté par le μ SQUID, en unités de flux élémentaire ($\phi_0 = 2.0710^{-15}$ Wb), en fonction de la position x d'un agrégat posé sur le μ SQUID, et pour différents angles Ψ .

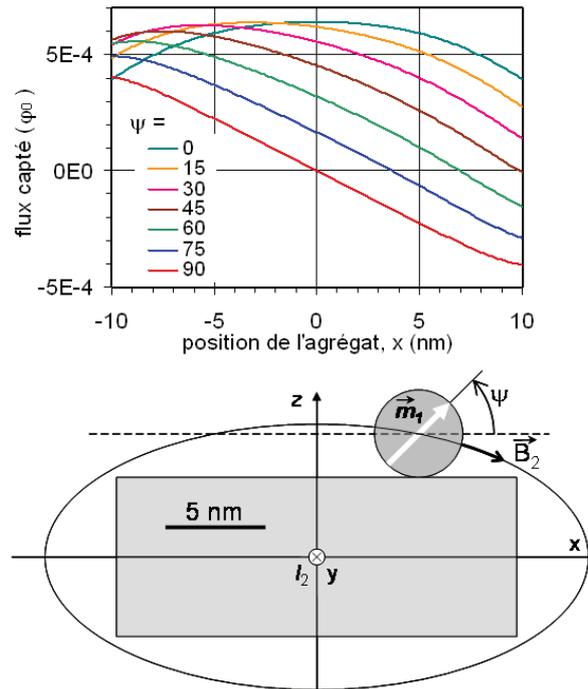


FIG. IV.22 – Flux créé par un agrégat de diamètre 4,4 nm et de moment $7.10^3 \mu_B$ et capté par une piste de μ SQUID de 20×8 nm, pour différents angles.

Si le moment de l'agrégat sort du plan xOz , faisant un angle Θ différent de $\pi/2$ avec l'axe Oy (figure IV.23), alors le flux est plus faible, multiplié en fait par $\sin \Theta$.

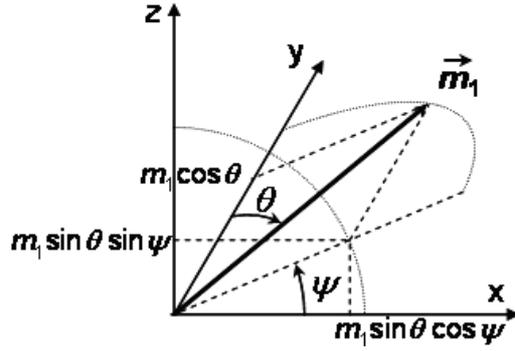


FIG. IV.23 – Convention pour l'angle du moment m_1 avec les axes (coordonnées polaires, avec Oy axe polaire, attention le repère xzy n'est pas direct).

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{m_1 \sin \Theta}{4ab} \times \quad (IV.22)$$

$$\times \left(\begin{array}{l} \cos \Psi \left\{ \begin{array}{l} \frac{x+a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x+a)^2 + (z+b)^2}{(x+a)^2 + (z-b)^2} \right] \\ + \frac{x-a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x-a)^2 + (z-b)^2}{(x-a)^2 + (z+b)^2} \right] \\ + (z+b) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x-a}{z+b} \right] \\ + (z-b) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x+a}{z-b} \right] \end{array} \right\} \\ + \sin \Psi \left\{ \begin{array}{l} \frac{z+b}{2} \text{Log} \left[\frac{(z+b)^2 + (x-a)^2}{(z+b)^2 + (x+a)^2} \right] \\ + \frac{z-b}{2} \text{Log} \left[\frac{(z-b)^2 + (x+a)^2}{(z-b)^2 + (x-a)^2} \right] \\ + (x+a) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x+a}{z-b} \right] \\ + (x-a) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x-a}{z+b} \right] \end{array} \right\} \end{array} \right)$$

Lors des mesures sur les μ SQUID on observe souvent des agrégats dont l'axe facile est dans le plan du μ SQUID. Dans ce cas lors d'une rotation cohérente l'aimantation reste dans le plan xOy , d'où Ψ nul (figure IV.24). Dans ces conditions le flux s'écrit

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{m_1 \sin \Theta}{4ab} \times \quad (IV.23)$$

$$\times \left(\begin{array}{l} \frac{x+a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x+a)^2 + (z+b)^2}{(x+a)^2 + (z-b)^2} \right] \\ + \frac{x-a}{2} \text{Log} \left[\frac{(x-a)^2 + (z-b)^2}{(x-a)^2 + (z+b)^2} \right] \\ + (z+b) \left[\arctan \frac{x+a}{z+b} - \arctan \frac{x-a}{z+b} \right] \\ + (z-b) \left[\arctan \frac{x-a}{z-b} - \arctan \frac{x+a}{z-b} \right] \end{array} \right).$$

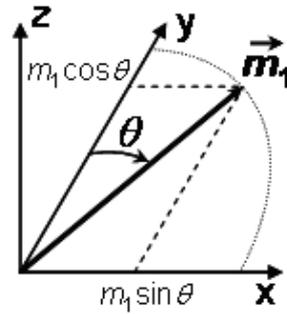


FIG. IV.24 – Configuration où l'aimantation est dans le plan du μ SQUID ($x0y$).

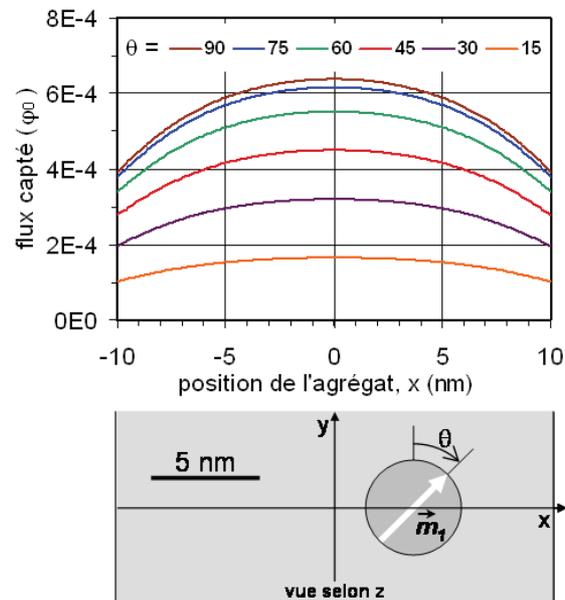


FIG. IV.25 – Flux créé par un agrégat de diamètre 4,4 nm et de moment $7.10^3 \mu_B$ et capté par une piste de μ SQUID de 20×8 nm vue de dessus, pour différents angles Θ .

Sur la figure IV.25 on peut voir le flux créé par le même agrégat et capté par le μ SQUID, en unités de flux élémentaire ($\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb), en fonction de la position x d'un agrégat posé sur le μ SQUID, et pour différents angles Θ .

Enfin, si on pose un agrégat de rayon r entre $x = -a$ et $x = a$ sur le μ SQUID ($z = r + b$), le flux est encadré par les deux valeurs

$$\begin{aligned}
 \Phi_{min} &= \Phi_{1 \rightarrow 2}(x = \pm a, z = r + b) & (IV.24) \\
 &= \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{m_1 \sin \Theta}{4ab} \times \\
 &\quad \times \left\{ a \text{Log} \left[\frac{4a^2 + (r+2b)^2}{4a^2 + r^2} \right] + (r+2b) \arctan \left(\frac{2a}{r+2b} \right) - r \arctan \left(\frac{2a}{r} \right) \right\} \\
 \Phi_{max} &= \Phi_{1 \rightarrow 2}(x = 0, z = r + b) \\
 &= \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{m_1 \sin \Theta}{4ab} \times \\
 &\quad \times \left\{ a \text{Log} \left[\frac{a^2 + (r+2b)^2}{a^2 + r^2} \right] + 2(r+2b) \arctan \left(\frac{a}{r+2b} \right) - 2r \arctan \left(\frac{a}{r} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

Pour appréhender l'efficacité de détection du μ SQUID, ces flux sont à comparer à la valeur maximum du flux que pourrait capter un μ SQUID constitué d'une boucle de section infiniment petite sur laquelle serait posé l'agrégat. Ce flux est égal à la moitié du flux généré par l'agrégat, toujours supposé être une sphère uniformément aimantée, avec l'aimantation spécifique du matériau massif :

$$\Phi_{MAX} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2}{3} \mu_0 \frac{m}{V} \right) \cdot (\pi r^2), \quad (IV.25)$$

où m est le moment porté par l'agrégat, V son volume et r son rayon [Wer96]. Cela correspond à $4,4 \cdot 10^{-3} \Phi_0$ pour un agrégat de 4,4 nm de diamètre. Avec les dimensions actuelles obtenues en lithographie (20 x 8 nm), pour un moment orienté dans le plan du μ SQUID et perpendiculaire à la piste, porté par un agrégat de cobalt de 4,4 nm posé sur cette piste, on vient de voir que le flux est de l'ordre de $6,4 \cdot 10^{-4} \Phi_0$. On collecte donc 16% environ du flux maximum, ce qui est remarquable. Pour mémoire, avec les pistes de 200 x 20 nm utilisées pour il y a une dizaine d'années, on aurait collecté au mieux $9 \cdot 10^{-5} \Phi_0$ soit 2% du flux.

IV 5 Mesures μ SQUID sur des agrégats uniques de cobalt

La suite de ce chapitre est consacrée aux résultats expérimentaux. Nous avons commencé par l'étude des propriétés magnétiques intrinsèques des agrégats de cobalt de 4 nm de diamètre. Ils sont déposés entre deux couches d'alumine, avec une densité de l'ordre de $200 \mu\text{m}^{-2}$. La couche de niobium recouvre le système et les boucles μ SQUID. sont ensuite gravées dans cette couche. Les mesures présentées ici sont faites à 40 mK.

IV 5.1) Champ de retournement d'agrégats de Co

On se restreint à des mesures de H_{SW} dans le plan de la boucle. La majorité des courbes détectées en mode froid peuvent être décrites par le modèle de S-W. Deux astroïdes représentatives de nos mesures sont présentées sur la figure IV.26(a). Les deux astroïdes présentent quatre pointes dans le plan de mesure, ce qui signifie que l'axe de facile aimantation des deux particules est contenu dans ce plan. Sur la figure IV.26(b), on compare une astroïde mesurée avec le modèle de S-W. On remarque un bon accord entre l'ajustement et la mesure, ce qui indique que l'hypothèse de la rotation cohérente de l'aimantation est satisfaite et permet d'en déduire les valeurs d'anisotropie pour les particules 1 et 2 reportées dans le tableau IV.1. Nous discutons plus loin de ces valeurs de K_F .

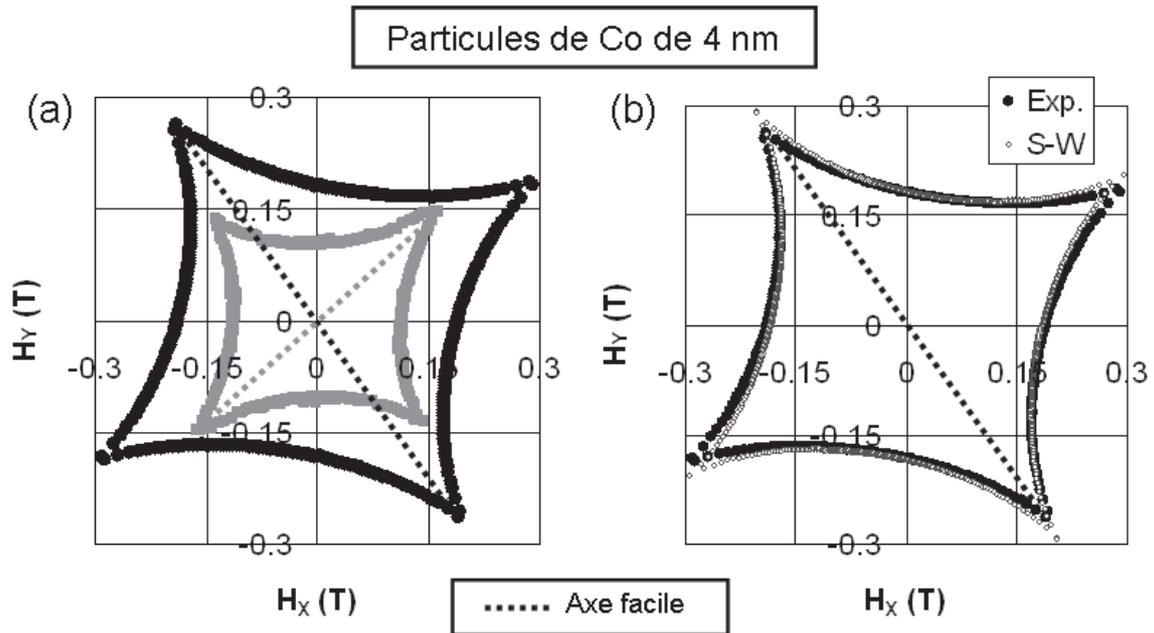


FIG. IV.26 – Mesures du champ de retournement dans le plan de la boucle μ SQUID de particules de cobalt de 4 nm. (a) Deux courbes de H_{SW} correspondant à deux particules de cobalt. (b) Ajustement d'une des deux courbes avec un calcul basé sur le modèle de S-W.

