



**HAL**  
open science

# Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu.

Arnaud Hillion

► **To cite this version:**

Arnaud Hillion. Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT: . tel-00757131

**HAL Id: tel-00757131**

**<https://theses.hal.science/tel-00757131v1>**

Submitted on 26 Nov 2012

**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.

**THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON**

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1  
ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

**DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 5 Octobre 2012  
par

**M. Arnaud HILLION**

**Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de  
nanoparticules de Co, FeRh et FeAu**

Directrice de thèse : Dr. Véronique DUPUIS

Co-directeur : Dr. Alexandre TAMION

***Membres du jury :***

Pr. Lydéric BOCQUET

Président du jury

Dr. Frédéric PETROFF

Rapporteur

Dr. Matthieu JAMET

Rapporteur

Pr. Harald BRUNE

Examineur

Dr. Edgar BONET

Examineur

Dr. Véronique DUPUIS

Directrice de thèse

Dr. Alexandre TAMION

Co-directeur de thèse



## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

### Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

### COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

### COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS



## Remerciements

Une thèse, c'est un bout de vie, trois ans de hauts, de bas, d'expériences (qui parfois ratent), de belles rencontres... Je pourrai facilement continuer la liste mais surtout c'est l'aboutissement de ces huit années d'études. Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont compté pour moi durant cette période.

Je remercie tout d'abord le directeur du Laboratoire de la Matière Condensée et Nanostructures, Alfonso San Miguel, pour son accueil au sein du laboratoire. Je remercie bien entendu Lydéric Bocquet pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, Matthieu Jamet et Frédéric Pétroff pour avoir rapporté en détail mon mémoire, enfin Harald Brune et Edgar Bonet pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je veux remercier chaleureusement Véronique Dupuis et Alexandre Tamion qui ont dirigé ma thèse. Je ne remercierai jamais assez Véronique de m'avoir emmené avec elle aux quatre coins du monde pour me faire découvrir toute la communauté scientifique du magnétisme. Je la remercie pour son enthousiasme, sa gentillesse, ses encouragements, les barbecues chez elle et l'autonomie qu'elle m'a laissée qui ont rendu ces trois années de travail très agréables. À Alexandre sans qui ce travail n'aurait tout simplement jamais abouti. Je ne sais d'ailleurs pas par où commencer... Coté professionnel, un grand merci pour avoir lu, relu et corrigé toute cette thèse. Nos nombreuses discussions scientifiques m'ont grandement motivé pour la recherche et beaucoup appris sur le magnétisme des nanoparticules. Coté personnel, je n'oublierai pas cette relation fraternelle qui s'est établie. À toutes ces parties de cartes, tous les rounds que j'ai perdus à street fighter ou à puyu puyu... Surtout merci d'avoir été là pour écouter et me remonter le moral dans les moments difficiles. Ton junior a grandi durant ces trois ans... J'espère que notre amitié perdurera.

Merci également à tous les autres membres du groupe magnétisme pour leur sympathie et leur aide : Laurent Bardotti, Juliette Tuillon, Estella Bernstein, Matthias Hillenkamp (merci pour le temps passé avec moi sur le SQUID), Guillaume Suteau et Olivier Boisron. Un remerciement tout particulier à Florent Tournus pour les images en microscopie, les discussions passionnées, toute l'aide qu'il m'a apportée durant cette thèse mais également tous les bons moments passés au labo ou en conférence. Enfin, un énorme merci à mon ingénieur de secours, Clément Albin (dit Alejandro ou Binbin) pour avoir réparé toutes mes bêtises sur les sources... Un grand merci également au copain qui se cache derrière, pour toutes les soirées passées à rigoler autour d'un verre. Bonne chance aux nouveaux thésards : Simon et Ghassan.

Merci à Christelle Macheboeuf, Delphine Kervella et Geneviève Carasco pour tout l'administratif.

Je pense également à tous les thésards avec qui j'ai tant rigolé et qui vont me manquer : merci donc à mes deux collègues de bureau, Jose (Maquina grande) et Sam (Sam) d'avoir préparé le café tous les jours pendant 3 ans (et non, vous me mettez pas à latex), merci aux petits jeunes du bureau d'en face, Lucas (foie en mousse) et Gaston (Dimitri), merci à mon autre moi, Arnaud le roux, merci aux thésards du Lasim, Delphine, Claire (qui a réussi à creuser une piscine chez moi), Marion, Luke et Thomas. Je n'oublierai pas nos amis des bosons, Maxime et Julien. Surtout, je remercie mes compagnons de vacances Massimo, David-Alexandre (El Juivo) et Bouboul (Romain), à Massimo pour nous avoir fait découvrir la vie romaine, à Daval pour ces nuits passées tous les deux sur l'oreiller ;-), à Bouboul d'avoir dormi par terre (dehors les romanos ^^).

Merci également au Toi-Toi, au Barberousse, au Red House (R.I.P), au Bec de jazz, au Conway, au bar du 5 rue de la Martinière (on attend toujours les chaises), à la liste midiset, à la pétanque ibérique, au jeu du marron, au caps, au poker-dés, au tribunal populaire, au fouk, au 21 (gauche, un deux, billeterie) de m'avoir fait prendre du « recul » sur cette thèse.

Bien sûr, je n'oublie pas les personnes qui comptent énormément pour moi et qui m'ont poussé jusqu'au bout de cette thèse : ma famille. Merci à mon papa, qui m'a prêté son costume, sa cravate et ses chaussures au dernier moment pour la soutenance, merci à ma maman et à ma petite sœur d'avoir corrigé toutes les fautes d'orthographe de cette thèse sans comprendre de quoi ça parlait.

Je remercie tous les gens en dehors du labo et qui ont été présents à un moment ou à un autre durant ces huit années, David (mon nain), Grégoire (mon bichon), Kévin, Steph, Sophie, Eve-Lise, Ralph, Anaïs, Damien, François, Bobby et Maëlle.

Enfin merci à toutes les personnes présentes à ma soutenance et au pot qui a suivi et avec qui j'étais heureux de conclure cette aventure.

À toute ma famille et mes amis.





---

**Titre :** Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu.

---

**Résumé :** Les nano-aimants se situent à la limite entre le complexe moléculaire et l'état massif. D'un point de vue fondamental, les effets dus à la taille réduite du système et en particulier les effets de surface sont susceptibles de faire apparaître de nouvelles propriétés. Ces propriétés peuvent être à l'origine de nouvelles applications dans des domaines comme le stockage d'information magnétique, la catalyse, la biotechnologie, le diagnostic médical ou l'énergie. Dans ce travail, des nanoparticules de 1,5 à 5 nm de diamètre ont été synthétisés par low energy cluster beam deposition (LECBD) puis encapsulées dans différentes matrices. Dans un premier temps, des systèmes modèles à base de nanoparticules de cobalt fortement diluées dans différentes matrices ont été synthétisés dans l'optique de remonter le plus précisément aux propriétés intrinsèques des nano-aimants. La suite de ce travail a consisté à augmenter la concentration en nanoparticules dans ces échantillons afin de caractériser l'influence des interactions sur le comportement magnétique macroscopique des particules. Enfin, après l'élaboration d'outils permettant de déterminer précisément les propriétés de systèmes modèles, ceux-ci ont été appliqués à des systèmes bimétalliques à fort intérêts théorique et applicatif (FeRh et FeAu). Nous avons montré que, après recuit sous ultra-vide, les nanoparticules d'alliage FeRh en matrice de carbone présentent une transition de phase A1 vers B2 sans trace de pollution ni de coalescence. Cette transition a été mise en évidence structurellement par microscopie électronique à transmission haute résolution et magnétiquement par magnétométrie à SQUID et dichroïsme magnétique de rayons X.

---

**Mots-clés :** nanoparticule, anisotropie magnétique, nanoalliage, interactions dipolaires, mise en ordre chimique, cobalt, fer-rhodium, METHR, SQUID, XMCD.

---

**Discipline :** physique

---

**Intitulé et adresse du laboratoire :**

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

UMR 5586 ; univ. Lyon 1 ; CNRS

Bât. Léon Brillouin, 6 rue Ada Byron

F-69622 Villeurbanne cedex

---

**Title:** Study of magnetic properties on assemblies of Co, FeRh and FeAu nanoparticles.

---

**Abstract:** Nanomagnets are at the limit between a molecular complex and the bulk state. From a fundamental standpoint, the effects due to the small size of the system and particularly the increasing surface to volume ratio are likely to bring about new properties. Nanoparticles have found numerous applications in areas such as magnetic information storage, catalysis, biotechnology, medical diagnostics and energy. In this work, nanoparticles of 1.5 to 5 nm in diameter were synthesized by low energy cluster beam deposition (LECBD) and encapsulated in different matrices. As a first step, model systems based on cobalt nanoparticles strongly diluted in different matrices were fabricated in order to study more precisely the intrinsic properties of the nanomagnets. The continuation of this work consisted in increasing the concentration of nanoparticles in order to characterize the influence of interactions on the macroscopic magnetic behavior of the particles. Finally, after the development of tools to accurately determine the properties of model systems, these tools have been applied to bimetallic systems of significant theoretical and applicative interest (FeRh and FeAu). In particular, this work shows that after annealing under ultrahigh vacuum, the FeRh alloy nanoparticles in a carbon matrix show a phase transition A1 to B2 with no trace of pollution or coalescence. This transition has been demonstrated structurally by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and magnetically by SQUID magnetometry and X-ray magnetic dichroism (XMCD).

---

**Key words:** nanoparticle, magnetic anisotropy, nanoalloy, dipolar interactions, chemical ordering, cobalt, iron-rhodium, HRTEM, SQUID, XMCD.

## PUBLICATIONS

- 1. Demixing in cobalt clusters embedded in a carbon matrix evidenced by magnetic measurements.**  
Tamion, A., Hillenkamp, M., Hillion, A., Tournus, F., Tuaille-Combes, J., Boisron, O., Zafeiratos, S., et al.  
Journal of Applied Physics, **2011** 110 (6), 063904.
- 2. Magnetic Interactions Effects on Magnetic Measurements for Nanoparticle Assemblies.**  
Hillion, A., Tamion, A., Tournus, F., Flament, J.-B., Hillenkamp, M., Bonet, E., & Dupuis, V.  
IEEE Transactions on Magnetics, **2011** 47(10), 3154-3156.
- 3. Nontrivial Redox Behavior of Nanosized Cobalt: New Insights from Ambient Pressure X-ray Photoelectron and Absorption Spectroscopies**  
Papaefthimiou, V., Dintzer, T., Dupuis, V., Tamion, A., Tournus, F., Hillion, A., Teschner, D., et al.  
ACS nano, **2011** 5(3), 2182-2190.
- 4. Signature of multimers on magnetic susceptibility curves for mass-selected Co particles.**  
Tournus, F., Tamion, A., Blanc, N., Hillion, A., & Dupuis, V.  
Journal of Applied Physics, **2011** 109(7), 07B502.
- 5. Hysteresis loop simulations and experimental confrontation**  
Tamion, A., Bonet, E., Tournus, F., Raufast C., Hillion, A., & Dupuis, V.  
Physical Review B, **2012** 85(13), 134430.
- 6. Advanced resolution of magnetic properties in assembled nanostructures deduced from alternative susceptibility curves**  
Hillion, A., Pauly, M., Tamion, A., Tournus, Hillenkamp, M., Pichon, B. P., Begin-Colin, S. and Dupuis V.  
Applied Physics Letters, *Submitted*
- 7. Magnetic behavior of chemically ordered FeRh nanoparticles**  
Hillion, A., Cavallin, A., Vlaic, S., Tamion, A., Tournus, F., Dreiser, J., Piamonteze, C., Rusponi, S., Dupuis V., and Brune, H.  
*In preparation*
- 8. Matrix and magnetic interactions effects for Co nanoparticle assemblies**  
Hillion, A., Tamion, A., Tournus, F. & Dupuis, V.  
*In preparation*
- 9. Accurate determination of the effective anisotropy from Isothermal Remanence Magnetization curves**  
Hillion, A., Tamion, A., Tournus, F. & Dupuis, V.  
*In preparation*



## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Motivation</b> .....	<b>4</b>
<b>I. Structure et morphologies des nanoparticules</b> .....	<b>4</b>
<b>II. Nanoparticules bi-élément</b> .....	<b>6</b>
II.1 - Optimisation des propriétés magnétiques .....	7
II.2 - Nanoparticules multifonctionnelles .....	8
II.3 - Protection de nanoparticules magnétiques.....	9
<b>Chapitre II. Synthèse et techniques d'étude</b> .....	<b>11</b>
<b>I. Synthèse de nanoparticules</b> .....	<b>11</b>
I.1 - Générateurs de nanoparticules : bloc source .....	11
I.2 - Source classique.....	12
I.3 - Source d'agrégats triés en masse .....	13
<b>II. Magnétométrie à SQUID</b> .....	<b>15</b>
<b>III. Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X</b> .....	<b>17</b>
<b>IV. Microscopie</b> .....	<b>19</b>
<b>Chapitre III. Magnétisme d'une assemblée de nanoparticules</b> .....	<b>23</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>23</b>
I.1 - Notations .....	23
I.2 - Sources d'énergie.....	24
I.3 - Modèle du macrospin et de Stoner Wohlfarth .....	27
a. La nanoparticule vue comme un macrospin .....	27
b. Modèle de Stoner et Wohlfarth .....	28
I.4 - Le superparamagnétisme .....	31
I.5 - Assemblée de particules.....	33
<b>II. Courbes de susceptibilités magnétiques</b> .....	<b>35</b>
II.1 - Introduction .....	35
II.2 - Protocole ZFC/FC .....	35
II.3 - Théorie dans le cas d'une énergie d'anisotropie magnétique unique .....	36
II.4 - Simulations et analyses des courbes ZFC-FC dans le cas d'une distribution d'énergie d'anisotropie magnétique .....	38
a. Expressions analytiques pour les courbes ZFC-FC .....	38
b. Comparaison au modèle à deux états.....	40
II.5 - Méthode du triple ajustement .....	40
II.6 - Susceptibilité alternative.....	42
a. Description théorique .....	42
b. Analyse expérimentale .....	43

II.7 -	Pour aller plus loin (champs appliqué et résiduel) .....	46
a.	Effets non-linéaires .....	46
b.	Courbe $m_{FC} - m_{ZFC}$ .....	50
<b>III.</b>	<b>Cycles d'aimantation (basse température).....</b>	<b>53</b>
III.1 -	Introduction .....	53
III.2 -	Anisotropie uniaxiale de second ordre .....	54
III.3 -	Anisotropie biaxiale de second ordre .....	57
<b>IV.</b>	<b>Mesures à rémanence (IRM/DcD) .....</b>	<b>62</b>
IV.1 -	Introduction .....	62
IV.2 -	Expressions à température nulle .....	65
IV.3 -	Température non-nulle et distribution de taille .....	67
a.	Prise en compte de la température .....	67
b.	Distribution de taille .....	70
c.	Susceptibilité irréversible et distribution de champ de retournement .....	72
d.	Distribution de constante d'anisotropie .....	73
e.	Cas d'une anisotropie biaxiale .....	74
<b>Chapitre IV.</b>	<b>Nanoparticules de Co en matrice .....</b>	<b>77</b>
<b>I.</b>	<b>Cas du cobalt dans une matrice de carbone .....</b>	<b>77</b>
I.1 -	Ajustement des mesures SQUID .....	77
I.2 -	Démixtion à la surface de nanoparticules de cobalt noyées dans une matrice de carbone .....	82
<b>II.</b>	<b>Nanoparticules de cobalt : influence de la matrice .....</b>	<b>85</b>
II.1 -	Introduction .....	85
II.2 -	Résultats .....	85
a.	Distribution de taille magnétique .....	88
b.	Constantes d'anisotropie magnétique .....	89
<b>III.</b>	<b>Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques.....</b>	<b>91</b>
III.1 -	Introduction .....	91
a.	État de l'art : théorie .....	91
b.	Études expérimentales .....	92
III.2 -	Résultats expérimentaux .....	93
III.3 -	Dans les autres matrices .....	100
III.4 -	Interactions, IRM, DcD et $\Delta m$ .....	105
a.	Cas à deux dimensions .....	105
b.	Généralisation à trois dimensions .....	108
c.	Applications aux courbes IRM-DcD .....	110
<b>IV.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>112</b>
<b>Chapitre V.</b>	<b>Nanoparticules bimétalliques.....</b>	<b>114</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>114</b>
<b>II.</b>	<b>Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh.....</b>	<b>115</b>
II.1 -	Etat de l'art.....	115

a.	Dans la phase massive.....	115
b.	Couches minces.....	117
c.	Nanoparticules.....	118
II.2 -	Étude structurale.....	118
a.	Microscopie électronique classique.....	118
b.	EDX.....	119
c.	Microscopie haute résolution.....	120
II.3 -	Propriétés magnétiques.....	125
a.	Mesures de dichroïsme circulaire magnétique.....	125
b.	SQUID.....	130
<b>III.</b>	<b>Propriétés structurales et magnétiques du système FeAu .....</b>	<b>133</b>
III.1 -	État de l'art.....	133
a.	État massif.....	133
b.	Couches minces.....	133
c.	Nanoparticules.....	134
III.2 -	Etude structurale.....	134
a.	TEM.....	135
b.	EDX.....	135
c.	HRTEM.....	136
III.3 -	Propriétés magnétiques.....	138
a.	XMCD.....	138
b.	SQUID.....	140
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>144</b>
	<b>Annexe A : Lien entre l'IRM et la courbe de première aimantation.....</b>	<b>147</b>
	<b>Annexe B : Cas de la matrice de MgO.....</b>	<b>148</b>
	<b>Annexe C : XMCD sur FePt.....</b>	<b>151</b>
	<b>Annexe D : Oxydo-réduction à la surface de particules.....</b>	<b>153</b>
a.	Nanoparticules de FePt.....	154
b.	Nanoparticules de FeAu.....	155
c.	Nanoparticules de FeRh.....	157
	<b>Annexe E : Mesures magnétiques sur des nano-catalyseurs de Co.....</b>	<b>158</b>
	<b>Annexe F : Devenir et biodégradation d'agents de contraste nanoparticulaires magnétiques dans l'environnement organique, tissulaire et cellulaire.....</b>	<b>159</b>
a.	Caractérisation de l'agent P904 avant injection.....	160
b.	Résultats sur les échantillons de l'aorte et de la rate.....	160
	<b>Références.....</b>	<b>163</b>





## Table des illustrations

Figure I-1 : Polyèdres de Wulff les plus stables pour la structure <i>cf</i> c : l'octaèdre tronqué (gauche) et pour la structure <i>cc</i> : le dodécaèdre (droite).....	5
Figure I-2 : Agrégat de structure icosaoédrique (gauche), de structure décaédrique (droite).....	6
Figure I-1 : Géométrie du bloc source à vaporisation laser. ....	12
Figure I-2 : Schéma de la source classique de production de nanoparticules par la méthode LECBD.....	12
Figure I-3 : Schéma de la source de production de nanoparticules triées en taille. ....	14
Figure I-4 : Représentation 3D de la source triée en taille.....	14
Figure I-5 : Images MET de particules de Co non triées en taille (a) et triées en taille (b) et encapsulées dans une matrice de C amorphe. L'encart présente les histogrammes de taille déduits, correspondant à des distributions de taille lognormale et gaussienne. ....	15
Figure II-1 : Dispositif de détection d'un magnétomètre à SQUID. ....	16
Figure III-1 : Principe des mesures XMCD. S'il existe un décalage des spins up et down dans la bande de valence, il existe une différence d'absorption selon la polarisation gauche ou droite des photons. A et B sont les aires sous la courbe du signal dichroïque. Les moments magnétiques orbital et de spin sont obtenus séparément par combinaisons linéaires des aires A et B.....	18
Figure IV-1 : Interaction électron matière et différents vecteurs d'information en résultant.....	19
Figure IV-2 : Schéma représentant les deux modes en MET conventionnelle : (gauche) mode champ clair où le faisceau transmis (T) est sélectionné par le diaphragme ; (droite) mode champ sombre où le faisceau incident est tilté pour sélectionner le faisceau diffracté (D). ....	21
Figure I-1 : diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines. ....	27
Figure I-2 : Représentation d'une particule dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (gauche). Description schématique de l'énergie de la particule sans champ magnétique appliqué en fonction de la direction d'aimantation (droite). ....	29
Figure I-3 : Exemple de solution dans le modèle de Stoner-Wohlfarth pour les deux positions de facile aimantation [ref]. En trait continu, les positions de minimum d'énergie ; en pointillé, les minimums d'énergie locaux. Les profils d'énergie pour trois champs magnétiques appliqués différents sont représentés en insert.....	30
Figure I-4 : Cycles d'hystérésis de la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué (modèle de Stoner et Wohlfarth) pour différents angles (de 0° à 90°) entre l'axe de facile aimantation et le champ appliqué. ....	30
Figure I-5 : Schéma de l'astroïde de Stoner et Wohlfarth en deux dimensions. ....	31
Figure I-6 : Représentation 3D d'un échantillon de type co-dépôt. ....	33
Figure II-1 : Exemple de courbe ZFC-FC pour un échantillon de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de Cu (NT10-18). L'encart représente la courbe d'aimantation à haute température (300 K). Au premier abord, on peut observer $T_{max}$ qui est une signature de l'anisotropie magnétique. Ce pic présente schématiquement la transition de l'état bloqué vers l'état superparamagnétique.....	36

Figure II-2 : Comparaison entre les courbes ZFC/FC obtenues avec le modèle progressif et à deux états. ....	38
Figure II-3 : Comparaison d'une courbe FC (300 K → 2 K) et d'une « FC retour » (2 K → 300 K) pour un échantillon constitué d'une assemblée de nanoparticules de cobalt dans une matrice d'or. ....	39
Figure II-4 : Comparaison entre les modèle progressif et à deux états sur les courbes ZFC-FC. Les calculs sont effectués dans le cas d'une distribution de taille gaussienne centrée sur 3,5 nm avec une dispersion de 0,24 nm. La constante d'anisotropie est fixée à 100 kJ.m <sup>-3</sup> et le pas de discrétisation à 0,03 nm. ....	40
Figure II-5 : Cycle d'aimantation à 300 K pour des particules de cobalt dans une matrice d'or. La courbe peut être ajustée avec les trois distributions de tailles montrées en insert. ....	41
Figure II-6 : Courbes ZFC-FC pour l'échantillon Co : Au. La courbe rouge correspond au triple ajustement. Les autres courbes correspondent à des ajustements basés sur les distributions de tailles de la Figure II-5. L'insert montre les distributions de taille déduites du triple ajustement et du MET. ....	42
Figure II-7 : Parties réelles et imaginaires de l'aimantation en fonction de la température à différentes fréquences sous un champ de 3,5 mT pour des particules d'oxyde de fer préparées par voie chimique. Les lignes correspondent aux ajustements effectuées avec les équations (II.11) et la distribution de taille issue du triple ajustement (DC) (gauche). Variation expérimentale de la fréquence de relaxation et ajustement avec la loi de Néel (éq. II.12). (droite). ....	44
Figure II-8 : (a) Courbes ZFC-FC et cycles d'aimantation à 300 K de particules d'oxyde de fer. Les lignes correspondent au triple ajustement. (b) Distributions de tailles déduites du triple ajustement et des observations MET. ....	44
Figure II-9 : Exemple de courbe de susceptibilité alternative pouvant être ajustée avec trois distributions de taille différentes (insert). ....	46
Figure II-10 : Dépendance de la susceptibilité à l'ordre trois en fonction de $\sigma$ . ....	47
Figure II-11 : Simulation de courbes ZFC/FC pour différents modèle de $m_{eq}$ (distribution de taille de type lognormal ( $D_m = 3.2$ nm, dispersion = 0.26), $K_{eff} = 178$ kJ/m <sup>3</sup> avec un champ appliqué de 5 mT). ....	47
Figure II-12 : Mesures expérimentales de courbes ZFC/FC pour différentes valeurs de champ appliqué. ....	48
Figure II-13 : Mesures expérimentales de courbes ZFC/FC pour différents valeurs de champ appliqué et ajustements avec les modèles linéaire (rouge) et susceptibilité à l'ordre trois (bleu) (échantillon de nanoparticules de cobalt dans une matrice d'or). ....	49
Figure II-14 : Courbes $m_{FC} - m_{ZFC}$ pour différents champs appliqués. ....	51
Figure II-15 : Courbes $m_{FC} - m_{ZFC}$ et ajustement avec l'éq. II.16. Cycles d'aimantation à 300 K en insert. ....	51
Figure III-1 : Cycle à 0 K dans le modèle de Stoner et Wohlfarth, pour une assemblée tridimensionnelle de particules à anisotropie uniaxiale dont les axes sont orientés aléatoirement (gauche). Exemple de cycle d'aimantation à basse température (2 K) pour une assemblée de nanoparticules de Co dans une matrice de Cu (droite). ....	54
Figure III-2 : système d'axe utilisé dans les calculs. L'axe de facile aimantation est selon z. ....	55
Figure III-3 : Simulations de cycles d'aimantations à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 K dans les cas d'une anisotropie uniaxiale sans (a) et avec distribution de taille (b) ; dans les cas d'une anisotropie biaxiale $ K_2/K_1  = 0,5$ sans (c) et avec distribution de taille (d). ....	57