Particules	H_a (kOe)	K_F (erg.cm $^{-3}$)	Orientation ($^\circ$)
1	3,6	$2,5 \cdot 10^6$	127
2	2,1	$1,5 \cdot 10^6$	45

TAB. IV.1 – Caractéristiques des particules de cobalt de la figure IV.26

Une part importante des astroïdes mesurées ont leur axe de facile aimantation dans le plan de la boucle. Dans le chapitre I, nous avons montré que les axes d'anisotropie n'étaient pas répartis de manière parfaitement homogène et qu'un plus grand nombre d'axes faciles se trouvaient dans le plan. Nous avons évoqué une conséquence des contraintes élastiques survenues lors de l'impact de la particule sur

le substrat. Une autre raison pourrait provenir de la technique μ SQUID. En effet, le couplage de l'aimantation avec la boucle dépend de l'orientation de l'axe facile par rapport à l'anneau. Nous avons vu plus haut que lorsque le champ est appliqué autour d'une direction difficile, le saut d'aimantation est plus faible. On peut comparer par exemple les courbes d'énergie à H_{SW} '2' et '4' de la figure IV.12(b). On remarque que si une particule a son axe d'anisotropie orienté selon la normale à la boucle, toutes les directions du plan (XY) sont équivalentes et constituent des directions difficiles.

On remarque aussi que les axes faciles des particules détectées (ou leurs projections) sont répartis aléatoirement dans le plan de mesure, comme le montre les résultats contenus dans la figure IV.27.

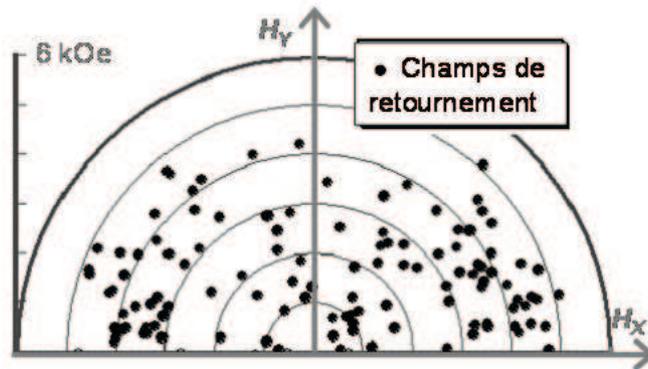


FIG. IV.27 – Direction de l'axe facile et valeurs des champs d'anisotropie dans le plan de mesure (XY).

IV 5.2) Anisotropie et distribution d'anisotropie

Nous avons mesuré le champ d'anisotropie des particules détectées et repéré l'orientation de leur axe facile dans le plan de mesure. Outre la répartition aléatoire des axes faciles dans le plan de la boucle, la figure IV.27 montre une grande dispersion des valeurs de H_a . L'histogramme de la figure IV.28 présente la distribution des champs d'anisotropie obtenue pour 121 particules. Notons que dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, la valeur de H_a est proportionnelle à la valeur de la constante d'anisotropie, par la relation IV.2.

Nous avons mentionné dans le chapitre I que les distributions de taille des nanoparticules sont décrites par des fonctions de type log-normale avec en général une largeur à mi-hauteur autour de 20%. On remarque que la distribution des constantes d'anisotropie est beaucoup plus large que la distribution de taille. Si on essaye d'ajuster nos mesures avec une loi Log-normale ou une gaussienne, on trouve respectivement des largeurs à mi-hauteur de 66% et 81%.

De telles dispersions de H_a ont déjà été observées dans les agrégats de cobalt par différents groupes [Roh06] [Woo01]. Tout comme le caractère uniaxial de l'anisotropie, la dispersion des constantes K_F est attribuée à la structure icosaédrique des particules.

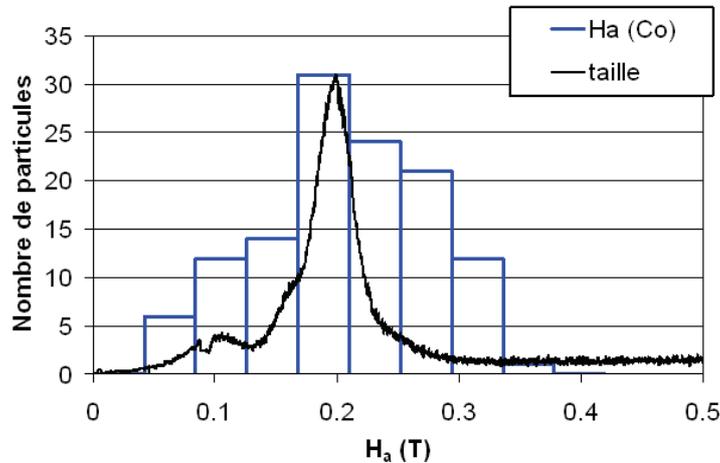


FIG. IV.28 – Distribution des valeurs de H_a mesurées pour des particules de cobalt. La distribution de taille est normalisée pour permettre la comparaison directe des largeurs des distributions.

Les calculs d'anisotropie dans les agrégats nanométriques de cobalt icosaédriques menés par Morrel *et coll.* [Mor07] témoignent de la grande sensibilité de l'anisotropie à la taille de la particule (une amplitude de quelques 10^6 erg.cm⁻³ pour quelques Å d'écart en diamètre).

IV 5.3) Mesures de cycles d'aimantation

Notons pour commencer que l'aimantation d'une particule de cobalt de 4 nm est d'environ $5 \cdot 10^{-17}$ emu. La figure IV.29 présente une mesure feedback en fonction de l'angle d'azimut dans le plan de la boucle μ SQUID. On observe des sauts prononcés du flux. Les courbes sont centrées et présentent une symétrie d'inversion. Dans certaines direction (0° sur la figure), le signal est dominé par une seule contribution avec un retournement autour de 1,7 kOe. Pour les autres azimuts, plusieurs sauts sont observés du fait qu'on détecte le flux provenant de plusieurs particules.

La figure IV.30 présente une superposition d'une mesure en mode froid et de la différence aller-retour pour chacun des cycles. Certaines courbes se superposent, d'autres sont mesurées uniquement avec un des deux modes. À partir du signe de l'hysteresis (qui donne le contraste sur la figure), on distingue l'axe facile de l'axe difficile. De part et d'autre de la direction difficile, le signe est opposé, comme le montre la zone encadrée indiquée '1'. Ce n'est pas le cas autour de la pointe de l'axe facile notée '2' sur la figure IV.30. Pour l'expliquer, considérons les courbes de flux calculées pour un système S-W présentées sur la figure IV.13. À fort champ, la projection du moment magnétique sur l'axe facile est nul lorsqu'on applique le champ selon la direction difficile (à 90° de l'axe facile). De part et d'autre de l'axe difficile, le flux à fort champ est de signe opposé (la courbe à 105° est la symétrique de la courbe à 75° par rapport à l'axe des champs). En revanche, lorsque le champ est fort et appliqué autour

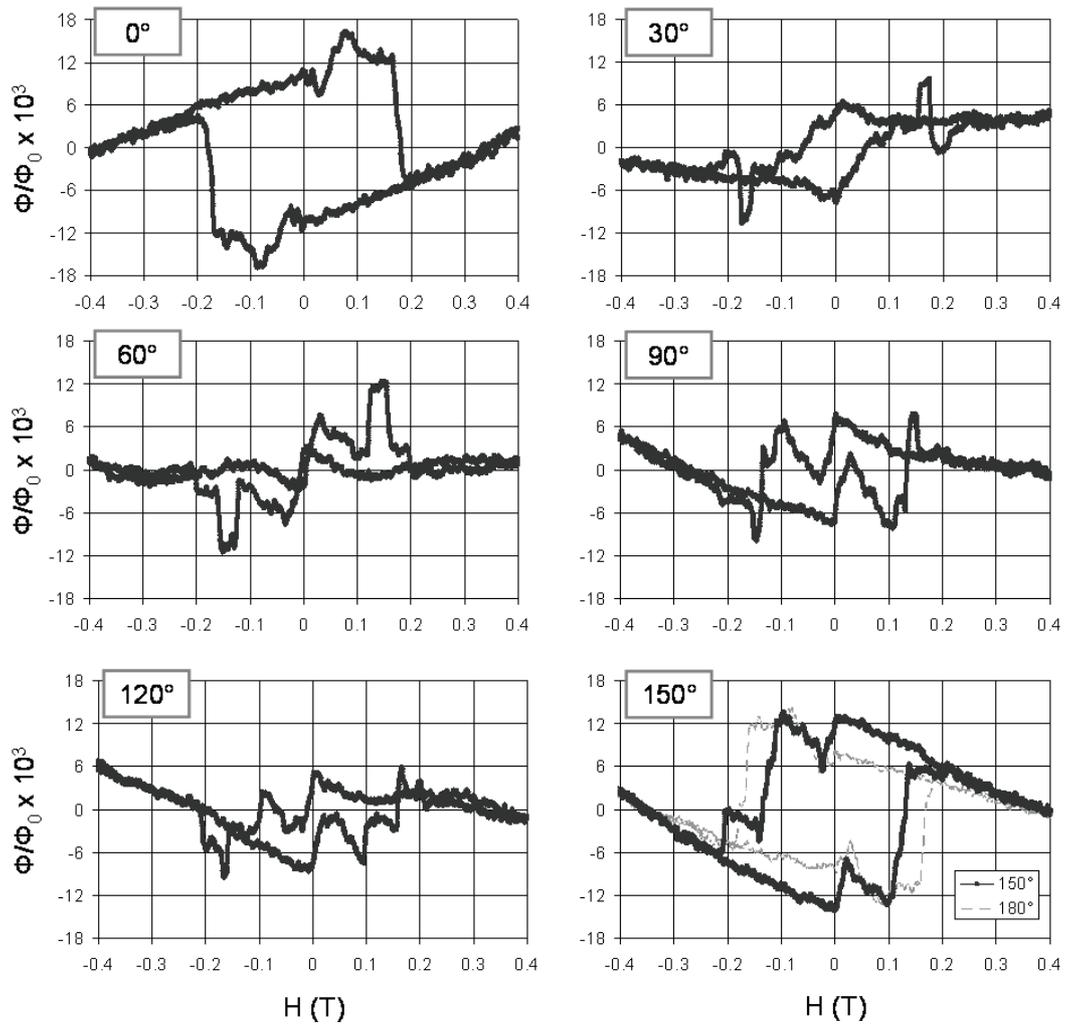


FIG. IV.29 – Cycles d'aimantation mesurés en mode feedback pour des particules de cobalt de 4 nm en fonction de l'azimut dans le plan (XY).

de l'axe facile, le signe de la projection du moment sur l'axe facile, à fort champ, est le même (de l'ordre de M_S).

L'intérêt du calcul présenté plus haut est surtout de comparer ce qu'on attend avec les résultats expérimentaux. Pour les agrégats de cobalt posés sur alumine, on a observé au retournement de l'aimantation un flux maximum de l'ordre de $16.10^{-3}\Phi_0$, ce qui signifie que le μ SQUID captait un flux de $-8.10^{-3}\Phi_0$ avant retournement et $+8.10^{-3}\Phi_0$ après retournement. Ces flux importants sont observés sur des agrégats dont l'axe facile est orienté très près de la configuration idéale (axe facile dans le plan de μ SQUID, perpendiculaire à la piste); on peut donc négliger la contribution en $\sin\theta$. En supposant que l'agrégat est au milieu de la piste, on doit donc noter que le flux déduit des mesures, $8.10^{-3}\Phi_0$, est douze fois supérieur au flux attendu, $6,4.10^{-4}\Phi_0$.