Figure III-4 : Simulations numériques de cycles d’hystérésis à 0 K dans les cas uniaxial ( $K_2 = 0$ ) (noir) et biaxial ( $ K_2/K_1  = 0,5$ )(rouge). Les astroïdes correspondants sont montrés en insert. ....	59
Figure III-5 : Distribution des champs de retournement pour des anisotropies uniaxiale et biaxiale. ....	60
Figure III-6 : Trajectoire de l’aimantation d’une particule avec une anisotropie biaxiale sur un demi-cycle d’hystérésis (gauche) et distribution des champs de retournement (droite). Le champ est appliqué de A vers B et traverse la surface de l’astroïde en C (a). Projection dans les plans xy (b) et yz (c). ....	61
Figure IV-1 : Représentation schématique de la mesure IRM. ....	63
Figure IV-2 : Courbes IRM, DcD et $\Delta m$ calculées à $T = 0$ K pour une assemblée de macrospins uniaxiaux orientés de manière aléatoire. ....	65
Figure IV-3 : Simulation numérique d’une courbe IRM à 0 K (droite) pour une assemblé 3D de macrospins uniaxiaux déduite du champ de retournement $H_{sw}(\vartheta_h)$ (gauche). ....	67
Figure IV-4 : Simulations de courbes IRM à 0, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 4,5 K dans le cas d’une anisotropie uniaxiale sans distribution de taille. ....	69
Figure IV-5 : Effet d’une variation de $K_{eff}$ sur les courbes IRM à 2 K (gauche) ; Courbes IRM à 2 K simulées pour des particules de différentes tailles. ....	69
Figure IV-6 : Courbes IRM, à 2 K, simulées pour une assemblée de particules avec une distribution de taille gaussienne centrée sur un diamètre de 4 nm (gauche) ou 2,5 nm (droite) avec une dispersion relative de 8%, ainsi que pour une seule taille. ....	70
Figure IV-7 : Courbes IRM (à $T = 2$ K), normalisées par rapport à $m_r$ , pour une assemblée de particules avec une distribution de taille gaussienne. À gauche, effet d’un changement de diamètre médian : $D_m$ vaut successivement 2,5 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm et 8 nm tandis que la dispersion relative est fixée à $\omega = 20$ %. À droite, effet d’un changement de dispersion relative : $\omega$ vaut successivement 1 %, 8 %, 20 % et 50 % tandis que $D_m$ est fixé à 3 nm. ....	71
Figure IV-8 : Comparaison des courbes IRM pour les couples ( $K_{eff}, V$ ) et ( $K_{eff}/2, 2V$ ). ....	71
Figure IV-9 : Comparaison entre $\rho_{sw}$ et $\chi_{irr}$ à température nulle. ....	72
Figure IV-10 : Comparaison de $\chi_{irr}$ , $\rho_{sw}$ et $\rho_{sw}(T = 0)$ pour une assemblée de particules à $T = 2$ K. La distribution de taille est une gaussienne centrée sur 3 nm avec 20 % de dispersion relative. La constante d’anisotropie a été fixée à $120 \text{ kJ.m}^{-3}$ . Le trait vertical en pointillés vert correspond à la position du pic pour la taille médiane. ....	73
Figure IV-11 : (gauche) Courbes IRM simulées à $T = 2$ K pour une assemblée de particules de diamètre 3 nm, avec une distribution $\rho(K_{eff})$ gaussienne centrée sur $120 \text{ kJ.m}^{-3}$ et pour différentes dispersions relatives $\omega_K$ . (droite) $\chi_{irr}$ et $\rho_{sw}$ calculés à $T = 2$ K pour les mêmes particules dans le cas $\omega_K = 0,25$ . Le trait vertical en pointillés indique la position du pic de champ de retournement dans le cas où il n’y a pas de dispersion de $K_{eff}$ . ....	74
Figure IV-12 : Simulations numériques d’IRM (trait continu) et $\chi_{irr}$ (pointillés) à 0 K dans les cas uniaxial ( $K_2 = 0$ ) (noir) et biaxial ( $ K_2/K_1  = 0,5$ ) (rouge). Les astroïdes correspondants sont montrés en insert. ....	75
Figure I-1 : courbes IRM, DcD et $\Delta m$ à 2 K pour un échantillon (sans interactions) de nanoparticules de Co encapsulées dans une matrice de carbone amorphe (NT10-15). ....	77

Figure I-2 : Courbes ZFC-FC et cycle d'aimantation à 300 K pour l'échantillon Co : C. Les courbes rouges correspondent au triple ajustement. ....	78
Figure I-3 : Ajustement des courbes IRM à 2 K et ZFC-FC avec et sans distribution de constante d'anisotropie. (Échantillon NT10-15). ....	79
Figure I-4 : Ajustement des courbes IRM à 2 K (b), ZFC-FC (a) et les cycles d'aimantation à 2 K (d) et 300 K (a) avec le même jeu de paramètres. La prise en compte d'un terme d'anisotropie de second ordre ( $ K_2/K_1  = 1,2$ ) (l'astroïde correspondant est représenté en (c)) ainsi qu'une distribution de $K_1$ sont nécessaires pour reproduire toutes les courbes. (Échantillon NT10-15). ....	80
Figure I-5 : Distributions des constantes d'anisotropies effectives $K_1$ (a) déduites des astroïdes mesurés par $\mu$ -SQUID (b) et des ajustements des mesures SQUID. ....	81
Figure I-6 : Histogramme de taille déduit des observations MET ; Distribution des diamètres magnétiques déduits des ajustements avant et après recuit pour des nanoparticules de Co encapsulées dans une matrice de C. ....	82
Figure I-7 : Ajustement des courbes IRM à 2 K (b), ZFC-FC (a) et les cycles d'aimantation à 2 (d) et 300 (a) K avec le même jeu de paramètres pour l'échantillon de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de C après recuit. L'astroïde permettant ce multiple ajustement est présenté en (c). Les courbes de l'échantillon cru sont représentées en pointillés. ....	83
Figure I-8 : Spectroscopie Raman de carbone « cru » (après dépôt) et recuit. Les pics correspondent aux modes amorphe (D) et graphite E2G (G) du carbone. ....	84
Figure II-1 : Ajustement des courbes IRM, ZFC-FC et les cycles d'aimantation à 2 et 300 K avec le même jeu de paramètres pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans différentes matrices (Au, Cu, C, C recuit, Ge). La prise en compte d'un terme d'anisotropie de second ordre (l'astroïde correspondant est représenté) ainsi qu'une distribution de $K_1$ est nécessaire pour reproduire toutes les courbes. (Échantillons NT10-10, -18, -15, -31) ....	88
Figure II-2 : Histogramme de taille déduit des observations MET ; Distributions des diamètres magnétiques déduits des ajustements pour des nanoparticules de Co encapsulées dans des matrice de Au, Cu, C, C recuit et Ge. ....	89
Figure II-3 : Distributions des constantes d'anisotropie magnétique $K_1$ déduites des ajustements pour des nanoparticules de Co encapsulées dans des matrice de Au, Cu, C, C recuit et Ge. ....	90
Figure III-1 : Courbes ZFC-FC, IRM-DcD, $\Delta m$ , cycle d'aimantation à 2 K d'échantillons de nanoparticules de Co noyées dans une matrice d'or à différentes concentration : 0,5% vol. (noir), 1% vol. (rouge), 3% vol. (vert), 4% vol. (bleu). (Échantillons NT10-10, -09, -07, -06). ....	94
Figure III-2 : Cycles d'aimantation à 300 K pour les échantillons composés de particules de Co noyées dans une matrice d'or diluées à 0,5 et 4%. Malgré des distributions de taille incidente identiques, les deux courbes ne se superposent pas. ....	96
Figure III-3 : a) Evolution de l'orientation du moment du voisin en fonction de la distance entre les particules. Lorsque le voisin se trouve à l'infini, son aimantation est libre et selon son axe de facile aimantation. Quand les deux particules sont très proches, elles sont fortement couplées et peuvent avoir un	

retournement cohérent, ceci revient à considérer une seule particule de volume double. c)	
Représentation 3D d'une simulation de la distribution de taille d'un échantillon avant et après coalescence. Les paramètres de simulations sont une distribution de taille lognormale avec un diamètre médian de 2,8 nm, une dispersion relative de 26%, une concentration de 3% vol. et une distance de coalescence bord-bord de 1,2 nm. b) Evolution de la distribution de taille avant et après coalescence. ....	97
Figure III-4 : a), b), c) Distribution des diamètres magnétiques obtenu après ajustement avec des dimères et trimères magnétiques pour différentes concentrations volumiques. La distribution de monomère étant celle déduit de l'ajustement de l'échantillon Co: Au (0,5 %). d) Distributions des distances bord à bord pour différentes concentrations obtenues à partir de simulations numériques. Le domaine d'interaction est présenté par un aplat de couleur : dans une matrice d'or, les nanoparticules de Co séparées de moins de 1,2 nm sont fortement couplées. ....	99
Figure III-5 : Distributions des diamètres magnétiques obtenues après ajustement des courbes magnétiques avec des dimères et trimères magnétiques et par simulation de coalescence pour une concentration volumique de 3%. ....	100
Figure III-6 : Courbes ZFC-FC et $\Delta m$ à 2 K d'échantillons de nanoparticules de Co noyées dans des matrices de cuivre, carbone et germanium à différentes concentrations volumiques. ....	101
Figure III-7 : Ajustement des courbes ZFC-FC et du cycle d'aimantation à 300 K à l'aide de dimères magnétique (cf. Tableau III-2) pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans une matrice de Cu à différentes concentrations. Les particules séparées de moins de 1,3 nm sont fortement couplées. ....	103
Figure III-8 : Ajustement des courbes ZFC-FC et du cycle d'aimantation à 300 K à l'aide de dimères magnétique (cf. Tableau III-3) pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans une matrice de C à différentes concentrations. Les particules séparées de moins de 1,3 nm sont fortement couplées. ....	103
Figure III-9 : Ajustement des courbes ZFC-FC et du cycle d'aimantation à 300 K à l'aide de dimères magnétique (cf. Tableau III-3) pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans une matrice de Ge à différentes concentrations. Les particules séparées de moins de 1,3 nm sont fortement couplées. ....	104
Figure III-10 : système d'axe utilisé dans les calculs. ....	106
Figure III-11 : évolution de l'énergie dipolaire en fonction des angles $\vartheta$ et $\varphi$ . L'énergie dipolaire est minimale pour $\vartheta = \varphi = -\pi/2$ et $\vartheta = \varphi = +\pi/2$ , soit quand les moments des deux macrospins s'alignent. ....	106
Figure III-12 : Schéma énergétique de la particule $i$ ; $E_{dip}$ est intégrée de $\phi = 0$ à $\phi = \pi$ . ....	107
Figure III-13 : Représentation de la barrière d'énergie (gauche) d'une particule magnétique en fonction de la position de sa voisine (au-dessus a) ou dans le plan b) et c) ) ainsi que de l'orientation de son axe de facile aimantation (selon z a), x b) et y c) ). A droite sont représentés des coupes de la barrière d'énergie selon différents plans. ....	109
Figure III-14 : Représentation schématique en 2D de l'énergie dipolaire moyenne selon que l'aimantation du voisin $j$ soit comprise dans l'espace entier (gauche) ou dans un demi-espace (droite).....	110
Figure III-15 : Courbes IRM, DcD et $\Delta m$ simulées en tenant compte des interactions dipolaires à $T = 2$ K pour une assemblée de particules et pour différentes distances de premier voisin. Les paramètres de	

simulations sont une distribution gaussienne de diamètre centrée sur 3 nm de dispersion relative 10% et une distribution gaussienne de constante d'anisotropie centrée sur $200 \text{ kJ.m}^{-3}$ avec une dispersion relative de 30% .....	112
Figure II-1 : Diagramme de phase de l'alliage FeRh (gauche) [179]; évolution du moment magnétique de l'alliage FeRh en fonction de la teneur en Rh (droite) [180]. .....	116
Figure II-2 : Clichés MET et histogrammes de diamètres correspondants avant et après recuit. ....	119
Figure II-3 : Exemple d'analyses EDX effectuées sur des particules de FeRh ; la composition en Rh est respectivement de 51%, 49% et 51%. ....	120
Figure II-4 : Cliché METHR de particule de FeRh avant recuit a) et c) et figures de diffractions correspondantes b) et d) ; les particules sont cristallisées dans une structure <i>cfc</i> sans mise en ordre chimique. ....	121
Figure II-5 : Cliché METHR d'une particule de FeRh dans la phase B2 vue selon la direction (001) (a) ; on remarque dans son diffractogramme la présence des ondes de surstructures (100) et (010) typiques de la phase B2 (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : le dodécaèdre (insert). ....	122
Figure II-6 : Cliché METHR d'une particule de FeRh dans la phase B2 vue selon la direction (1-10) (a) ; on remarque dans son diffractogramme la présence de l'onde de surstructure (001) typique de la phase B2 (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : le dodécaèdre (insert). ....	123
Figure II-7 : Cliché METHR d'une particule de FeRh vue selon la direction (-111) ne permettant pas de détecter l'ordre chimique (a) ; diffractogramme correspondant (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : le dodécaèdre (insert). ....	124
Figure II-8 : Exemple de cliché METHR présentant plusieurs nanoparticules de FeRh chimiquement ordonnées. ....	125
Figure II-9 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils $L_{2,3}$ du Fe (gauche) et $M_{2,3}$ du Rh (droite) avant (haut) et après recuit (bas) pour des particules de 3.3 nm triées en taille. ....	127
Figure II-10 : Courbes d'aimantation d'un échantillon de nanoparticules de FeRh avant et après recuit mesurées par XMCD aux seuils du Fe (gauche) et du Rh (droite). ....	128
Figure II-11 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils $L_{2,3}$ du Fe (gauche) et $M_{2,3}$ du Rh (droite) avant (haut) et après recuit (bas) pour des particules triées en taille 150 V. ....	129
Figure II-12 : Courbes ZFC-FC des échantillons crus et cuits de nanoparticules triées en taille (300 V) de FeRh. Les lignes rouges correspondent aux ajustements via le triple ajustement. (Les paramètres déduits sont dans le Tableau II-4). Cycles d'aimantation à 100 K (c) et 2 K (d) de l'échantillon avant et après recuits. ....	131
Figure III-1 : Diagramme de phase du système FeAu. ....	133
Figure III-2 : Cliché MET de particules de FeAu et histogramme de diamètres correspondant avant recuit. ....	135
Figure III-3 : Analyse EDX effectuée sur des particules de FeAu après recuit ; la composition en Fe est respectivement de 45% et 22%. ....	136

Figure III-4 : Clichés METHR de particule de FeAu avant et après recuit et figures de diffractions correspondantes ; les particules sont cristallisées dans une structure <i>cfc</i> sans mise en ordre chimique. ....	137
Figure III-5 : Cliché METHR d'une particule de FeAu dans la phase $L1_0$ vue selon la direction (1-10) (a) ; Le diffractogramme exhibe la présence de l'onde de surstructure (001) typique de la phase $L1_0$ (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : l'octaèdre tronqué (insert). ....	138
Figure III-6 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils $L_{2,3}$ du Fe avant (gauche) et après recuit (droite) pour des particules de FeAu triées en taille. ....	139
Figure III-7 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils $L_{1,2}$ de l'or avant et après recuit pour des particules de FeAu triées en taille. ....	140
Figure III-8 : Courbes ZFC-FC et cycles d'aimantation à haute température des échantillons cru (a) et recuit (b) de nanoparticules de FeAu. Les lignes rouges correspondent aux ajustements via le triple ajustement. (Les paramètres déduits sont présentés dans le Tableau III-2).....	141
Figure III-9 : Cycles d'aimantation à 2 K des échantillons avant et après recuit de nanoparticules de FeAu. .	142







# *Introduction*

Les nanoparticules magnétiques se situent à la limite entre le complexe moléculaire et l'état massif. D'un point de vue fondamental, les effets dus à la taille réduite du système et en particulier les effets de surface sont à l'origine d'un très grand nombre de travaux. Parallèlement, les propriétés sensibles à la structure électronique sont fortement modifiées et de nouvelles propriétés sont susceptibles d'apparaître. Ainsi, la compréhension des propriétés de particules de très faible dimension dépend intimement de la connaissance de leur organisation atomique. Cet engouement est aussi lié à leur énorme potentiel d'application dans des domaines comme le transfert et le stockage d'information magnétique, la catalyse, l'énergie, la biotechnologie et le diagnostic médical (par exemple l'imagerie par résonance magnétique). En effet, de par leur taille de l'ordre du nanomètre, elles sont maintenant considérées comme des briques élémentaires utilisées dans le cadre de l'approche bottom-up des nanotechnologies.