Dans le chapitre I, nous avons présenté une méthode pour orienter les axes d'anisotropie sur la surface du substrat. Nous sommes donc en mesure de déposer une nanoparticule avec son axe facile perpendiculaire à l'axe du μ pont. Or, c'est dans cette configuration que le maximum de flux est capté par la boucle. En connaissant la position exacte de la particule sur la largeur du micropont, par une observation en microscopie électronique, il serait donc envisageable de déterminer le couplage entre la boucle μ SQUID et un agrégat nanométrique en vue d'utiliser cette technique pour mesurer l'aimantation absolue des nanoparticules uniques.

IV 6 Mesures μ SQUID sur des agrégats uniques de nickel

Nous venons de voir que le magnétisme des agrégats de cobalt est parfaitement décrit par le modèle de S-W. Nous avons vu dans les chapitres précédents que le magnétisme des agrégats de nickel semble plus complexe. Les mesures d'aimantation sur des assemblées de particules de 4 nm de diamètre, présentées dans le chapitre I montrent que l'aimantation est plus faible que celle du nickel massif. On peut attribuer cette différence à la structure multimaclée des agrégats ou à une diminution de l'aimantation en surface. Nous avons mesuré des courbes de champ de retournement sur des particules de nickel pour en déterminer la symétrie.

La préparation des échantillons est la même que décrite plus haut pour les agrégats de cobalt. Les particules sont déposées sur substrat silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif. Une couche d'alumine recouvre les agrégats et les sépare de la couche de niobium dans laquelle sont gravés les motifs μ SQUID.

IV 6.1) Retournement d'aimantation dans les agrégats de nickel

Deux courbes de champ de retournement représentatives de nos mesures pour les particules de nickel sont reportées sur la figure IV.31. On observe que ces courbes présentent une symétrie d'inversion, ce qui indique que l'énergie d'anisotropie ne comporte que des termes d'ordres pairs. Ce résultat indique que les agrégats ne sont pas oxydés. On remarque aussi que leur forme diffère de l'astroïde de S-W.

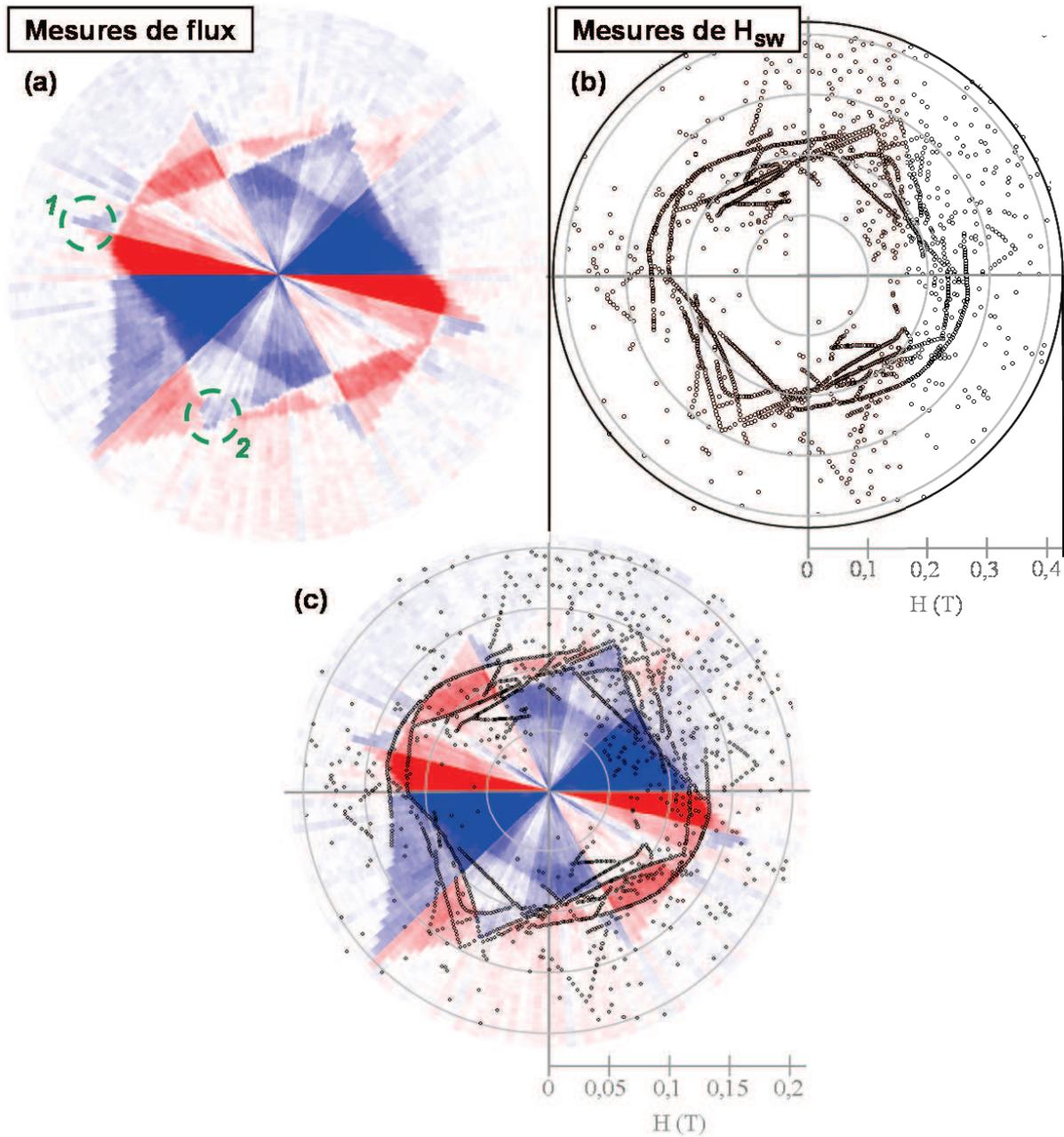


FIG. IV.30 – Mesures en mode feedback (a) et mode froid (b) sur un même μ SQUID. Le contraste de la figure (a) correspond à la différence de flux capté par la boucle en balayant le champ magnétique appliqué dans un sens et dans l'autre. (c) est la superposition des images (a) et (b). Les cercles '1' et '2' mettent en évidence les pointes mesurées respectivement autour d'une direction difficile et d'une direction facile pour la même particule.

Un écart à l'astroïde de S-W peut avoir pour origine soit une anisotropie de symétrie d'ordres supérieurs, soit un retournement non uniforme des moments de spins dans les agrégats de nickel. Rappelons que l'interaction d'échange dans Ni est plus faible que dans Co ($T_C(\text{Co}) > T_C(\text{Ni})$). Dans le cas où l'énergie d'anisotropie devient comparable à l'interaction d'échange, l'hypothèse de macrospin ne tient plus.

Néanmoins, l'écart à l'astroïde est faible et laisse envisager une anisotropie effective dominée par des composantes uniaxiales. L'anisotropie magnétique du nickel massif est de symétrie cubique. La surface critique calculée pour une anisotropie cubique est complexe et conduit en général à des formes bien différentes des courbes que nous avons mesurées [Jam01b].

La structure icosaoédrique des agrégats pourrait être à l'origine de cette forte contribution des termes uniaxiaux.

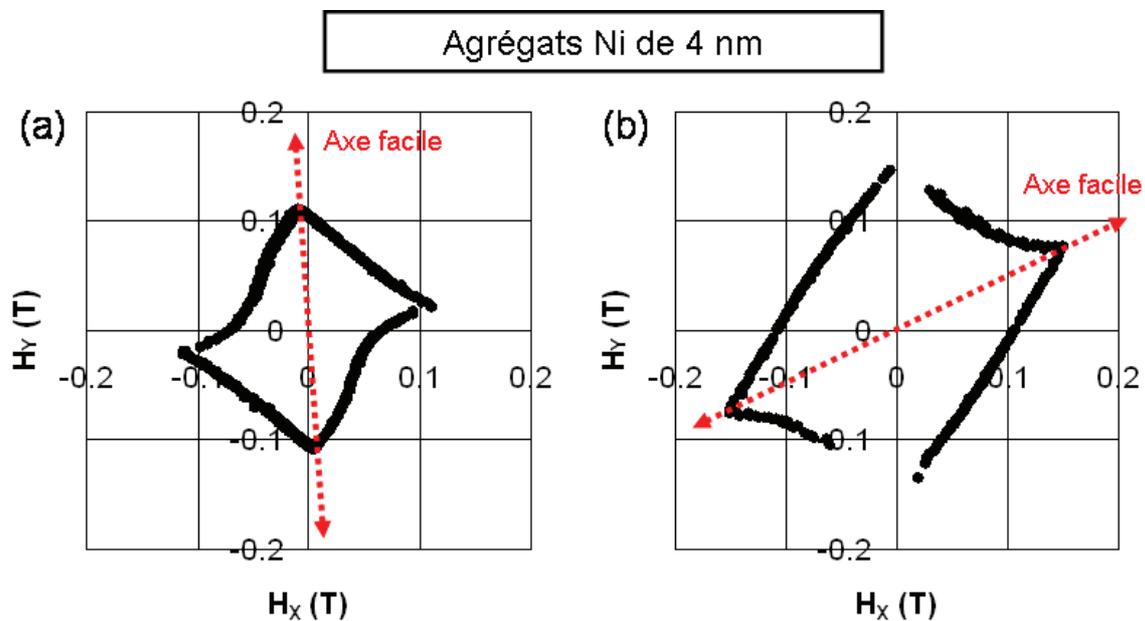


FIG. IV.31 – Courbes de champ de retournement mesurées sur deux particules de nickel.

IV 6.2) Dispersion des champ d'anisotropie dans les agrégats de nickel

Un autre résultat important concerne la disparité des champs d'anisotropie. Nous avons mentionné plus haut le cas d'une anisotropie uniaxiale et comment déterminer la valeur de H_a et K_F . Les courbes mesurées sur les particules de nickel ayant une forme relativement proche de l'astroïde, nous avons utilisé cette relation pour déterminer un ordre de grandeur de la constante d'anisotropie effective de la composante quadratique.

IV. MAGNÉTISME DE PARTICULES UNIQUES

L'histogramme de la figure IV.32 présente la distribution des champs d'anisotropie obtenue pour 63 particules de nickel. Tout comme les agrégats de cobalt, la dispersion en champ d'anisotropie est bien supérieure à la dispersion de taille (de l'ordre de 20%). Des ajustements par une fonction Log-normale ou gaussienne donnent lieu à des dispersions de champ d'anisotropie de l'ordre de 100% (largeur à mi-hauteur). La statistique est moins bonne que pour les agrégats de cobalt ce qui rend difficile la comparaison de la dispersion. Néanmoins, cette distribution est centrée autour d'une valeur assez proche de celle obtenue pour les agrégats de cobalt (autour 1.7 kOe pour les agrégats de nickel contre 2,1 kOe pour les particules de cobalt). Pour des champs d'anisotropie similaires, le rapport des constantes d'anisotropie est donné par le rapport des aimantations à saturation. Les constantes d'anisotropie correspondantes sont reportées dans le tableau IV.2.

Particules	$\langle H_a \rangle$ (kOe)	$\langle K_F \rangle$ (erg.cm ⁻³)
Co	2,1	1,5.10 ⁶
Ni	1,7	0,4.10 ⁶

TAB. IV.2 – Comparaison des constantes d'anisotropie moyennes obtenues pour des particules de nickel et cobalt de 4 nm de diamètre.

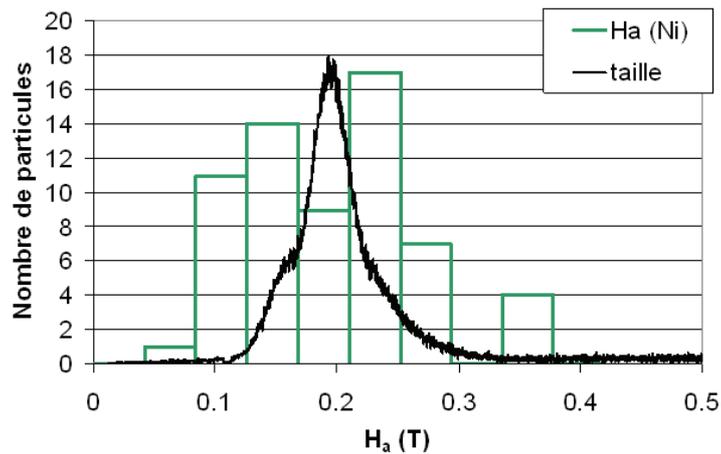


FIG. IV.32 – Distribution des valeurs de H_a mesurées pour des particules de nickel. La distribution de taille est normalisée pour permettre la comparaison directe des largeurs des distributions.

IV 7 Anisotropie d'échange dans les agrégats Co et Ni déposés sur CoO (111)

IV 7.1) Préparation des échantillons

Deux types de surface CoO (111) ont été élaborées. Nous avons présenté dans le chapitre II les différentes méthodes de croissance de CoO (111) sur α -Al₂O₃ (0001) en indiquant que seules les couches CoO élaborées par pulvérisation cathodique réactive à 200 °C et dans un mélange Ar/O₂ présentent une surface (111) parfaitement 2D. D'autres méthodes nous ont menés à des couches CoO (111) avec une surface plus rugueuse.

Trois échantillons (notés F16C, F18C et F89C) sont présentés dans cette partie. Ils ne diffèrent que par la nature des agrégats (nickel ou cobalt) ou la topographie de l'interface F/AF. Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau IV.3.

Pour les échantillons F16C et F18C, une couche de CoO (111) est déposée sur substrat α -Al₂O₃ (0001) par pulvérisation cathodique RF à 600 °C. Les résultats de diffraction montrent une légère présence de Co₃O₄ (111) dans une couche CoO (111). La principale caractéristique de cet échantillon est la croissance 3D de la couche CoO menant à la formation de pyramides à l'interface F/AF, comme on peut le voir sur le fond de gravure (IV.33(a)).

Pour l'échantillon F89C, une couche CoO (111) d'épaisseur 20 nm est déposée sur substrat α -Al₂O₃ (0001), à une température de 200 °C par pulvérisation cathodique réactive dans un mélange Ar/O₂(13%). Nous avons montré dans le chapitre II que ces conditions expérimentales permettent d'obtenir une croissance 2D de CoO et en épitaxie avec une longueur de cohérence dans le plan de l'ordre de 200 nm. Le fond de gravure (IV.33(b)) montre un contraste homogène.

La suite de l'empilement pour les échantillons F89C et F18C est identique. Une couche d'agrégat de cobalt de faible densité (200 μm^{-2}) recouvre la surface de CoO. Le dépôt d'agrégats se fait à température ambiante. Les particules sont ensuite protégées par une couche d'alumine de 2 nm. Une couche de Nb de 8 nm est ensuite déposée et recouverte d'un film de 5 nm de Si pour la protéger d'une oxydation. Tout l'empilement est réalisé *in situ* en gardant l'échantillon sous vide, même lors des changements de cible de pulvérisation. Les motifs μ SQUID sont ensuite gravés dans la couche de Nb par lithographie électronique. Sur chacun des échantillons, on reproduit le même motif contenant 10 boucles μ SQUID de tailles différentes.

a Orientation de la couche CoO par rapport aux boucles μ SQUID

Pour pouvoir relier les directions caractéristiques du couplage F/AF à la structure de la couche CoO (111), nous avons déterminé pour chaque échantillon les orientations cristallographiques de CoO dans le plan. Les bords du substrat α -Al₂O₃ sont parallèles aux directions α -Al₂O₃ [11 $\bar{2}$ 0] et α -Al₂O₃ [1 $\bar{1}$ 00]. La relation d'épitaxie entre CoO et α -Al₂O₃ donne CoO [11 $\bar{2}$] \parallel α -Al₂O₃ [11 $\bar{2}$ 0] et CoO [1 $\bar{1}$ 0] \parallel α -Al₂O₃ [1 $\bar{1}$ 00]. Il suffit alors de chercher par diffraction X quel azimut (parallèle au bord du substrat) fait apparaître la réflexion CoO [11 $\bar{3}$] (ou CoO [042]).

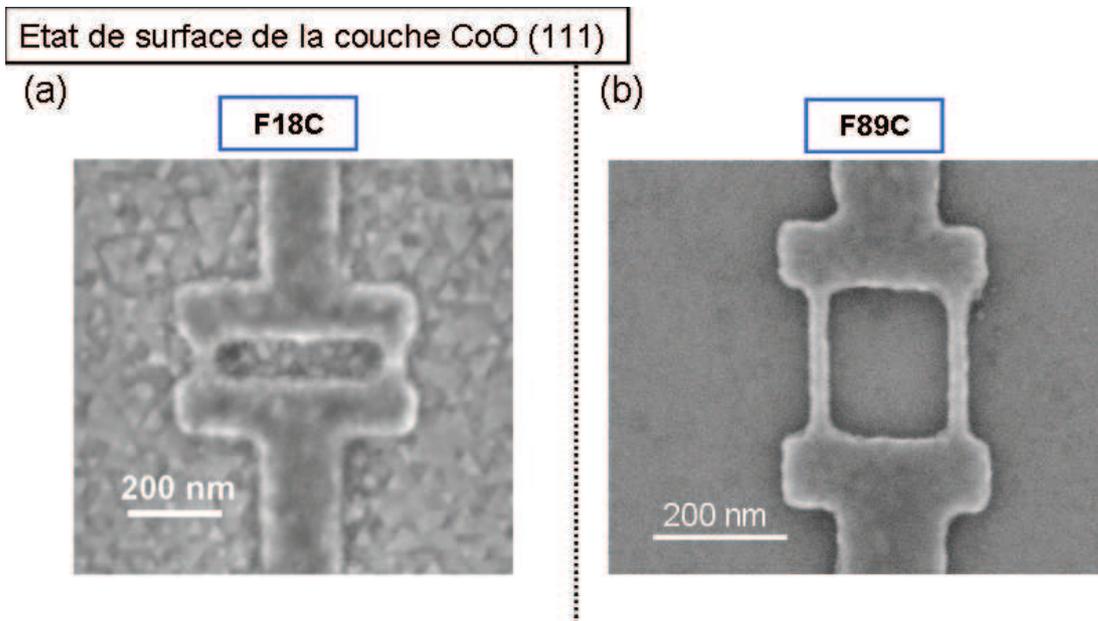


FIG. IV.33 – Image MEB d'une boucle μ SQUID sur une surface CoO (111). (a) Échantillon F18C : la couche de CoO présente une surface rugueuse (b) Échantillon F89C : la surface CoO (111) est plate et le contraste homogène.

Échantillon	Agrégats	Croissance CoO (111)	Orientation μ SQUID /CoO
F16C	Ni	3D	$H_x \parallel \text{CoO } [11\bar{2}]$
F18C	Co	3D	$H_x \parallel \text{CoO } [11\bar{2}]$
F89C	Co	2D	$H_x \parallel \text{CoO } [1\bar{1}0]$

TAB. IV.3 – Caractéristiques des échantillons étudiés

IV 7.2) Agrégats Ni déposés sur CoO (111)

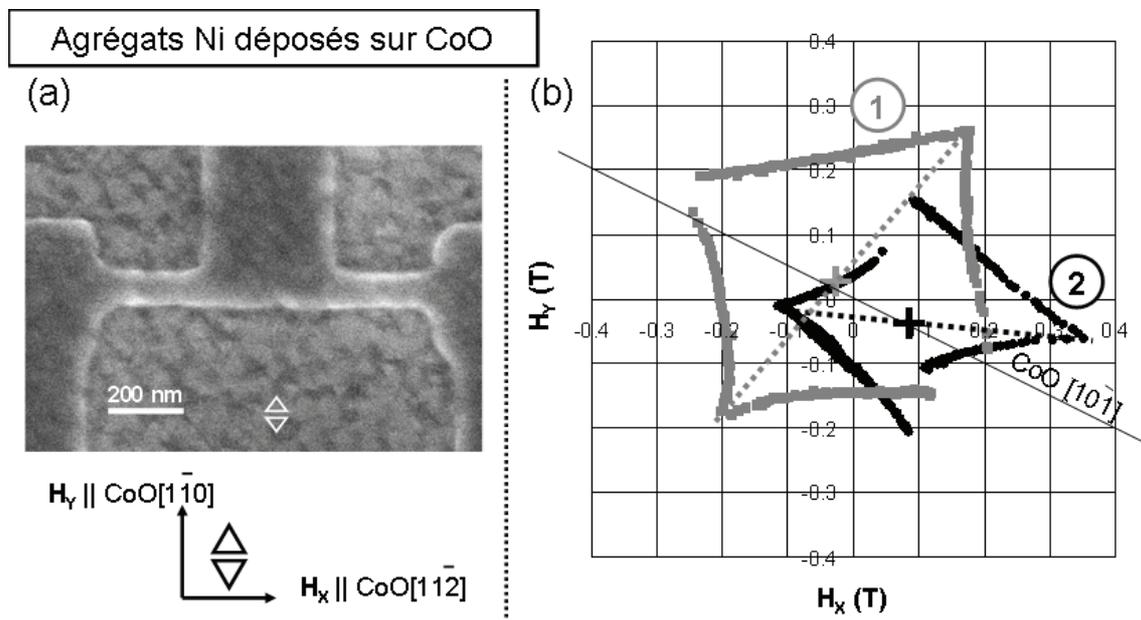


FIG. IV.34 – (a) Image MEB d'une boucle μ SQUID gravée sur CoO (111). (b) Courbes de champ de retournement pour deux particules de nickel couplées par échange à CoO. Les axes de facile aimantation sont indiqués par des traits en pointillés. L'orientation de la couche de CoO par rapport à la boucle μ SQUID est donnée pour un seul variant (l'orientation du deuxième variant est obtenue par rotation de 180°).

Comme nous avons pu le voir plus haut, les agrégats de nickel présentent une anisotropie plus compliquée que les agrégats de cobalt avec au moins deux termes quadratiques et probablement des termes biquadratiques voire d'ordres supérieurs. Cette anisotropie intrinsèque les rend *a priori* moins intéressants pour l'étude des effets induits par l'anisotropie d'échange puisqu'il est alors plus difficile de séparer les contributions de l'agrégat et la contribution du substrat.

Néanmoins, si les spins de la couche CoO sont suffisamment ancrés sur leur axe d'anisotropie, nous avons montré avec le modèle de l'anisotropie d'échange présenté plus haut que la seule manifestation du couplage est un décalage rigide de la courbe de champ de retournement 'intrinsèque'.

Ici, le système est refroidi à champ nul. Quand on passe T_N , les agrégats sont à l'état SP. On peut alors supposer que chaque domaine AF s'ordonne indépendamment de l'aimantation F. Par ailleurs, l'orientation de l'axe facile de la particule F ne dépend pas des directions cristallographiques de la couche CoO.

La figure IV.34 montre deux courbes de champ de retournement obtenues avec des agrégats de nickel déposés sur CoO (111). La croissance 3D et pyramidale de la couche CoO est visible sur le fond de gravure. Les pyramides, facettées, ont des tailles de l'ordre de 10 nm dans le plan et 4 nm de hauteur, ce qui est relativement faible par rapport au diamètre des particules et on peut supposer que l'aimantation

des particules soit couplée à plusieurs facettes, d'indices différents et présentant un ordre magnétique différent. Néanmoins, ces pyramides sont parfaitement orientées sur le substrat et les deux variants dans le plan sont à 180° l'un de l'autre, ce qui conduit aux mêmes familles de directions cristallographiques dans le plan.

Les mesures sur cet échantillon sont bruitées et nous attribuons cela à la rugosité de la couche de niobium. Nous avons détecté trop peu de particules pour faire une étude statistique. Néanmoins, nous pouvons dire que nous n'observons pas de modification significative dans la forme et l'amplitude des courbes de champ de retournement par rapport à celles observées pour des particules de nickel dans un environnement non magnétique. Le couplage F/AF se manifeste essentiellement par un décalage de la courbe dans une direction correspondant à CoO $[10\bar{1}]$. Notons que cette direction est à 90° (ou 30°) des orientations de spin attendues pour les domaines S qui sont les directions de la famille $[11\bar{2}]$. Cela pourrait s'expliquer par une configuration telle que décrite dans le modèle de Koon, où l'aimantation F s'oriente de manière colinéaire à l'aimantation résultante d'un spin-flop dans AF. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'au vu de nos mesures magnétiques sur les particules en assemblée, cette configuration faisant intervenir un spin-flop dans la couche CoO est la plus probable. On remarque que cette hypothèse est validée par les résultats de Borchers *et coll.* dans les bicouches Co/CoO [Bor98].