Parmi les technologies actuelles, le domaine de l'électronique de spin attire beaucoup d'attention en raison de son intérêt pour fabriquer l'ultime bit d'enregistrement, à savoir une seule nanoparticule voir un seul atome. La lecture et l'écriture d'un tel système nécessitent de connaître parfaitement ses propriétés magnétiques. Une telle étude a été menée sur particule unique en utilisant la magnétométrie à micro-SQUID. La prochaine étape consiste à produire des films de nanoparticules identiques n'interagissant pas magnétiquement entre elles afin de conduire à une augmentation très importante des capacités de stockage. De plus, d'un point de vue fondamental, la réalisation de films comportant des nanoparticules doit permettre d'étudier de manière plus spécifique les propriétés collectives de telles organisations, en particulier l'effet des interactions dipolaires entre les nanoparticules magnétiques. Le rôle joué par les interactions a été et est toujours beaucoup étudié d'un point de vue expérimental et théorique. Cependant il n'y a pas actuellement de schéma précis sur la façon dont les interactions modifient les propriétés macroscopiques d'un système.

Dans ces nouvelles générations de nanoparticules, une place importante est occupée par les nanoparticules bimétalliques. Leur énorme potentiel résulte du nombre important de degrés de libertés disponibles pour la modulation de leurs propriétés. Des nanoparticules alliées ou de type cœur-coquille peuvent être envisagées. Dans le cas de nanoparticules de type cœur-coquille, la coquille peut être fonctionnalisée ou/et protectrice

d'un cœur réactif formé par exemple d'un métal magnétique. À l'inverse, le fait d'avoir une structure alliée est également recherché pour les propriétés originales qui peuvent résulter de cet agencement, *i.e.* une exaltation des propriétés magnétiques.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de synthétiser et de caractériser dans un premier temps des systèmes modèles à base de nanoparticules de Cobalt diluées fortement dans différentes matrices dans l'optique de remonter le plus précisément aux propriétés intrinsèques des nanoparticules. L'objectif étant par la suite d'augmenter la concentration en nanoparticules dans ces échantillons afin de caractériser l'influence des interactions sur le comportement magnétiques macroscopique. Enfin, après l'élaboration d'outils permettant de déterminer précisément les propriétés de systèmes modèles, ceux-ci sont appliqués à des systèmes bimétalliques à fort intérêts théorique et applicatif.

Ce mémoire se divise en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre sont exposés les principaux attrait des nanoparticules magnétiques, notamment l'intérêt des systèmes bimétalliques.
- Le second chapitre introduit les différentes techniques expérimentales utilisées durant cette thèse pour élaborer, structurer et caractériser les échantillons.
- Le troisième chapitre est centré sur le magnétisme d'une assemblée de nanoparticules. Les différents protocoles de mesures SQUID ainsi que leurs exploitations seront détaillés.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux de systèmes modèles constitués de nanoparticules de cobalt. Deux études importantes sur l'influence de la matrice et des interactions sont présentées.
- Enfin, le cinquième chapitre se rapporte à la caractérisation structurale et magnétique de nanoparticules bimétalliques FeRh et FeAu avant et après recuit.



# Chapitre I

## Chapitre I. Motivation

### I. Structure et morphologies des nanoparticules

La constante miniaturisation des dispositifs électroniques et biomédicaux a permis d'atteindre ces dernières années l'échelle nano. Celle-ci peut se manifester selon leurs dimensions dans différents objets : les couches minces (2D), les nanofils (1D) et les nanoparticules (0D). Dans cette thèse, nous nous intéresserons uniquement à la dernière catégorie. Les nanoparticules étudiées sont des assemblages ordonnés d'atomes métalliques possédant une taille de l'ordre du nanomètre. Leurs structures atomique et électronique dépendent de leur taille et présentent une évolution intermédiaire entre les deux états extrêmes de la matière, l'atome et le solide massif, ce qui entraîne l'apparition de propriétés physiques (magnétiques, optiques, etc...) et chimiques (réactivité de surface, catalyse...) très originales.

Ces nouvelles propriétés sont dues aux brisures de symétrie qui apparaissent à la surface des particules. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'une particule, la proportion d'atomes de surface augmente considérablement. De plus, le nombre d'atomes en positions spécifiques sommets/arêtes/faces varie. Plus la taille est petite, plus la coordination moyenne des atomes de surface est faible et plus l'énergie de surface de ces objets est grande. Dans sa recherche de stabilité, c'est-à-dire pour minimiser l'énergie de surface et pour maximiser l'énergie de cohésion des atomes (recouvrement maximal des orbitales atomiques et coordination moyenne grande), la nanoparticule peut alors adopter des structures très différentes par rapport à l'état massif.

D'un point de vue structural, l'assemblage des atomes donne naissance à des polyèdres de géométrie proche d'une sphère, caractérisés par des facettes externes. Ces facettes d'arrangements denses d'atomes à la surface, maximisent leur coordinence et minimisent ainsi l'énergie de surface. Le polyèdre le plus stable doit alors posséder un grand nombre de facettes les plus denses, tout en gardant une forme proche de celle d'une sphère (objet qui possède la plus petite surface pour un volume donné). Pour étudier la morphologie des particules, il existe un modèle géométrique simple qui permet de prévoir les formes stables pour les structures cubique à faces centrées (*fcc*) et cubique centrée (*cc*) : il s'agit du théorème de Wulff [1]. Dans ce modèle, la minimisation de l'énergie libre de surface se traduit par la relation :

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{constante} \quad (\text{I.1})$$

où  $\gamma_i$  est la tension de surface de la face  $i$ ,  $h_i$  est la distance entre la face  $i$  et le centre du polyèdre. Un atome cherchant à s'entourer d'un maximum de voisins pour minimiser son énergie, on obtient dans le cas d'une structure *cfc* les différentes tensions de surfaces :  $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ . La forme stable d'une particule *cfc* sera alors :

- Un octaèdre tronqué si :

$$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} > \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (\text{I.2})$$

- Un cuboctaèdre si :

$$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} < \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas du cobalt *cfc*,  $\gamma_{100} / \gamma_{111} = 1,03 > \sqrt{3/2}$  [2]. La forme stable est donc l'octaèdre tronqué. Dans le cas du fer de structure *cc*, la face (110) est la plus dense et la forme d'équilibre attendue est le dodécaèdre.

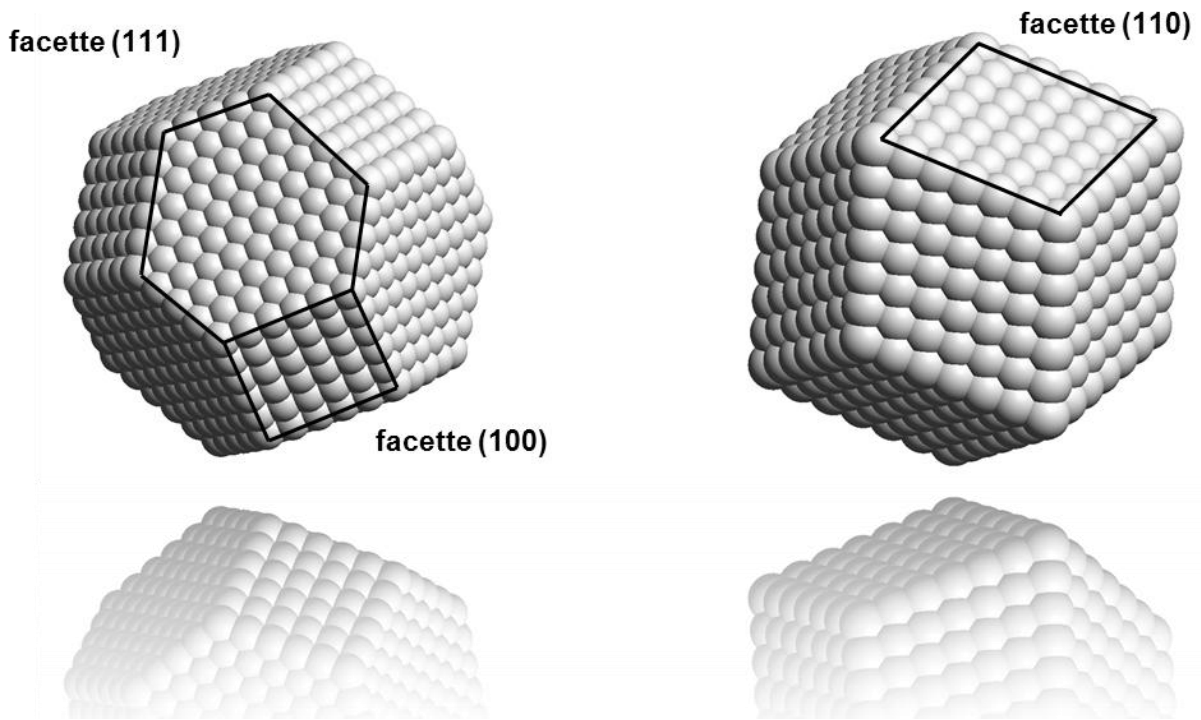
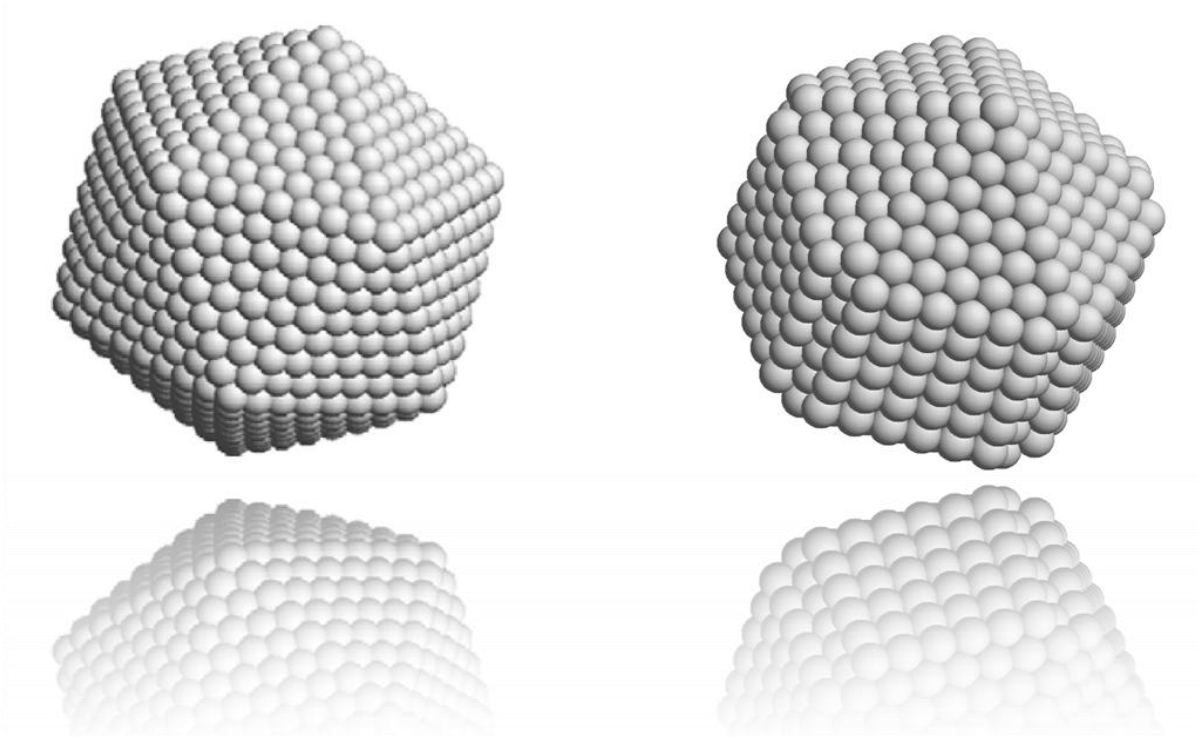


Figure I-1 : Polyèdres de Wulff les plus stables pour la structure *cfc* : l'octaèdre tronqué (gauche) et pour la structure *cc* : le dodécaèdre (droite).

## II Nanoparticules bi-élément

Il faut noter qu'au-dessous de mille atomes, des structures différentes ont été observées comme des décaèdres ou des icosaèdres [3]. Cependant, ces structures sont métastables et lorsque la taille de la particule augmente, l'énergie élastique emmagasinée dans les macles devient trop grande et la structure relaxe vers la structure d'équilibre prévue par le théorème de Wulff.