De la même manière que dans le chapitre précédent, on peut évaluer l'énergie d'interaction à partir du décalage observé. On suppose pour cela un agrégat d'environ 4000 atomes (4,4 nm de diamètre) et une surface d'interaction représentant 10% de la surface totale de la particule. Les résultats sont contenus dans le tableau IV.4. Les valeurs des densités d'énergie d'interaction sont de l'ordre de grandeur de celles généralement observées avec CoO (rappelée dans le chapitre III).

Particule Ni	H_a (Oe)	H_b (Oe)	σ_{int} (erg.cm $^{-2}$)
Ni 1	2940	440	0,17
Ni 2	2330	890	0,34

TAB. IV.4 – Caractéristiques des particules de nickel 1 et 2 de la figure IV.34.

IV 7.3) Agrégats Co déposés sur CoO (111)

Nous avons vu dans le chapitre III que le cycle d'aimantation d'une assemblée de particules déposées sur une surface parfaitement orientée CoO (111) présente une grande coercivité et un faible décalage. Nous avons attribué cette manifestation du couplage à la faiblesse de la barrière d'énergie d'anisotropie entre deux domaines S de CoO (111), ce qui conduit au retournement partiel des spins AF lors de la rotation de l'aimantation de l'agrégat.

Portemont *et coll.* ont étudié des particules uniques de cobalt déposées sur une couche CoO nanocristalline et désordonnée [Por06]. Un très faible décalage des astroïdes, de quelques 10 Oe, avait alors été observé. Dans cette partie, nous présentons des mesures de champ de retournement de particules de cobalt déposées sur une surface AF qui est cette fois parfaitement orientée.

On compare dans cette partie les résultats de mesures sur particules uniques de cobalt de 4 nm déposés sur une surface AF rugueuse (F18C) et une surface (111) parfaitement plane et orientée (F89C). Toutes les mesures présentées ont été obtenues après un refroidissement du système à champ nul.

a Mesures de champ de retournement

Échantillon F18C Comme pour l'échantillon F16C, nous avons rencontré des problèmes de détection, avec un courant critiques très faible (de l'ordre de quelques $10 \mu\text{A}$). Pour la même épaisseur de couche Nb, le courant critique est d'un ordre de grandeur plus grand dans l'échantillon F89C. Nous attribuons cette différence à la rugosité de la couche mince Nb.

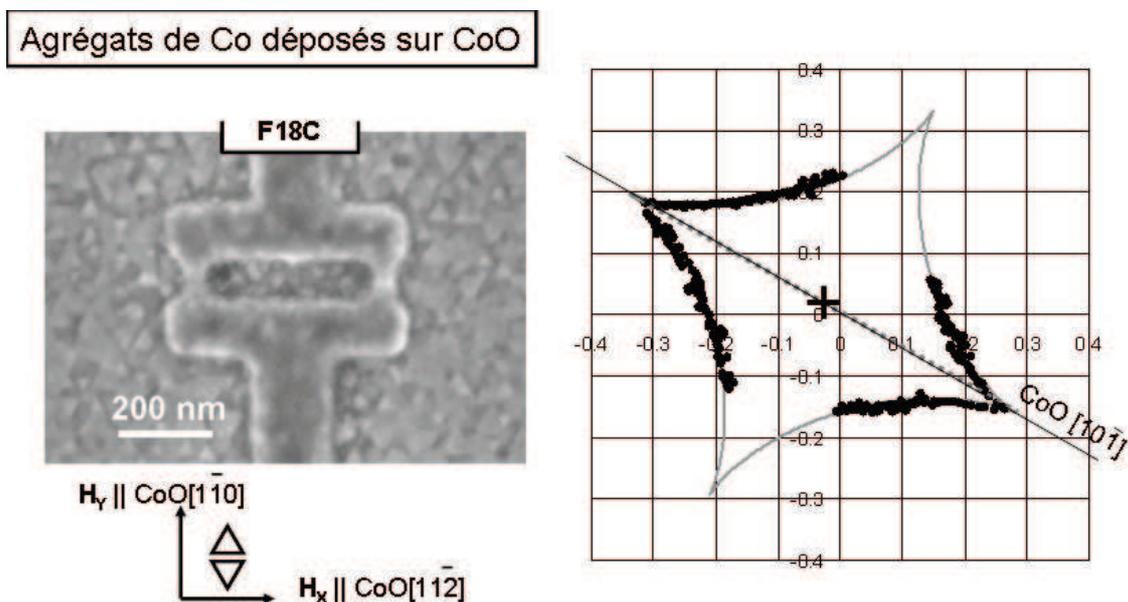


FIG. IV.35 – (a) Image MEB d'une boucle μSQUID gravée sur CoO (111) avec l'orientation des axes cristallographiques de la couche CoO (pour un variant). (b) Courbe de champ de retournement pour une particule de cobalt déposée sur la couche CoO (111).

En mode froid, nous avons pu détecter une particule dont la courbe de champ de retournement est présentée sur la figure IV.35. L'allure de la courbe correspond à l'astroïde de S-W avec un champ d'anisotropie de 3,6 kOe ($2,5 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$) de l'ordre des valeurs mesurées pour des particules Co dans un environnement non magnétique (figure IV.28) et rigidement décalée d'un champ de 0,36 kOe. Il est supérieur aux résultats de Portemont *et coll.* de plus d'un ordre de grandeur. Cela peut s'expliquer par le meilleur ordre cristallin des couches CoO.

Le décalage H_b est plus faible que celui obtenu pour les agrégats Ni. Là encore, on peut calculer la densité d'énergie d'interaction à l'interface F/AF. En supposant une particule de 4,4 nm de diamètre et que la part d'atomes de surface couplés à AF représente 10%, on trouve alors une densité surfacique

d'interaction de $0,37 \text{ erg.cm}^{-2}$, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats calculés dans le chapitre précédent pour des assemblées de particules de cobalt déposées sur CoO orienté et similaire aux valeurs obtenues pour les agrégats Ni.

Comme pour les agrégats Ni (F16C), le décalage de l'astroïde est selon la direction CoO $[10\bar{1}]$. Là encore, l'hypothèse d'un couplage à 90° impliquant un spin-flop de AF est la plus probable. Notons que cette fois, l'axe facile de la particule est dans la direction du couplage, ce qui ne peut être *a priori* qu'une coïncidence.

Échantillon F89C Les résultats obtenus pour des agrégats Co déposés sur une surface parfaitement 2D sont différents. Nous avons reporté sur la figure IV.36 des mesures de H_{SW} dans le plan de la boucle (XY) (correspondant au plan CoO (111)) pour une même particule de cobalt de 4 nm après trois refroidissements successifs à travers T_N (CoO) sans appliquer de champ. Les astroïdes sont déformées et décalées.

On observe ici un décalage de la courbe de champ de retournement de l'ordre de 1,5 kOe et un champ d'anisotropie qu'on peut évaluer autour de 5 kOe (valeur moyenne de H_a). Le même calcul de l'énergie d'interaction que précédemment donne $\sigma_{int} = 1,56 \text{ erg.cm}^{-2}$, ce qui est nettement supérieur aux valeurs obtenues pour les agrégats déposés sur une surface CoO (111) rugueuse. Nous discuterons plus loin de la statistique des valeurs de σ_{int} .

Le champ maximum appliqué ici est 4,2 kOe. Pour certains azimut, le champ H_{SW} sort de la fenêtre de mesure. Dans les directions concernées, on ne sature pas la particule et la rotation d'aimantation est réversible. Dans le mode froid, la saturation et la mesure de H_{SW} se font par un balayage en champ selon le même axe (mais dans les sens opposés). Si la valeur de H_{SW} n'est pas atteinte dans un sens, on ne pourra pas mesurer la valeur de H_{SW} dans le sens opposé même si celle-ci est inférieure à 4,2 kOe. On peut néanmoins compléter les courbes par des mesures en mode aveugle en saturant la particule dans une direction où son champ de retournement est plus faible.

La courbe de champ de retournement ne présente plus de symétrie d'inversion. Cette perte de symétrie est la signature sans équivoque de l'influence de AF. Entre deux refroidissements successifs la courbe d'aimantation ne change pas de forme mais peut tourner de 180° , ce qui signifie en outre que la direction de décalage et le renversement de la courbe de champ de retournement sont liés. Dans un même plan (111), on peut attendre trois directions équivalentes pour les spins AF or seule une direction et deux positions stables sont observées. Cette préférence de AF n'est pas liée à la direction de l'axe d'anisotropie de F. En effet, Les axes d'anisotropie des particules sont orientés de manière aléatoire et la répartition mesurée couvre un domaine d'angle large comme le montre la figure IV.37 tandis que la direction de décalage est systématiquement CoO $[10\bar{1}]$. Concernant l'énergie d'interaction, on remarque ici une distribution assez large des champ de décalage avec des valeurs limites 480 Oe et 1400 Oe. La moyenne de H_b est autour de 900 Oe. Supposons que cette valeur correspond à une particule de taille moyenne pour ce dépôt (4,4 nm de diamètre), on trouve : $\sigma_{int} = 0,93 \text{ erg.cm}^{-2}$. Notons que cette valeur est proche de celle que nous avons calculée lors de l'étude d'une assemblée d'agrégats (résultats du chapitre III, $\sigma_{int} = 0,77 \text{ erg.cm}^{-2}$).

La préférence pour un seul domaine S est systématiquement observé dans nos échantillons. Le fait que les domaines S du plan CoO (111) ne soient pas équivalents peut s'expliquer par les légères contraintes de la maille que nous avons observées dans le chapitre II par diffraction de rayons X. Notons en outre les résultats de diffractions montrent que l'ordre cristallin n'est pas isotrope dans le plan (111) à 300 K. Nous avons identifié deux contributions uniaxiales à l'anisotropie cristalline de la couche CoO dont une était clairement attribuée au miscat du substrat. Cette anisotropie d'ordre cristallin à 300 K pourrait peut-être déterminer l'anisotropie magnétique de CoO.

La perte de la symétrie d'inversion pourrait aussi avoir pour origine un ancrage des spins de F à l'interface F/AF qui provoque une rotation non cohérente des spins de F mais la discussion d'une telle hypothèse nécessiterait des calculs micromagnétiques.

b Mesures de cycles d'hysteresis

Sur les figures IV.38 et IV.39 sont reportés les cycles d'hysteresis mesurés respectivement sur F89C et F18C. On remarque que les courbes présentent plusieurs sauts. Dans l'hypothèse de retournement cohérent de l'aimantation, à une particule correspond un saut. Pour les deux échantillons, les contributions de plusieurs particules se superposent et il est difficile de les distinguer.

Pour l'échantillon F18C, on observe de nombreux sauts témoignant d'un grand nombre de particules détectées. Lorsqu'on applique le champ à 120° , l'hysteresis est sensiblement atténué. Les axes d'anisotropie étant répartis de manière aléatoire, il semble que ce soit plutôt lié à la détection. L'asymétrie des cycles pourrait s'expliquer par le fait que le décalage rigide de l'astroïde observé en mode froid (IV.35) n'est pas le même pour toutes les particules.

La grande amplitude de flux mesurée laisse envisager une contribution supplémentaire au seul flux magnétique des particules. Au vu de l'interface particulièrement rugueuse, il se pourrait que des spins AF non compensés contribuent au flux magnétique traversant la boucle.

Concernant les cycles mesurés sur l'échantillon F89C, une contribution domine à 30° (champ de décalage de 0,4 kOe pour un champ d'anisotropie autour de 1 kOe). En mode froid, nous avons observé un décalage et une déformation de l'astroïde. La direction CoO $[10\bar{1}]$ correspond ici à l'azimut 120° . Dans cette direction, l'amplitude de l'hysteresis est faible, ce qui peut venir d'un décalage suffisamment grand pour induire des champ de retournement supérieurs à 4,2 kOe. Dans ce cas, les cycles sont réversibles dans cette direction et dans la fenêtre de mesure.