**Figure I-2 : Agrégat de structure icosaédrique (gauche), de structure décaédrique (droite).**

## **II. Nanoparticules bi-élément**

L'étude des nanoparticules mono-élément a été au cœur de la recherche de ces dernières années mais celles-ci ne permettent pas toujours une grande modularité en termes de propriétés. L'adjonction d'un second élément dans la composition permet d'introduire un paramètre supplémentaire. Ces particules peuvent présenter des structures alliées, de type cœur-coquille, des séparations de phase ou des structures plus exotiques (Janus,...), suivant les métaux considérés et la méthode de synthèse.

Généralement, l'association d'un second métal est réalisée soit :

- dans le but d'optimiser une propriété magnétique en fonction de l'application souhaitée. Par exemple, l'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline est nécessaire pour le stockage d'information magnétique à haute densité.

- pour obtenir une nanoparticule multifonctionnelle en associant aux propriétés magnétiques des propriétés optiques, catalytiques, etc.
- pour stabiliser une propriété physique, généralement une protection contre la corrosion est envisagée.

Les différents objectifs auxquels les nanoparticules sont destinées imposent le choix d'un second métal, de même que le contrôle de la composition et de l'arrangement chimique (alliage ou cœur-coquille).

## **II.1 - Optimisation des propriétés magnétiques**

Le stockage d'information haute densité possède trois voies technologiques : la voie optique avec les Blu-Ray, la voie électronique avec les mémoires Flash et la voie magnétique avec les disques durs (et les MRAM). Pour augmenter la capacité de stockage d'un disque dur, il faut augmenter la densité de stockage et donc réduire la taille des bits d'information. L'utilisation de la GMR [4] et les progrès de la lithographie ont permis de réduire la taille des bits d'information à quelques centaines de nanomètres. L'utilisation de nanoparticules pourrait permettre de descendre en dessous de la barrière des dix nanomètres. Le défi technologique est qu'il faut pour cela des matériaux à forte anisotropie magnétique. L'utilisation de nanoparticules monométalliques magnétiques (Fe, Co, Ni) est impossible à cause de leurs faibles températures de blocage aux petites tailles (*cf.* Chapitre III.II.2 - pour la définition de la température de blocage), qui résulte de leur faible anisotropie magnéto-cristalline. Un des défis dans ce domaine est l'utilisation de nanoparticules formées d'alliages d'un métal *3d* avec un métal de la catégorie des terres rares *4f* (CoSm, FeTb, FeDy,... [5–11]), qui sont à la fois magnétiques et qui présentent un très fort couplage spin-orbite. Malheureusement leur étude est aujourd'hui limitée par le coût de ces éléments rares, les difficultés de synthèse et par la faible stabilité de ces systèmes face à l'oxydation. La combinaison d'un métal *3d* (Fe, Co, Ni) avec un métal *4d* ou *5d* (Rh, Pd, Pt) qui possède une interaction spin-orbite beaucoup plus élevée que celle des métaux *3d* est une alternative prometteuse pour augmenter l'anisotropie magnéto-cristalline des nanoparticules [12–26]. De plus, les métaux *4d* et *5d* présentent une forte susceptibilité magnétique et le fait de les allier avec un métal *3d* induit leur polarisation et ainsi un renforcement de l'aimantation globale de l'alliage. Les méthodes de préparation courantes conduisent généralement à une phase *cf* désordonnée de faible anisotropie magnéto-cristalline. Pour accéder à une phase ordonnée une



## II Nanoparticules bi-élément

étape de recuit est nécessaire. Cependant, actuellement l'anisotropie de ces systèmes reste plus faible que celle du massif.

En combinant deux métaux de transition  $3d$ , comme par exemple FeCo ou FeNi, une nouvelle classe de nanoparticules bimétalliques est attendue [27–34]. Elle présenterait un fort moment magnétique mais cette fois une anisotropie faible, qui permettrait le retournement de la direction de l'aimantation à des champs très faibles. Aujourd'hui une des applications envisagées pour ces nanomatériaux est la conception d'inducteurs utilisés en microélectronique pour la téléphonie mobile par exemple. Ils sont également susceptibles d'entrer dans la composition de têtes d'écriture-lecture de dispositifs de stockage d'informations magnétiques (les disques durs).

En conclusion, la difficulté à réduire ou augmenter l'anisotropie d'une nanoparticule aux petites tailles vient de la difficulté à contrôler la structure et l'ordre chimique. Une grande importance, doit donc être accordée aux méthodes de synthèse qui conduiraient à des nanoparticules aux propriétés contrôlées.

### **II.2 - Nanoparticules multifonctionnelles**

La biologie, la catalyse, l'optique s'ouvrent de plus en plus à la physique des objets nanométriques et envisagent l'utilisation de nanoparticules magnétiques multifonctionnelles. L'or étant reconnu comme biocompatible, notons l'importance des systèmes de nanoparticules formées d'un cœur magnétique enrobé d'une coquille d'or pour des applications en biologie. Par sa grande affinité pour les thiols, la coquille d'or permet également la fonctionnalisation de ces nanoparticules avec des protéines ou d'autres biomolécules. Les nanoparticules magnétiques peuvent être utilisées dans différents domaines :

- la séparation magnétique [35] qui consiste à employer des nanoparticules magnétiques dotées de sites de capture pour rechercher spécifiquement dans un mélange une espèce biologique ou autre ;
- la vectorisation de médicament permettant une délivrance ciblée d'un médicament attaché sur la particule et concentré sur une zone grâce à un champ magnétique [36], [37] ;
- l'hyperthermie magnétique, qui consiste au traitement des tumeurs par hyperthermie [38], [39] ;
- les agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [40], [41].

Dans le domaine de la catalyse, les nanoparticules de type cœur-coquille, la coquille étant formée d'un métal catalytiquement actif et le cœur d'un métal magnétique, sont actuellement très recherchées [19], [42], [43]. Ainsi, le cœur magnétique confère au catalyseur une fonction supplémentaire qui facilite sa récupération par rapport aux techniques classiques, comme la filtration ou la centrifugation. De tels catalyseurs sont également moins onéreux puisque la quantité de métal actif est limitée à la surface sans en diminuer l'efficacité. En effet, seuls les atomes de surface sont responsables de l'activité catalytique.

D'autres types de systèmes visent à associer les propriétés optiques aux propriétés magnétiques dans la même nanoparticule. Dans ce but, un métal possédant une résonance plasmon de surface localisée dans le visible, comme l'Au, l'Ag ou le Cu, est associé au métal magnétique [37], [44–47]. Pour une taille et un métal donné, les caractéristiques de la résonance de plasmon (position, largeur spectrale) sont modulées par la présence du métal magnétique, la composition de la nanoparticule bimétallique, et la distribution des espèces métalliques (alliage ou cœur-coquille).

### **II.3 - Protection de nanoparticules magnétiques**

Les métaux de transition magnétiques *3d*, présentent l'inconvénient d'être très sensibles à toutes sortes d'agents oxydants (air, eau, etc.), car leur réactivité est exacerbée à l'état de nanoparticule. Ainsi, il est primordial aujourd'hui de développer des stratégies efficaces pour améliorer la stabilité chimique de telles nanoparticules [36]. L'enrobage de nanoparticules avec des métaux nobles, comme l'Au, le Pt, offre la possibilité de protéger ces nanoparticules contre l'oxydation ou la corrosion par des acides ou des bases. D'autres couches protectrices, de carbone ou de silice par exemple, sont également envisagées.

En conclusion, les performances d'une nanoparticule bimétallique spécifique sont fortement modifiées par l'effet d'alliage ou de ségrégation. Autrement dit, ses propriétés physiques et sa réactivité peuvent être accordées non seulement par sa taille mais aussi en fonction de sa composition (rapport des deux métaux) et de la distribution des espèces chimiques (homogène ou non à l'intérieur d'une nanoparticule). Ainsi, comprendre la structure et l'ordre chimique des nanoparticules bimétalliques représente le point de départ pour ajuster les facteurs gouvernant leurs propriétés.



# Chapitre II

## **Chapitre II. Synthèse et techniques d'étude**

### **I. Synthèse de nanoparticules**

Les nanoparticules étudiées lors de ce travail ont été synthétisées à la Plateforme LYonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA) par la technique Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD). Il s'agit d'une méthode de synthèse par voie physique s'appuyant sur une technologie de vaporisation laser. Les sources utilisées se décomposent en deux parties : un premier ensemble sous vide classique pour la génération des particules et une seconde partie sous ultra haut vide (UHV) dédiée au dépôt et à la caractérisation des échantillons in-situ.

#### **I.1 - Générateurs de nanoparticules : bloc source**

Le bloc source utilisé pour les synthèses est présenté sur la Figure I-1. La préparation des particules s'effectue en trois étapes [48–50] :

- Un laser Nd : YAG pulsé de fréquence 10 Hz et de longueur d'onde 532 nm vient impacter le barreau du matériau considéré. Le laser, focalisé à l'aide d'une lentille convergente, vient vaporiser quelques  $\mu\text{m}^2$  de la surface du barreau animé d'un mouvement hélicoïdal pour l'abraser uniformément.
- Le plasma formé à la surface du barreau subit ensuite une trempe ultra rapide via l'injection en continu d'hélium ultra pur sous une pression de quelques dizaines de mbar. Ceci induit la croissance des particules. Cette étape est de l'ordre de la milliseconde.
- Enfin, l'ensemble gaz porteur + particules subit une détente supersonique à travers la buse de sortie. Il en résulte un jet moléculaire de forme conique composé de particules neutres et ionisées (< 10%). Celui-ci est dirigé dans la chambre suivante à travers un écorceur (ou skimmer) pour des raisons de mises en forme du faisceau ainsi que pour créer un gradient de pression vers la chambre de dépôt UHV.

Cette technique est très adaptée à notre étude, car elle permet de vaporiser n'importe quel matériau, même les plus réfractaires. De plus elle présente le grand avantage de conserver la composition du barreau ce qui est particulièrement intéressant pour la synthèse d'alliage.

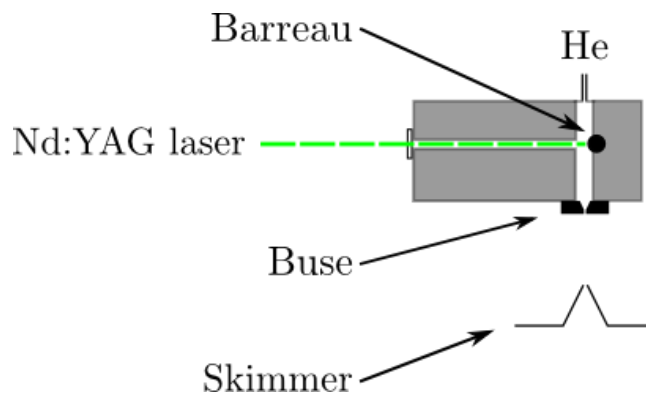


Figure I-1 : Géométrie du bloc source à vaporisation laser.

## I.2 - Source classique

Le bloc source est situé dans une enceinte sous vide secondaire de  $\sim 10^{-7}$  mbar en statique et qui monte à  $\sim 10^{-4}$  mbar pendant le dépôt à cause de l'injection du gaz porteur (He). Une seconde section en vide secondaire est située derrière l'écorceur afin de créer un gradient de vide jusqu'à la partie UHV ( $10^{-9}$  et  $10^{-10}$  mbar en statique et  $10^{-8}$  mbar pendant le dépôt). La chambre de dépôt possède un bras manipulateur permettant d'orienter le substrat face au jet de nanoparticules ou à  $45^\circ$  afin de co-déposer simultanément une matrice via un canon à électrons. Plusieurs techniques d'analyse in-situ sont greffées à l'enceinte ultra vide comme un analyseur XPS (et/ou Auger), un four, un STM ultra vide, etc.

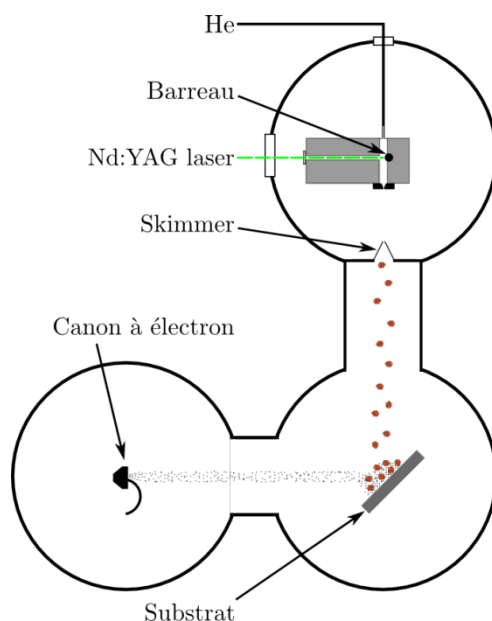


Figure I-2 : Schéma de la source classique de production de nanoparticules par la méthode LECBD.

### I.3 - Source d'agrégats triés en masse

L'étude des propriétés d'objets nanométriques nécessite une distribution de taille la plus étroite possible pour voir apparaître des effets de taille. Dans ce but, une seconde source a été récemment développée au PLYRA permettant une sélection en taille des particules chargées [51], [52] (cf. Figure I-3 et Figure I-4). Ainsi, la seconde chambre après l'écorceur contient un déviateur électrostatique quadripolaire. Il est formé de quatre électrodes de même géométrie hyperbolique et polarisées alternativement  $\pm U$ , couplées à des lentilles à fente verticale et horizontale pour la mise en forme du faisceau. Les électrodes disposées verticalement sélectionnent une tranche d'ions produites dans le jet d'agrégats ayant une énergie :

$$E_{\text{électrostatique}} = E_{\text{cinétique}} \quad \text{donc} \quad 1/2 mv^2 = eU \quad (\text{I.4})$$

avec  $m$  la masse de la particule,  $v$  sa vitesse,  $e$  la charge élémentaire de l'électron (on considère que les particules ionisées produites possèdent une charge  $\pm e$ ) et  $U$  la tension aux bornes du déviateur.

D'après des mesures réalisées [53] sur des agrégats de platine, la vitesse peut être considérée comme constante et environ égale à  $550 \text{ m.s}^{-1}$ . Une sélection en énergie cinétique est alors équivalente à une sélection en masse et donc en taille :

$$m = 2eU/v^2 \quad (\text{I.5})$$

Contrairement à la source classique, le taux de dépôt avec la source triée en taille est très faible car le déviateur ne sélectionne que 3 à 5% de particules chargées positivement ou négativement.

## I Synthèse de nanoparticules

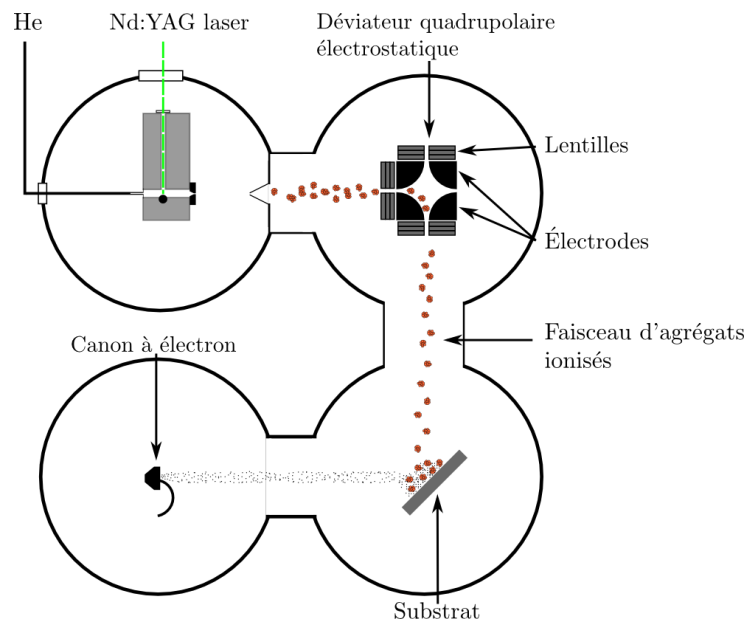


Figure I-3 : Schéma de la source de production de nanoparticules triées en taille.

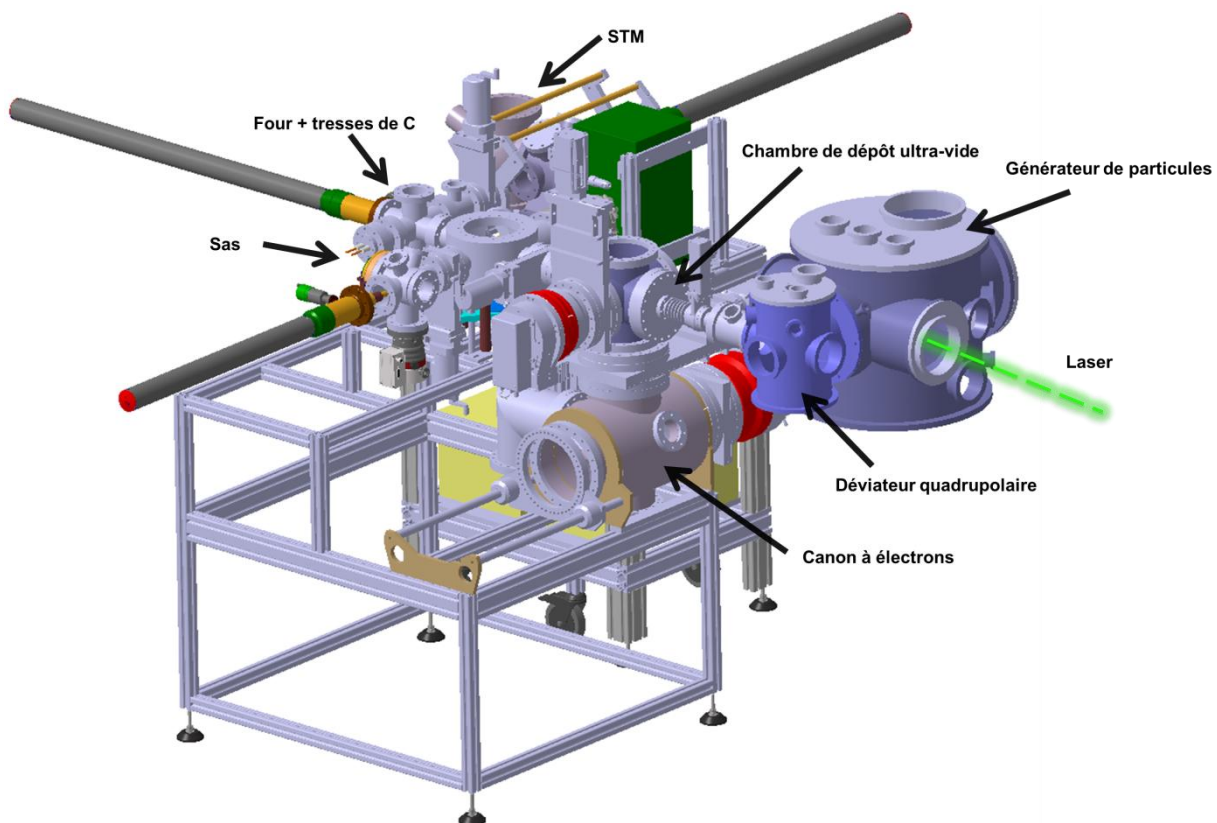


Figure I-4 : Représentation 3D de la source triée en taille.

La source classique et la source triée en taille sont équipées d'un canon d'évaporation par bombardement électronique sous ultra vide à quatre creusets permettant de disposer d'un grand choix de matrice. Une méthode alternative pour protéger les nanoparticules est la

sublimation de tresses de carbone dans une tuyère disposée face à l'échantillon. Cette technique permet de déposer une couche de carbone par tresses mais ne permet pas de réaliser de co-dépôt ni de contrôler précisément l'épaisseur de carbone déposée.

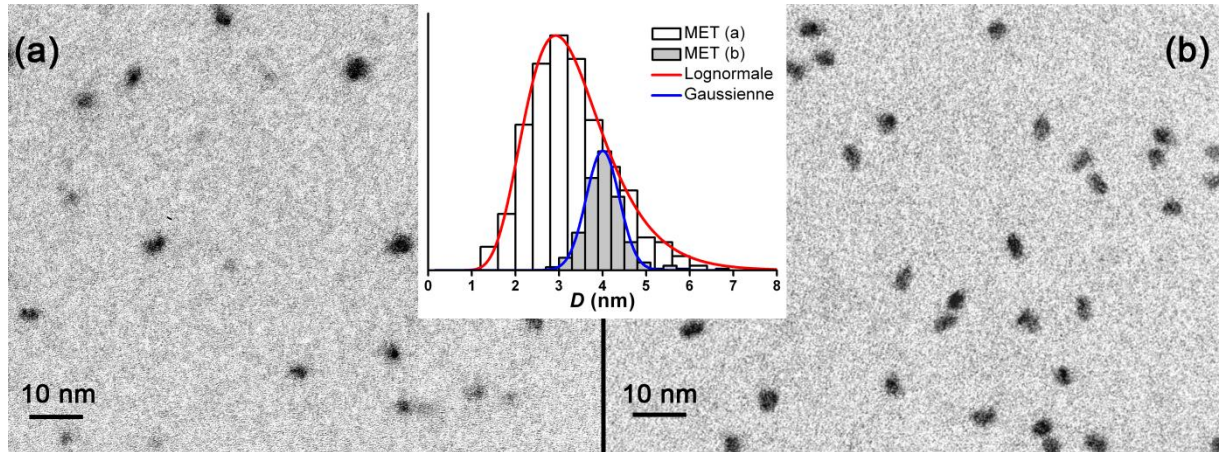


Figure I-5 : Images MET de particules de Co non triées en taille (a) et triées en taille (b) et encapsulées dans une matrice de C amorphe. L'encart présente les histogrammes de taille déduits, correspondant à des distributions de taille lognormale et gaussienne.

Deux histogrammes de taille réalisés l'un avec la source classique, et l'autre avec la source triée en taille sont présentés sur la Figure I-5. On voit que l'on passe d'une distribution log-normale avec une dispersion en taille relative de 30% dans le cas des non triées à une distribution gaussienne de dispersion relative de 9% dans le cas de la sélection en taille.

## II. Magnétométrie à SQUID

Les mesures SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de cette thèse ont été réalisées au Centre de Magnétométrie de Lyon (CML). L'appareil utilisé est un MPMS-XL5 de Quantum Design. Cet appareil permet de mesurer des échantillons ayant un très faible moment, typiquement autour de  $10^{-5}$  A.m<sup>-1</sup>. Un système RSO (Reciprocating Sample Option) oscillant autour d'un point de mesure, permet des mesures plus rapides, plus précises et d'atteindre  $10^{-6}$  A.m<sup>-1</sup>. Les dispositifs expérimentaux de magnétométrie à SQUID sont couramment employés. Ils permettent la détection de très faibles flux magnétiques grâce à un principe de fonctionnement basé sur la supraconductivité. Une schématisation du dispositif de détection est présentée à la figure suivante. On peut distinguer trois parties principales :

- le circuit de détection composé de quatre bobines  $L_1$ , et de deux bobines  $L_2$  et  $L_{cr}$  servant de relais avec les deux autres composantes ;



## II Magnétométrie à SQUID

- les circuits amplificateur et de contre-réaction ;
- la boucle de SQUID faite d'un matériau supraconducteur, couplée aux deux autres éléments par des inductances mutuelles  $M_1$  et  $M_2$ .

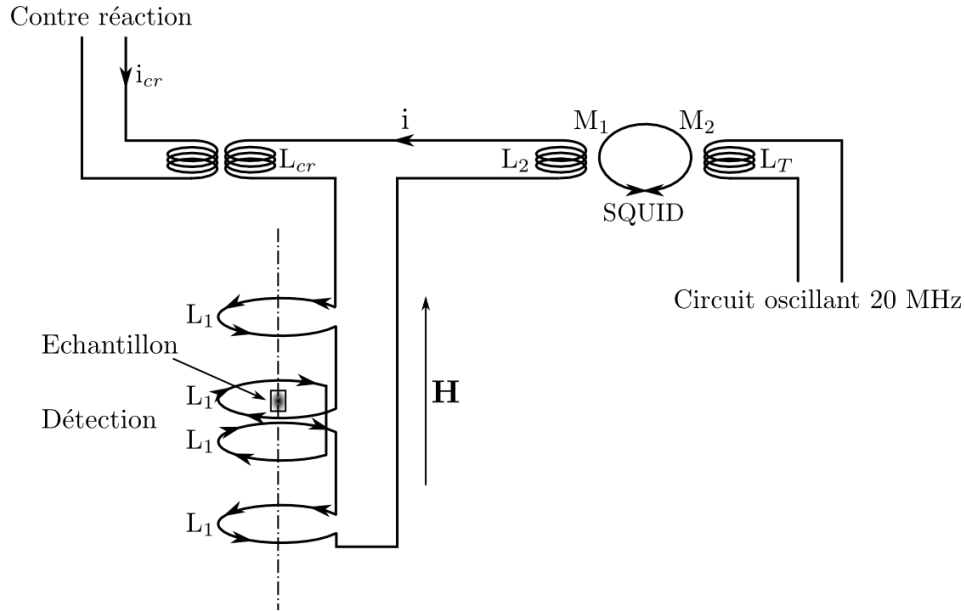


Figure II-1 : Dispositif de détection d'un magnétomètre à SQUID.

Lorsqu'un échantillon est placé dans le champ magnétique existant entre les bobines de détection  $L_1$ , une variation de flux proportionnelle à son aimantation provoque l'apparition d'un courant  $i$  dans le circuit. Son expression est donnée par :

$$i = \frac{\Delta\Phi}{(4L_1 + L_2 + L_{cr})} \quad (\text{I.6})$$

avec  $\Delta\Phi = k.M$ ,  $M$  étant l'aimantation du matériau. Lorsque le courant est supérieur au courant critique de la jonction Josephson, la boucle de SQUID laisse alors pénétrer un flux magnétique proportionnel à ce courant  $i$ , grâce à l'inductance  $M_1$ . La deuxième inductance  $M_2$  couple ensuite la boucle avec le circuit amplificateur qui détecte une première variation de flux. Le circuit de contre-réaction injecte enfin un courant  $i_{cr}$  tel que la variation de flux totale détectée par la suite soit nulle. Le système fonctionne alors en mode verrouillage de flux :

$$\Delta\Phi = M_1(i + i_{cr}) = 0 \quad (\text{I.7})$$

La mesure du courant de contre-réaction permet de connaître la variation de flux qui est proportionnelle au courant  $i$  et à l'aimantation  $M$  du matériau. L'échantillon est placé dans une enceinte cryogénique, dont la température est réglée avec précision. L'ensemble des conditions expérimentales étant alors contrôlable, il est possible de réaliser le relevé des

variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur appliqué et de la température.

### **III. Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X**

La spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X (XMCD) est une technique qui sonde les propriétés de l'atome se basant sur l'absorption de rayons X polarisés circulairement de différentes énergies produits dans un synchrotron. Elle diffère des méthodes de caractérisations magnétiques traditionnelles telles que la magnétométrie à SQUID ou la spectroscopie magnéto-optique par effet Kerr du fait que l'XMCD permet :

- La sélectivité chimique par l'utilisation du rayonnement synchrotron ;
- Une mesure directe et indépendante des moments magnétiques de spin et orbital ( $m_{spin}$  et  $m_{orb}$ ) de l'atome absorbeur.