Enfin, on remarque la présence systématique de pics à très faible champ, que ce soit à l'aller ou au retour. Ces pics sont observés sur tous les échantillons mesurés (on remarque les mêmes pics sur les mesures de Wernsdorfer *et coll.* présentées plus haut sur la figure IV.14) et ne seraient donc pas des signaux de particules mais leur origine reste mal comprise. Néanmoins, on peut penser que cela provient des fils de connexion. Ces fils sont en aluminium or le champ critique de Al se situe autour de 100 Oe [Cap65] [Har68]. On peut penser que la modification d'impédance qui se produit à la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal des fils de connexion perturbe la mesure.

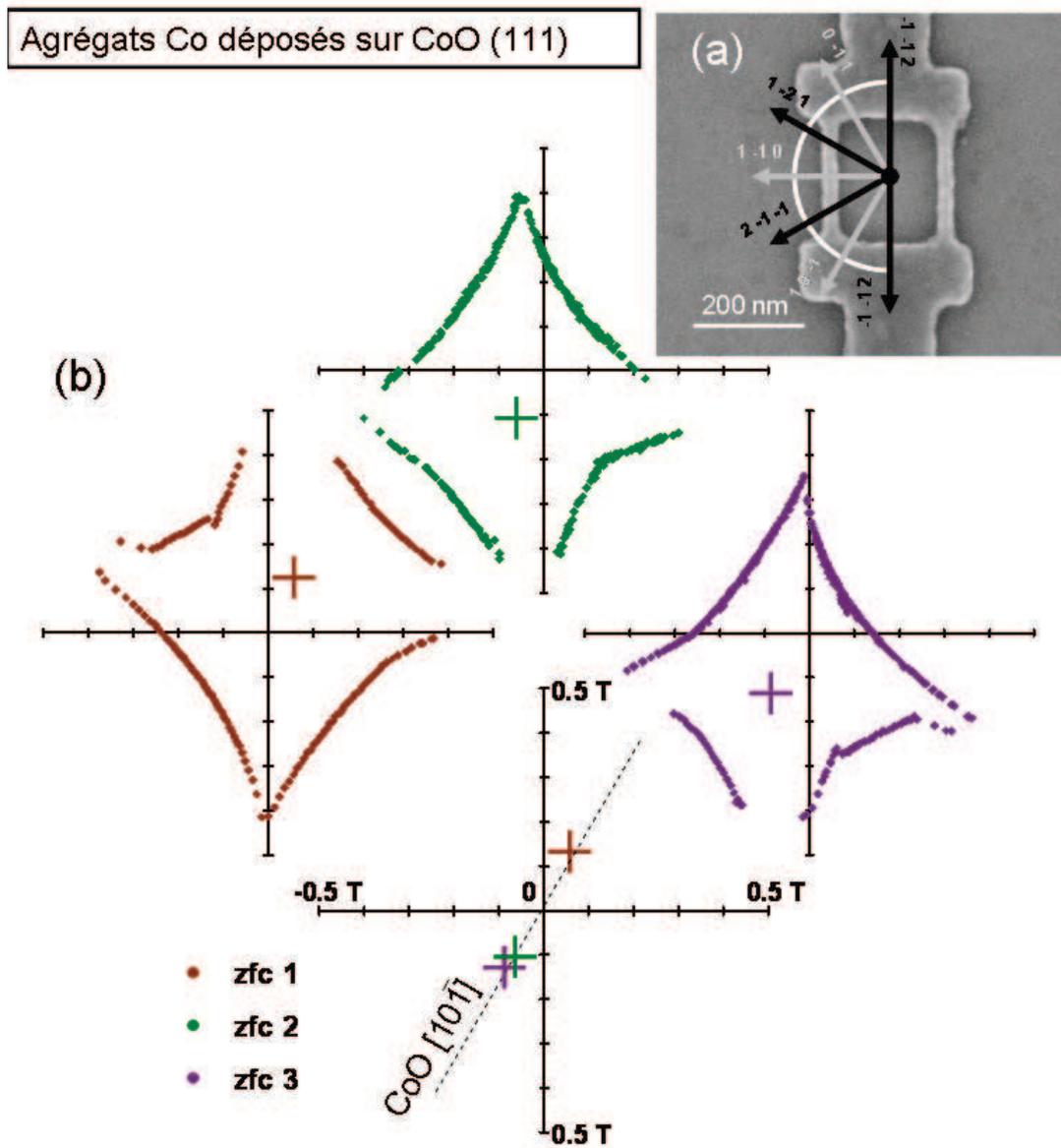


FIG. IV.36 – Champ de retournement d'une particule de Co de 4 nm déposée sur CoO (111) mesurée à 40 mK et dans le plan de la boucle après trois refroidissements successifs à champ nul.

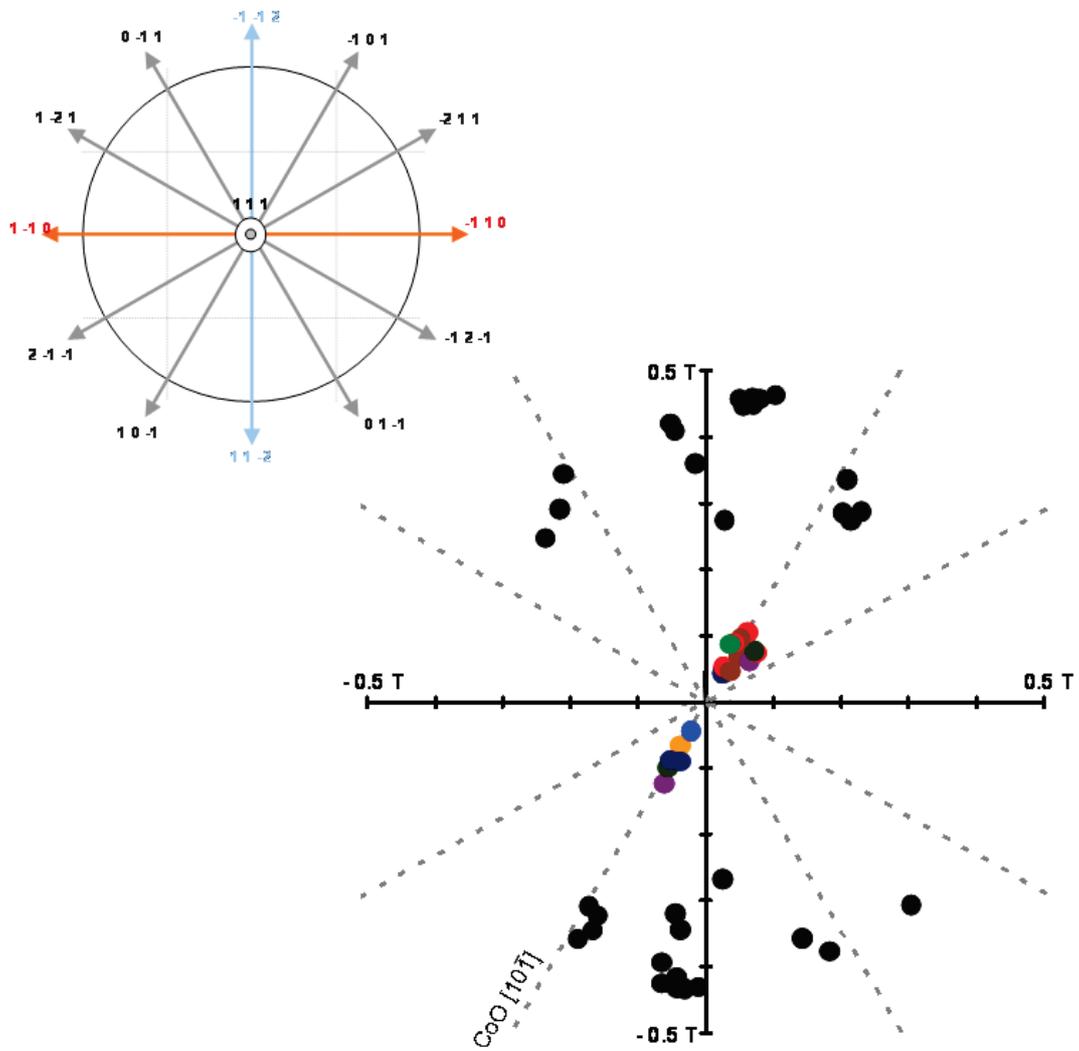


FIG. IV.37 – Les points noirs correspondent au champ de retournement mesuré selon la direction de facile aimantation et les points colorés indiquent la position des centres des courbes de champ de retournement.

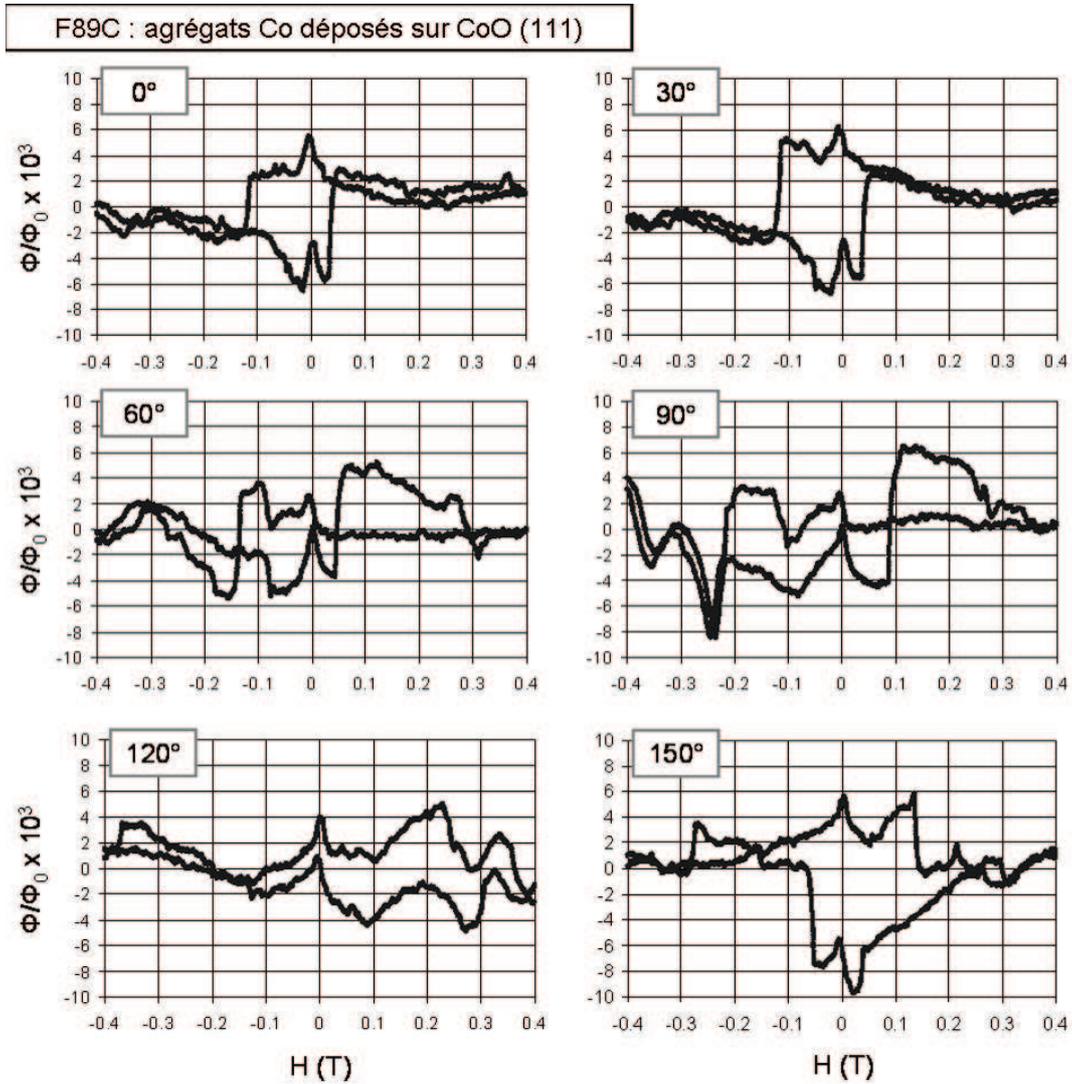


FIG. IV.38 – Cycles d'hysteresis mesurés sur des particules uniques de cobalt de 4 nm de diamètre déposées sur CoO (111) (échantillon F89C).