Le concept de l'XMCD est né en 1975 par des calculs prédisant la différence d'absorption d'une lumière polarisé en fonction de l'aimantation du Ni [54]. La première réalisation expérimentale n'est apparue que douze ans plus tard [55]. Et ce n'est que récemment que la théorie générale de l'XMCD a été développée [56], [57], permettant des mesures directes et quantitatives des moments magnétiques orbital et de spin.

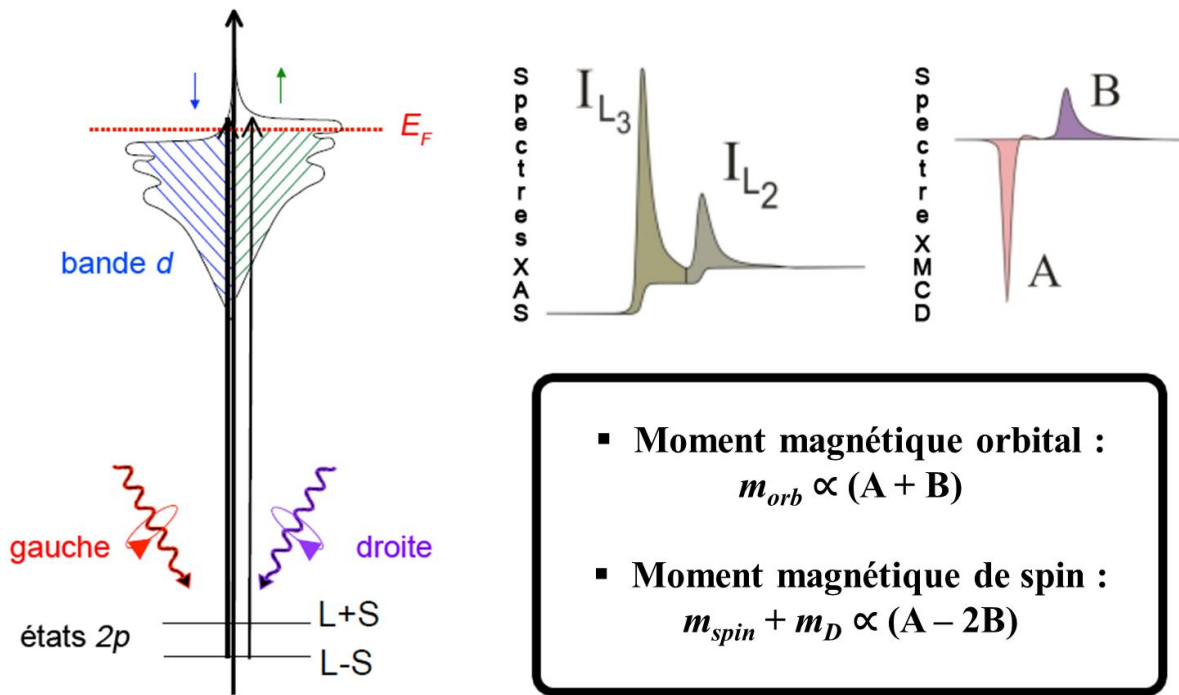
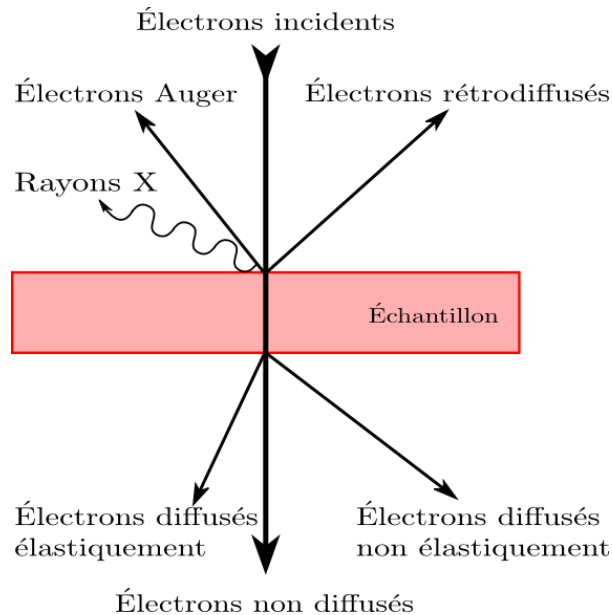


Figure III-1 : Principe des mesures XMCD. S'il existe un décalage des spins up et down dans la bande de valence, il existe une différence d'absorption selon la polarisation gauche ou droite des photons. A et B sont les aires sous la courbe du signal dichroïque. Les moments magnétiques orbital et de spin sont obtenus séparément par combinaisons linéaires des aires A et B.

Les rayons X polarisés droit ou gauche sont utilisés afin de sonder les transitions électroniques entre les niveaux de cœur et la bande de valence. Dans le cas du fer, par exemple, le seuil d'absorption L est divisé en  $L_3$  et  $L_2$  dû au fort couplage spin orbite dans la couche  $2p$ . S'il existe un moment orbital ou de spin non nul, l'absorption des photons polarisés gauches sera différente de ceux polarisés droits. L'aire sous la courbe de la différence des deux spectres d'absorption (*cf.* Figure III-1) est directement corrélée aux moments magnétiques de spin et orbital via les règles de somme [56], [57]. On rappelle que le moment magnétique dipolaire ( $m_D$ ), qui reflète l'asphéricité de la distribution moment de spin autour de l'atome absorbant, s'annule dans notre cas, les échantillons étant constitués de nanocristallites orientées de façon aléatoire.

## IV. Microscopie

La nature ondulatoire de l'électron en fait un bon candidat pour sonder la matière à l'échelle de l'atome. Un faisceau d'électrons est effectivement comparable à un rayonnement électromagnétique. Pour une tension d'accélération de 200 kV la longueur d'onde du rayonnement électronique dans un microscope est de 0,00251 nm, inférieure aux distances inter atomiques.



**Figure IV-1 : Interaction électron matière et différents vecteurs d'information en résultant.**

L'interaction des électrons (*cf.* Figure IV-1) avec la matière peut être considérée comme forte par rapport aux rayons X ou aux neutrons, aussi employés pour sonder la matière. Plusieurs techniques de mesure peuvent être imaginées en fonction de la nature de l'interaction. Une interaction de type élastique permet d'utiliser la diffraction des électrons avec la matière, une interaction du type inélastique permet d'utiliser des techniques comme la spectroscopie de pertes d'énergie, la cartographie, les images filtrées, la production d'électrons secondaires, l'émission de photons X, d'électrons Auger. . .

Un Microscope Electronique à Transmission est formé essentiellement de quatre parties : un canon à électrons qui produit les électrons dits rapides (20 à 300 keV), un système d'illumination à deux ou trois lentilles magnétiques appelé condenseur, une lentille objectif avec le porte-objet en avant de celle-ci et un système de projection (ou de grandissement) à trois lentilles magnétiques (lentille de diffraction, lentille(s) intermédiaire(s) et projecteur). Un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel au niveau du canon arrive sur une lentille objectif dans l'entrefer entre lequel un échantillon mince

## IV Microscopie

(pour conserver une bonne résolution compte tenu des pertes énergétiques) est posé sur un porte-échantillon. C'est cette lentille qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Les électrons sont alors soit diffusés par les atomes de l'échantillon, soit diffractés par une famille de plans cristallins puis sont collectés par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. La variation de la distance focale permet de faire varier le grandissement et la mise au point.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement suivant que l'on souhaite obtenir une image ou un cliché de diffraction :

- Le mode image : le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée. L'image de l'objet apparaît ainsi d'autant plus sombre que le numéro atomique  $Z$  de son constituant est grand (l'or sera donc beaucoup plus sombre que l'argent) ;
- Le mode diffraction : ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont donc être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux et ceux-ci se recombinent pour former l'image grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons).

Les observations au microscope nous donnent une image, calibrée en taille, des surfaces projetées des agrégats. On a alors accès à un histogramme de surfaces projetées correspondant au nombre de particules par classe de taille. Le traitement de l'image consiste à la binarisation de celle-ci puis à l'évaluation de l'aire de chaque particule grâce à un programme informatique. Au final, une liste de particules est créée avec, pour chacune, son aire et la valeur de son petit et de son grand axe dans le modèle d'une ellipse.

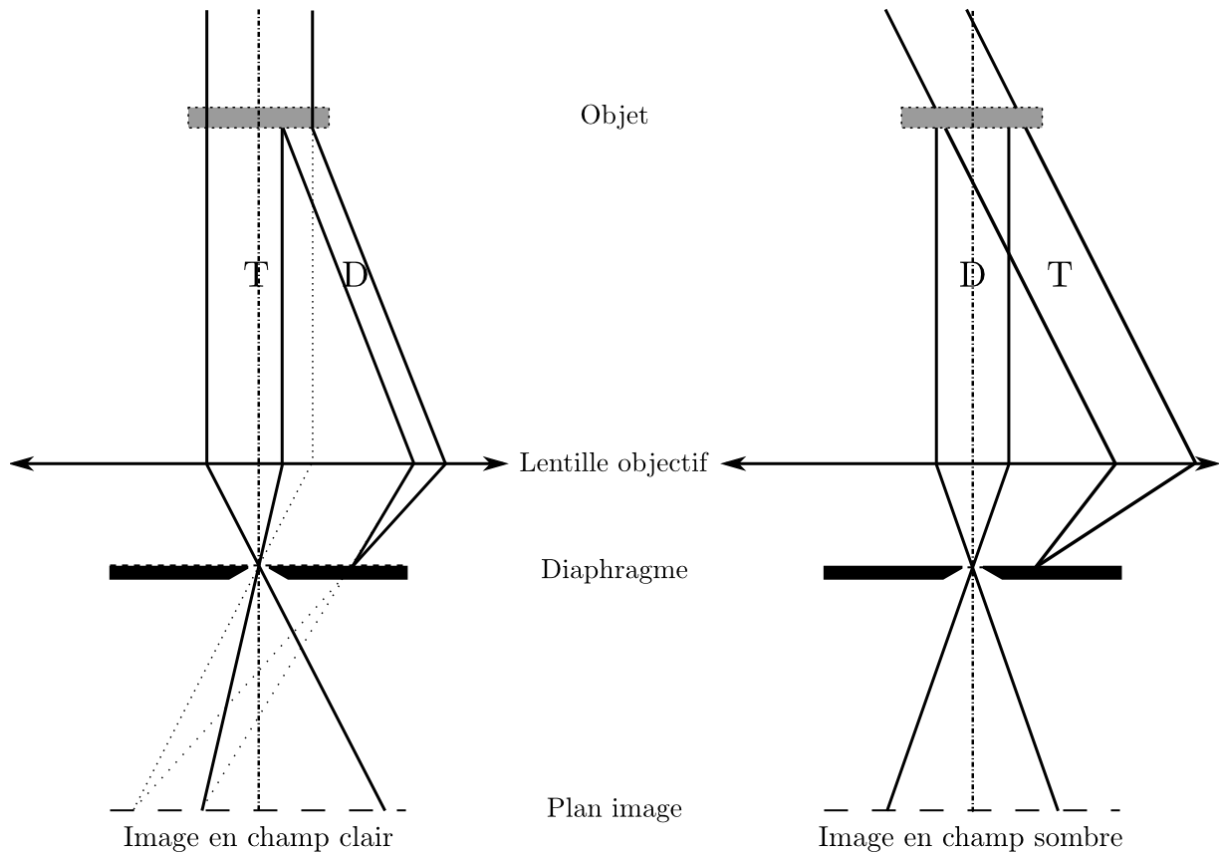


Figure IV-2 : Schéma représentant les deux modes en MET conventionnelle : (gauche) mode champ clair où le faisceau transmis (T) est sélectionné par le diaphragme ; (droite) mode champ sombre où le faisceau incident est tilté pour sélectionner le faisceau diffracté (D).



# Chapitre III

# Chapitre III. Magnétisme d'une assemblée de nanoparticules

## I. Introduction

### I.1 - Notations

Pour éviter toute ambiguïté dans les expressions mathématiques, voici les notations convenues pour la suite du manuscrit :

- $\vec{B}$  désigne l'induction magnétique ;
- $\mu_0 \vec{H}$ , le champ magnétique appliqué dans le plan de l'échantillon, exprimé en Tesla (T) ;
- $N_{tot}$ , le nombre total de particules dans l'échantillon ;
- $\vec{m}(T, \mu_0 H)$ , le moment magnétique de l'échantillon exprimé en  $A.m^2$  à la température  $T$  et dans un champ magnétique  $\mu_0 H$ .  $m_{sat}$  et  $m_r$  sont respectivement le moment magnétique à saturation et à rémanence de l'échantillon ;
- $\vec{M}$ ,  $M_s$  et  $M_r$ , respectivement, l'aimantation, l'aimantation à saturation et l'aimantation à rémanence, définie par  $\vec{M} = \vec{m}/V$ , avec  $V$  le volume de l'échantillon ;
- $\mu_0$ , la perméabilité du vide, de valeur  $4\pi.10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$  ;
- $k_B$ , la constante de Boltzmann, de valeur  $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  ;
- $\Delta E$ , la barrière d'énergie à franchir pour que l'aimantation d'un agrégat se retourne. Cette quantité d'énergie rend compte de toutes les anisotropies magnétiques en présence dans un agrégat (anisotropie de forme, magnétocristalline de volume et de surface, effets magnéto-élastiques) ;
- $\chi$ , la susceptibilité initiale magnétique de l'échantillon, définie par  $\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \rightarrow 0}$ . Elle est par définition sans dimension ;
- $D$ , désigne le diamètre d'une particule supposée quasi sphérique,  $D_m$ ,  $D_m m$  et  $\omega$  le diamètre médian, le diamètre médian magnétique et la dispersion (sans unité) dans la distribution de taille  $\rho(D)$ . En fonction des échantillons, cette distribution de taille peut être modélisée par une fonction lognormale :



## I Introduction

$$\rho(D) = \frac{1}{\omega\sqrt{2\pi}} \frac{1}{D} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(D/D_m)}{\omega} \right)^2 \right] \quad (\text{I.8})$$

ou gaussienne :

$$\rho(D) = \frac{1}{\omega D_m \sqrt{\pi/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{D - D_m}{\omega D_m} \right)^2 \right] \quad (\text{I.9})$$

### **I.2 - Sources d'énergie**

Dans cette partie, nous allons décrire l'état d'aimantation à 0 K d'une nanoparticule supposée sphérique et discuter de son mode de retournement. Dans ce cadre, l'état d'aimantation dans une particule est donné par la minimisation de l'énergie magnétique :

$$E = E_{\text{échange}} + E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{dipolaire}} + E_{\text{anisotropie}} \quad (\text{I.10})$$

La minimisation de cette énergie détermine la direction d'orientation du moment magnétique du système. Comme nous allons le voir, il est difficile de satisfaire à la minimisation simultanée des quatre termes. L'état le plus favorable où l'énergie du système est minimale résultera donc d'un compromis.