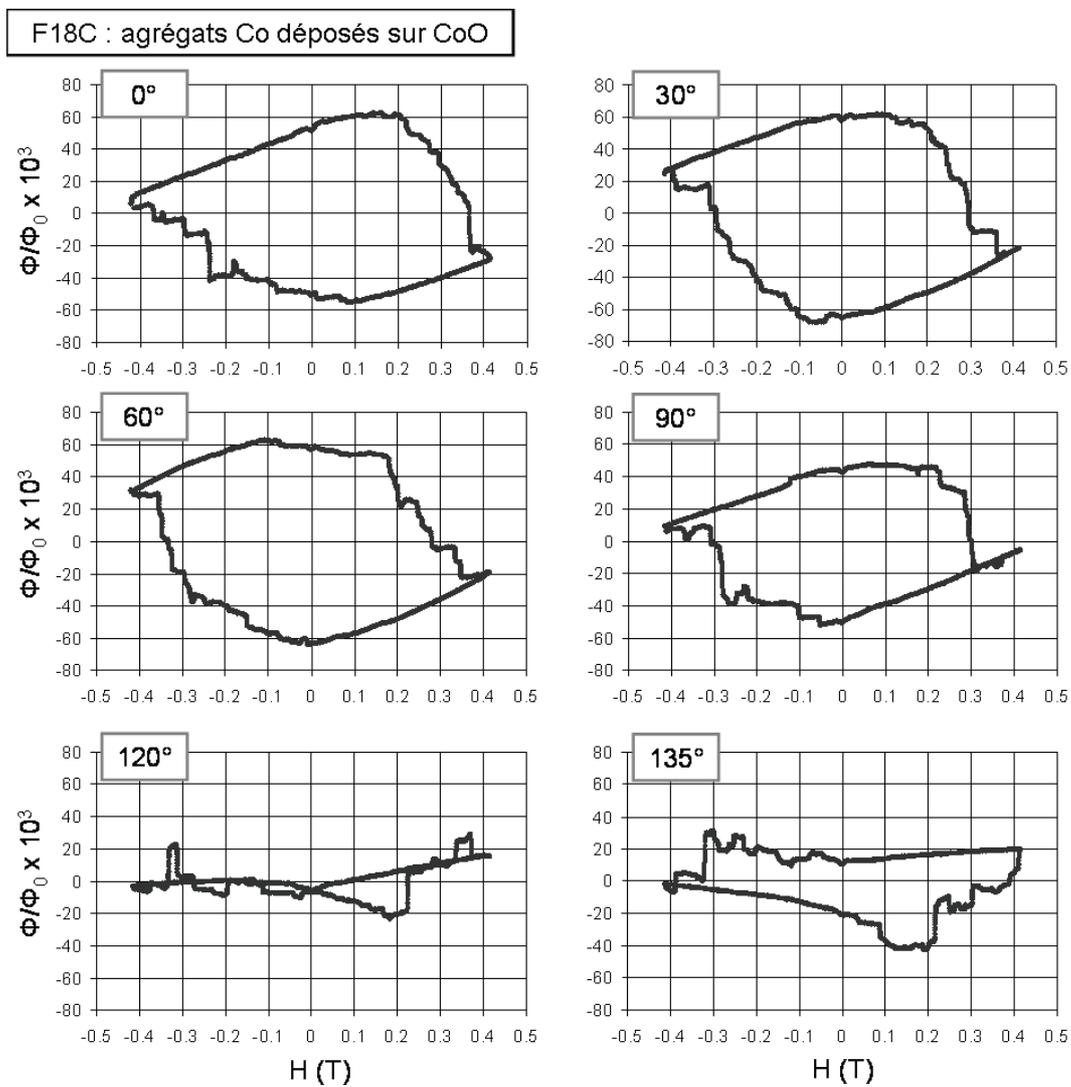


FIG. IV.39 – Cycles d'hysteresis mesurés sur des particules uniques de cobalt de 4 nm de diamètre déposées sur CoO (échantillon F18C).

IV 8 Conclusion

Pour étudier les effets de l'anisotropie d'échange dans les systèmes F/AF, il convient de connaître les propriétés magnétiques intrinsèques de F, notamment son anisotropie et le mécanisme de retournement de son aimantation. Nous nous sommes donc intéressés au magnétisme d'agrégats uniques de cobalt et nickel de 4 nm de diamètre. Il ressort que les agrégats de cobalt ont majoritairement une anisotropie uniaxiale et les courbes de champ de retournement satisfont parfaitement le modèle de S-W qui considère une rotation uniforme de leurs moments magnétiques. Ce résultat confirme les résultats des mesures magnétiques effectuées sur les assemblées de particules présentées dans le chapitre I. Les agrégats de nickel présentent une anisotropie plus complexe. Dans l'hypothèse d'une rotation uniforme de l'aimantation, l'énergie d'anisotropie associée comporte des termes quadratiques, voire probablement une contribution biquadratique.

Le développement de la technique μ SQUID au cours de cette thèse nous a permis d'effectuer les premières mesures de cycles d'hysteresis sur des particules uniques de cobalt de 4 nm. Pour chaque μ SQUID mesuré, plusieurs particules sont détectées. Dans l'hypothèse de particules de types S-W largement vérifiée pour les agrégats de cobalt, le retournement d'aimantation se fait de manière cohérente et à chaque particule peut être attribué un saut. Le flux magnétique maximum d'une particule est proportionnel au nombre d'atomes le constituant, il est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \Phi_0$ pour un agrégat de 4000 atomes. Or pour les gammes de tailles que nous avons étudiées, le nombre d'atomes varie sensiblement avec le diamètre de la particule. Bien que préliminaires, ces résultats permettent d'envisager de nouveaux types de caractérisations magnétiques à l'échelle nanométrique, notamment une mesure d'aimantation spécifique. Il faut pour cela être capable de connaître précisément le couplage entre la particule et la boucle, ce qui implique de savoir en outre la position de la particule sous le mupont. Il ressort des calculs que la configuration favorable pour que le maximum de flux soit détecté par la boucle μ SQUID correspond à l'axe facile perpendiculaire au fil de niobium. Pour aller plus loin et être capable de mesurer l'aimantation spécifique, il faudrait pouvoir connaître précisément la taille de la particule détectée (par une observation MEB par exemple) et il serait intéressant de pouvoir orienter les axes d'anisotropie des particules afin de se trouver dans la configuration optimale (axe facile perpendiculaire au fil). Nous avons vu dans le chapitre I qu'il est possible de favoriser une direction pour les axes faciles en appliquant un champ magnétique lors du dépôt.

Nous avons étudié les effets du couplage d'échange F/AF sur l'anisotropie des particules de cobalt déposées sur une couche AF parfaitement orientée de CoO (111). Les effets sur les courbes de champ de retournement des agrégats de cobalt sont prononcés, ce qui contraste avec les résultats de Portemont *et coll.* pour des particules déposées sur une couche de CoO nanocristalline désorientée. Dans notre travail, les agrégats reposent sur une surface CoO (111) et on peut supposer que la grande majorité d'entre eux est au contact d'un AF monodomaine. Les astroïdes de S-W sont déformées et perdent leur symétrie d'inversion. Ces résultats excluent l'hypothèse d'un AF rigide qui mènerait au seul décalage de l'astroïde de S-W mais laissent envisager un retournement partiel des spins de AF, probablement dû à la faible barrière d'énergie séparant les domaines S des plans (111). Les mesures μ SQUID permettent d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes du couplage. On trouve deux orientations stables des courbes de champ de retournement mesurées après avoir refroidi le système sans appliquer de champ magnétique. Pour deux refroidissements successifs, les courbes passent de manière aléatoire

d'une orientation à l'autre, ce qui traduit un état bistable de AF. Le décalage d'échange est systématiquement orienté selon la direction CoO $[10\bar{1}]$. Cette direction est à 90° d'un domaine S. Cela pourrait signifier que les spins AF s'orientent préférentiellement dans un domaine S et que le couplage avec l'aimantation F se fait par la résultante d'un spin-flop dans AF.

Ces résultats sont en accord avec les conclusions du chapitre III concernant les mesures sur les agrégats de cobalt en assemblée. Le fait que les domaines S ne soient pas équivalents pourrait venir de l'anisotropie de l'ordre cristallin de la couche CoO clairement mise en évidence par les mesures de diffraction de rayons X présentées dans le chapitre II.

Pour poursuivre cette étude, il faudrait pouvoir être en mesure d'analyser l'effet d'un champ de refroidissement. On pourrait alors évaluer la différence d'anisotropie entre les trois domaines S du plan (111). L'application d'un champ de refroidissement pose quelques difficultés. Dans le dispositif expérimental que nous utilisons, cela nécessite de pouvoir chauffer localement l'échantillon au delà de T_N sans faire transiter les bobines supraconductrices. Jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à obtenir une isolation thermique suffisante pour la mise en oeuvre expérimentale de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [Bil94] I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. De Heer, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [Bor98] J. A. Borchers, Y. Ijiri, S.-H. Lee, C. F. Majkrzak, G. P. Felcher, K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **83**, 7219 (1998).
- [Bra04] D. Braun, *J. Magn. Magn. Mater.* **283**, 1 (2004).
- [Cap65] S. Caplan, G. Chanin, *Phys. Rev.* **138**, 1428 (1965).
- [Har68] E. P. Harris, D. E. Mapother *Phys. Rev.* **165**, 522 (1968).
- [Cle06] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, Th. Ondarçuhu, M. Monthieux, *Nature Nanotech.* **1**, 53 (2006).
- [Dob05] A. N. Dobrynin, D. N. Levlev, K. Temst, P. Lievens, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 012501 (2005).
- [Dur68] E. Durant, *Magnétostatique*, Masson, Paris (1968).
- [Eft05] E. Eftaxias, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **71**, 134406 (2005).
- [Igl05] Ò. Iglesias, X. Battle, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **72**, 212401 (2005).
- [Igl07] Ò. Iglesias, X. Battle, A. Labarta, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 406232 (2007).
- [Jam01a] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4676 (2001).
- [Jam01b] M. Jamet, Thèse de doctorat, *Université Claude Bernard* (2001).
- [Kir99] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, K. A. Moler, V. G. Kogan, J. R. Clem, A. J. Tuberfield, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 4011 (1999).
- [Kir09] J. R. Kirtley, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 064008 (2009).
- [Mor56] A. H. Morrish, S. P. Yu, *Phys. Rev.* **102**, 670 (1956).
- [Mor07] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch, L. Notin, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 296 (2007).
- [Por06] C. Portemont, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (2006).
- [Por08] C. Portemont, R. Morel, W. Wernsdorfer, D. Mailly, A. Brenac, L. Notin, *Phys. Rev. B* **78**, 144415 (2008).
- [Rau07] C. Raufast, Thèse de doctorat, *Université Claude-Bernard* (2007).

- [Roh06] S. Rohart, V. Repain, A. Tejada, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, J. Ferré, S. Rousset, *Phys. Rev. B* **73**, 165412 (2006).
- [Sal91] C. Salling, S. Schultz, I. McFadyen, M. Ozaki, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 5184 (1991).
- [Sku03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, *Nature* **423** 850 (2003).
- [Sto48] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. Lond. Ser. A.* **240**, 599 (1948).
- [Thi98] A. Thiaville, *J. Magn. Magn. Mater.* **182**, 5 (1998).
- [Thi00] A. Thiaville, *Phys. Rev. B* **61**, 12221 (2000).
- [Thi03] C. Thirion, W. Wernsdorfer, D. Mailly, *Nature Mat.* **2**, 524 (2003).
- [Wer95a] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Mailly, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas, G. Suran, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 33 (1995).
- [Wer95b] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, G. Cernicchiaro, D. Mailly, B. Barbara, L. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 38 (1995).
- [Wer96] W. Wernsdorfer, Thèse de doctorat, *Université Joseph Fourier* (1996).
- [Wer02] W. Wernsdorfer, C. Thirion, N. Demoncy, H. Pascard, D. Mailly, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 132 (2002).
- [Wer09] W. Wernsdorfer, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 064013 (2009).
- [Woo01] S. I. Woods, J. R. Kirtley, S. Sun, R. H. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137205 (2001).
- [Yu56] S. P. Yu, A. H. Morrish, *Rev. Sci. Instr.* **27**, 9 (1956).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Nous avons étudié des agrégats magnétiques d'environ 4 nm de diamètre (4000 atomes) composés de cobalt, nickel ou d'alliages binaire nickel-cuivre, obtenus par pulvérisation et condensation de vapeur d'atomes. Dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail, les distributions de taille des particules sont de type log-normal avec une largeur à mi-hauteur d'environ 20 ou 25%. Les particules sont déposées à une énergie de l'ordre de 0,1 eV, ce qui est relativement faible et n'entraîne que peu de dommages sur l'ordre cristallin à en croire les résultats de calculs théoriques. Les taux de dépôts sont de l'ordre de $0,1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, nous permettant à la fois de déposer de faibles densités de particules en vue d'études μ SQUID de particules isolées mais aussi des assemblées de particules plus denses et jusqu'à des taux de couvertures de quelques monocouches d'agrégats tout en restant dans des conditions stables du point de vue de la source. Nous avons mis au point au cours de cette thèse une méthode pour aligner les axes d'anisotropie magnétique des particules au moment de leur dépôt. Ce procédé donne de bons résultats pour un alignement des axes dans le plan du substrat. Nous avons rencontré quelques difficultés pour l'alignement des axes d'anisotropie hors plan. La raison principale réside dans le fait qu'on utilise un procédé de dépôt par pulvérisation magnétron et qu'il est indispensable d'isoler magnétiquement le porte-échantillon de la tête magnétron pour ne pas étendre le plasma au niveau du substrat.

Le mécanisme de croissance des agrégats conditionne leur structure. De ce fait, pour un même matériau et une taille identique, plusieurs types de structures sont observés expérimentalement ou calculés de manière théorique. Le mécanisme de croissance est complexe et régi par des aspects thermodynamiques et cinétiques. Dans notre cas, nos agrégats de cobalt et d'alliages nickel-cuivre, de 4 nm de diamètre, sont majoritairement icosaédriques. Cette structure multimaclée peut être considérée comme un mélange d'empilement *fcc* et *hcp*. Dans des travaux précédents, il a été montré que les contraintes sont réparties de manière inhomogène dans la structure de l'agrégat.

Nous nous sommes intéressés au magnétisme intrinsèque des agrégats de cobalt, nickel et nickel-cuivre dans le but de les intégrer ensuite dans un environnement antiferromagnétique et comprendre les effets induits par le couplage d'échange F/AF.

Il ressort de cette étude que les agrégats de cobalt de 4 nm ont l'aimantation du cobalt massif quand ils sont noyés dans une matrice non magnétique (alumine). Les effets de taille finie se manifestent essentiellement dans leur anisotropie magnétique. On trouve principalement une anisotropie uniaxiale dont

l'amplitude oscille avec le taux de remplissage de la couche externe de l'icosaèdre et tend à diminuer quand la taille de l'agrégat augmente, faisant nettement apparaître le rôle de la surface.

Les agrégats de nickel ont un comportement magnétique plus complexe. Leur aimantation est plus faible que dans le matériau massif. Cette réduction du moment magnétique moyen des atomes de nickel pourrait provenir d'une diminution de l'aimantation à la surface de l'agrégat ou des contraintes élastiques inhérentes à leur structure icosaédrique. L'alliage binaire nickel-cuivre présente un magnétisme de Stoner à l'état massif, se traduisant par une variation linéaire du moment magnétique moyen par atome et de la température de Curie. Le magnétisme d'un agrégat nanométrique de nickel-cuivre est différent. La variation de l'aimantation en fonction de la teneur en cuivre est toujours linéaire, la concentration critique est toujours autour de 50%, par contre la valeur de l'aimantation est plus faible que dans l'alliage massif. Nous avons montré que cette tendance générale pouvait partiellement s'expliquer en tenant compte de l'environnement local des atomes de nickel. À en croire les résultats de calculs théoriques, une démixtion dans l'agrégat conduirait à une ségrégation des atomes de cuivre en surface. Dans le principe d'un modèle de plus proches voisins, la forte concentration d'atomes de nickel dans le cœur conduirait à un moment magnétique plus grand que dans l'alliage massif. En outre, à partir de l'étude du couplage d'échange et la détermination de l'énergie d'interaction, l'hypothèse d'une coquille riche en cuivre serait à écarter. La solution réside probablement dans la détermination de la température de Curie qui ne dépend pas de la quantité de matière mais uniquement de la composition de l'alliage. Cette mesure est difficile du fait que les températures de blocage superparamagnétique sont bien plus faibles que les températures de Curie. Le plus faible moment magnétique dans les agrégats pourrait être un effet de la structure icosaédrique. De ce fait, il serait intéressant de calculer la structure de bandes de l'alliage. Dans le but d'étudier les mécanismes du couplage d'échange F/AF à l'échelle microscopique, il convient de connaître la configuration des spins de part et d'autre de l'interface. La principale difficulté est d'être capable d'élaborer un système dans lequel l'interface est parfaitement plane et ordonnée magnétiquement.

Nous avons porté un intérêt particulier à la croissance et la caractérisation structurale d'une couche AF de CoO (111). Une analyse en diffraction de rayons X associée à une observation AFM nous a permis mettre au point un procédé de croissance 2D de films de CoO (111) sur substrat saphir par pulvérisation réactive à 200°C. Malgré un misfit important (de l'ordre de 9%), il ressort de cette étude un ordre cristallin parfait. Cela pourrait venir d'une forte densité de dislocations dans les premières couches atomiques ce qui permet une relaxation dans les premiers stades de croissance et un ordre parfait au delà, laissant apparaître une anisotropie dans le plan. Si une partie de l'anisotropie est encore mal comprise, une contribution uniaxiale semble liée à un miscut du substrat et des défauts qui se propagent préférentiellement dans un plan perpendiculaire au plan de la couche. À cette composante d'anisotropie correspond une longueur de cohérence dans le plan de la couche supérieure à 200 nm. Lorsque les agrégats seront déposés sur cette surface pour une étude μ SQUID, on pourra alors considérer que chaque jonction Josephson repose sur un seul domaine AF. Nous avons aussi noté une légère contraction de la maille du CoO dans la direction de croissance [111] à température ambiante. A priori, cette déformation devrait être suffisante pour conditionner la structure des domaines AF lors de la mise en ordre et favoriser l'apparition d'une surface entièrement non compensée au contact des agrégats. Il serait intéressant de voir l'évolution de cette déformation en fonction de la température et notamment son évolution au passage de la température de Néel.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques d'une assemblée de particules de cobalt et d'alliage nickel-cuivre déposés sur une surface CoO parfaitement ordonnée (111). Si les effets du couplage F/AF sont prononcés pour les agrégats dans les matrices AF, plusieurs manifestations se superposent et il devient difficile d'en comprendre les mécanismes. Déposés sur une surface CoO (111), on trouve un faible décalage et une plus grande coercivité et on obtient les mêmes résultats quel que soit l'azimut dans lequel on applique le champ. La faible valeur de décalage d'échange est due à la petite surface d'interaction et lorsqu'on ramène cet effet à une densité surfacique d'énergie d'interaction, on retrouve les valeurs généralement observées dans les bicouches F/AF et souvent supérieures. Pour ce qui est de l'anisotropie uniaxiale supplémentaire, on peut l'attribuer à une rotation partielle des spins AF dans un volume localisé à l'interface. Cet effet pourrait s'expliquer par la faible barrière d'énergie séparant deux domaines S du plan (111). Lorsqu'on applique de forts champs selon la normale à l'échantillon, on mesure une valeur d'aimantation à saturation dépassant celle du matériau massif alors que ce n'est pas le cas dans le plan. Les spins AF restent globalement compensés lorsqu'ils tournent dans le plan de la couche. Ils sortent de ce plan par le couplage d'échange avec l'aimantation de F selon la normale à la surface de la couche. Nous avons vérifié que cette rotation des spins de AF hors plan est due au couplage d'échange F/AF et dépend du matériau F. Il ressort de ces mesures que la configuration la plus probable est le couplage de l'aimantation de F avec la résultante d'un spin-flop à la surface de CoO. En outre, nos résultats montrent un couplage de type ferromagnétique et vont dans le sens d'une surface AF compensée.

Cette thèse s'inscrit en outre dans la continuité des travaux initiés par W. Wernsdorfer *et coll.* dans l'étude de nanoparticules magnétiques uniques. Le développement récent des procédés d'élaboration des boucles μ SQUID a permis de réaliser pour la première fois des cycles d'hysteresis sur des particules uniques de cobalt de 4 nm de diamètre. Bien que préliminaires, ces résultats permettent d'envisager l'utilisation de la technique μ SQUID pour mesurer l'aimantation de nanoparticules. Le cadre de cette étude est la compréhension des mécanismes de l'anisotropie d'échange mis en jeu à l'échelle microscopique. Nous avons mesuré les courbes de champ de retournement de particules uniques de cobalt et nickel isolées dans un environnement non magnétique, ce qui nous a permis de comprendre leur magnétisme intrinsèque. Contrairement au magnétisme des agrégats Ni, celui des agrégats Co est parfaitement décrit par le modèle simple de S-W. Le retournement d'aimantation se fait de manière uniforme avec une anisotropie uniaxiale. Nous avons ensuite étudié les courbes de champ de retournement des particules Co déposées sur une surface AF parfaitement ordonnée (111). Les résultats obtenus confirment l'hypothèse de la rotation des spins de AF à l'interface formulée à partir des mesures magnétiques réalisées sur des assemblées de particules. Les mesures sur particules uniques permettent d'aller plus loin en identifiant les directions particulières dans l'ordre magnétique de AF. Les domaines S correspondent aux directions de type $[1\bar{1}2]$. Nous observons systématiquement un décalage dans une direction perpendiculaire. En outre, nous avons mis en évidence deux états stables pour AF, ce qui traduit la préférence des spins AF pour un domaine S. Il serait intéressant d'allier ces mesures à des calculs micromagnétiques pour confirmer l'hypothèse d'un retournement non cohérent des spins F par l'effet du couplage et son influence sur les courbes de champ de retournement. En outre, il serait intéressant de continuer cette étude par l'influence du champ de refroidissement sur la direction du décalage.

ANNEXE 1

Annexe 1

grandeur physique	symbole	unités usuelles et CGS	facteur de conversion	unités SI
longueur	l	Å	10^{-10}	m
pression	P	mbar mTorr	10^2 0.13328	N.m ⁻²
exposition	-	Langmuir (L)	1.3328×10^{-4}	N.s.m ⁻²
aimantation volumique	M	emu.cm ⁻³	10^3	A.m ⁻¹
champ magnétique	H	oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A.m ⁻¹
induction	B	gauss (G)	10^{-4}	tesla (T)
flux magnétique	Φ	maxwell (Mx), G.cm ²	10^{-8}	weber (Wb), T.m ²
moment magnétique	μ	emu, erg.G ⁻¹	10^{-3}	A.m ² , J.T ⁻¹
susceptibilité	χ	emu.cm ⁻³ .Oe ⁻¹	4π	sans dimension
énergie	E	erg eV K	10^{-7} 1.6×10^{-19} 0.7243×10^{-23}	joule (J)
densité d'énergie par unité de volume	-	erg.cm ⁻³	10^{-1}	J.m ⁻³
densité d'énergie par unité de surface	-	erg.cm ⁻²	10^{-3}	J.m ⁻²
constante d'anisotropie	K	erg.cm ⁻³	10^{-1}	J.m ⁻³
constante magnéto-élastique	B	erg.cm ⁻³	10^{-1}	J.m ⁻³

TAB. IV.5 – Table de conversion des unités CGS et des unités usuelles en unités SI. Lecture du tableau : Unités usuelles et CGS = facteur de conversion \times unités SI

constante	symbole	CGS	SI
constante de Boltzman	k_B	1.3807×10^{-16} erg.K ⁻¹	1.3807×10^{-23} J.K ⁻¹
constante de Planck	h	6.6261×10^{-27} erg.s	6.6261×10^{-34} J.s
nombre d'Avogadro	N	-	6.0221×10^{23} mol ⁻¹
masse de l'électron	m_e	9.1094×10^{-28} g	9.1094×10^{-31} kg
charge de l'électron	e	-	1.6022×10^{-19} C
magnéton de Bohr	$\mu_B = \hbar/2m_e$	9.274015×10^{-21} erg.G ⁻¹	9.274015×10^{-24} J.T ⁻¹
quantum de flux	$\Phi = h/2e$	2.0678×10^{-7} Mx	2.0678×10^{-15} Wb
perméabilité du vide	μ_0	1 (sans dimension)	$4\pi \times 10^{-7}$ H.m ⁻¹

TAB. IV.6 – Table de constantes universelles.