#### **Énergie d'échange**

$$E_{\text{échange}} = \int_V A_E \left( \nabla \frac{M}{M_S} \right)^2 dV \quad (\text{I.11})$$

L'interaction d'échange est à l'origine de l'alignement spontané des moments portés par les atomes. Suivant le signe du coefficient d'interactions d'échange  $A_E$ , le matériau sera ferromagnétique ou antiferromagnétique. Cette interaction d'origine électrostatique a été introduite par Heisenberg en 1929 dans le cadre de la mécanique quantique. Elle est intense mais n'agit qu'entre proches voisins car elle décroît rapidement avec la distance. Trois types d'ordres spontanés différents peuvent exister :

- Le ferromagnétisme, où les moments atomiques sont parallèles entre eux ;
- L'antiferromagnétisme, où les moments sont antiparallèles, avec compensation des moments ;
- Le ferrimagnétisme, où les moments sont antiparallèles, sans compensation des moments.

Cet ordre existe en dessous d'une certaine température, appelée température de Curie ( $T_C$ ) pour les ferromagnétiques et température de Néel ( $T_N$ ) pour les antiferromagnétiques et

les ferrimagnétiques. Au-dessus de cette température, l'ordre spontané disparaît et le matériau devient paramagnétique.

### Énergie Zeeman

Cette énergie apparaît lors de l'application d'un champ magnétique extérieur  $\mu_0 \vec{H}$ . Elle constitue l'interaction de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué.

$$E_{Zeeman} = \int_V \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} dV \quad (\text{I.12})$$

### Énergie du champ démagnétisant ou énergie dipolaire

Comme son nom l'indique, l'énergie dipolaire est la résultante des interactions entre les dipôles que sont les atomes. Elle est beaucoup moins intense que l'interaction d'échange mais agit à plus longue portée. De manière générale, l'énergie d'interaction dipolaire s'écrit :

$$E_{dipolaire} = \int_V -\frac{1}{2} \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV \quad (\text{I.13})$$

La notion d'énergie dipolaire est inséparable de celle de champ démagnétisant  $\vec{H}_d$ . Ce champ démagnétisant est le champ créé par une distribution connue de l'aimantation à l'intérieur du matériau lui-même. Il est proportionnel à l'aimantation de sens opposé et tend à refermer le flux magnétique.

### Énergie d'anisotropie

On peut définir l'énergie d'anisotropie comme le terme d'énergie hors dipolaire qui dépend de l'orientation de l'aimantation. Cette énergie peut provenir de plusieurs contributions que nous allons détailler.

- L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, qui résulte de l'interaction entre les orbitales électroniques d'un atome avec la distribution de charge de leur environnement. Pour caractériser l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, on décompose l'aimantation du matériau suivant les axes principaux de son réseau cristallin. Elle reflète la structure du matériau et ses symétries. Son expression générale pour un matériau cubique est :

$$E_{anisotropie} = \int_V (K_1(\cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3 + \cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_3) + K_2 \cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3 + \dots) dV \quad (\text{I.14})$$

## I Introduction

Dans cette expression, les  $K_i$  sont les constantes d'anisotropie et les  $\alpha_i$  les angles que fait l'aimantation avec les axes cristallographiques. Dans le cas d'un matériau tétragonal où l'axe  $c$  joue un rôle particulier, l'énergie d'anisotropie s'écrit dans le système sphérique :

$$E_{anisotropie} = \int_V (K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos(4\phi) + \dots) dV \quad (\text{I.15})$$

Enfin, dans le cas de systèmes à plus basse symétrie (cas du Cobalt par exemple qui cristallise dans le système hexagonal compact), il existe un axe privilégié et le développement s'écrit alors :

$$E_{anisotropie} = \int_V (K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos \phi + \dots) dV \quad (\text{I.16})$$

où  $\theta$  représente l'angle entre la direction d'aimantation et l'axe principal.

Le terme prédominant étant le terme d'ordre 2, on réduit souvent cette expression à :

$$E_{anisotropie} = K_1 V \sin^2 \theta \quad (\text{I.17})$$

Soit un système où l'anisotropie est uniaxiale. Cette approximation est valide dans la plupart des cas mais nous verrons dans le chapitre III.3 - que l'interprétation des courbes d'aimantation nécessite parfois un développement à l'ordre 4.

- L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline de surface qui provient de la brisure de symétrie à l'interface, les atomes de surface possédant un environnement cristallographique différent de celui du cœur (par exemple via une approche multispins [58]). Elle peut s'exprimer comme :

$$E_{anisotropie} = K_S S \quad (\text{I.18})$$

où  $K_S$  et  $S$  sont respectivement la constante d'anisotropie de surface et la surface de la particule.

- L'énergie magnéto-élastique qui provient d'une déformation de la structure du cristal sous contraintes mécaniques. Dans nos échantillons, cette anisotropie est supposée négligeable. Les agrégats étant préformés en phase gazeuse, leur croissance se fait sans contraintes.

## **Bilan**

Pour optimiser la contribution des différentes énergies, en particulier l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie, un matériau magnétique se divise en domaines

magnétiques, appelés domaine de Weiss, et séparés par des parois, appelées parois de Bloch (Figure I-1).

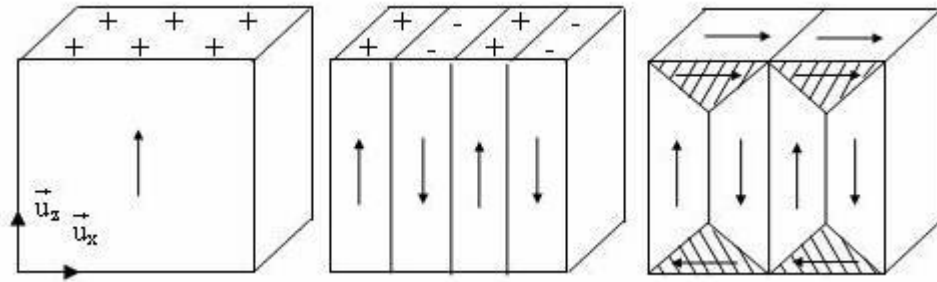


Figure I-1 : diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines.

Les moments magnétiques sont parallèles à l'intérieur de ces domaines et tendent à être antiparallèles entre eux afin de fermer les lignes de champs.

### I.3 - Modèle du macrospin et de Stoner Wohlfarth

#### a. La nanoparticule vue comme un macrospin

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux magnétiques sont découpés en plusieurs domaines magnétiques. Cependant, la création d'une paroi de Bloch coûte de l'énergie d'échange, et il existe donc un certain rayon limite en dessous duquel la configuration la plus favorable sera un unique domaine. Supposons une anisotropie uniaxiale caractérisée par une constante  $K_1$ , la première dimension utile est la largeur d'une paroi de domaine  $\delta_0 = \sqrt{A_E/K_1}$ . Cette longueur traduit la compétition entre l'anisotropie magnétique et les interactions d'échange. La deuxième grandeur est la longueur d'échange :  $l_{ech} = \sqrt{A_E/\mu_0 M_S^2}$ , qui définit la longueur où les interactions d'échange dominent l'effet du champ démagnétisant (*i.e.* les interactions dipolaires).

Pour des particules de forme sphérique, on définit deux rayons critiques grâce aux longueurs précédemment calculées :  $R_D = 36l_{ech}^2/\delta_0$  et  $R_{coh} = 5l_{ech}$ .  $R_D$  détermine le rayon limite en dessous duquel une particule sera monodomaine,  $R_{coh}$  représente le rayon en dessous duquel le renversement de la particule sera cohérent, ce qui signifie que tous les moments magnétiques portés par les atomes de la particule pivotent en même temps. Au vu de la taille des particules étudiées ici ( $R < 2,5$  nm), on a  $R < R_D$  et  $R < R_{coh}$  (*cf.* Tableau I-1). C'est-à-dire que l'ensemble des moments atomiques d'une particule est représenté par un seul moment magnétique appelé macrospin. Ce dernier vaut simplement  $m_{part} = m_{at}N_{at}$  où  $m_{at}$  est le

## I Introduction

moment d'un atome et  $N_{at}$  le nombre d'atomes dans la particule. Le retournement cohérent d'une particule monodomaine est décrit par le modèle de Stoner et Wohlfarth [59].

**Tableau I-1 : Paramètres micromagnétiques pour le cobalt et le fer à température ambiante [60].**

	$A_E$ ( $10^{-12}$ J.m <sup>-1</sup> )	$\delta_0$ (nm)	$l_{éch}$ (nm)	$M_s$ (kA.m <sup>-1</sup> )	$R_D$ (nm)	$R_{coh}$ (nm)
<b>Cobalt</b>	10.3	4.5	2.0	1350	34	10
<b>Fer</b>	8.3	12.7	1.5	1720	6	7.5

### **b. Modèle de Stoner et Wohlfarth**

C'est un modèle simple, très largement utilisé pour modéliser le retournement de l'aimantation de nanoparticules ferromagnétiques [59]. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- La température est supposée égale à 0 K ;
- La particule est un ellipsoïde de révolution ;
- Le grand axe de l'ellipsoïde coïncide avec une direction de facile aimantation ;
- Le moment de la particule vérifie l'approximation du macrospin ;
- L'anisotropie est uniaxiale, de nature volumique, de forme et/ou magnéto-cristalline. Elle induit une barrière d'énergie  $\Delta E$  qu'il faut franchir pour retourner le moment magnétique de la particule (voir Figure I-2). L'énergie d'anisotropie est dépendante de la géométrie de la particule, en particulier de son volume (il est possible d'ajouter un terme de surface). On note alors :  $\Delta E = K_{eff}V$ , où  $K_{eff}$  est une constante d'anisotropie effective supposée indépendante du volume  $V$ .

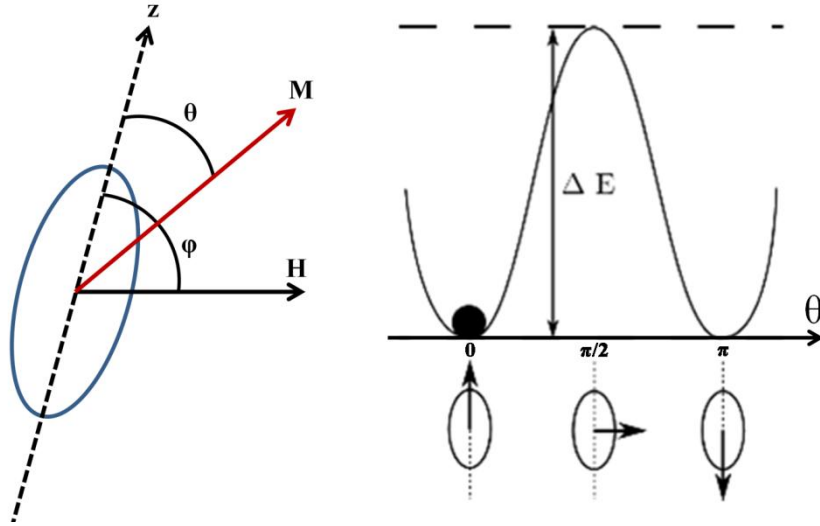


Figure I-2 : Représentation d'une particule dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (gauche). Description schématique de l'énergie de la particule sans champ magnétique appliqué en fonction de la direction d'aimantation (droite).

Lorsqu'un champ magnétique ( $\mu_0 H$ ) est appliqué, les deux termes d'énergie sont l'anisotropie magnétique et l'énergie Zeeman. La somme de ces deux termes constitue l'énergie magnétique de la nanoparticule ( $E$ ). En considérant le schéma de la Figure I-2, on obtient :

$$E = \Delta E \sin^2 \theta - \mu_0 H M_S V \cos(\varphi - \theta) \quad (\text{I.19})$$

Le moment se retourne lorsque la barrière d'énergie disparaît dans le cas particulier où  $\varphi = \pi$ . La position correspondant à  $\theta = 0$  correspondant à un minimum local d'énergie passe de métastable à instable. Le retournement se produit pour :

$$H = H_a = \frac{2K_{eff}}{\mu_0 M_S} \quad (\text{I.20})$$

où  $H_a$  est appelé champ d'anisotropie de la particule.

L'évolution de la composante normalisée de l'aimantation dans la direction du champ ( $M_H = \vec{M} \cdot \vec{H} / \|\vec{M}_S\| \|\vec{H}\|$ ) de la particule en fonction du champ appliqué est représenté sur la Figure I-3.

## I Introduction

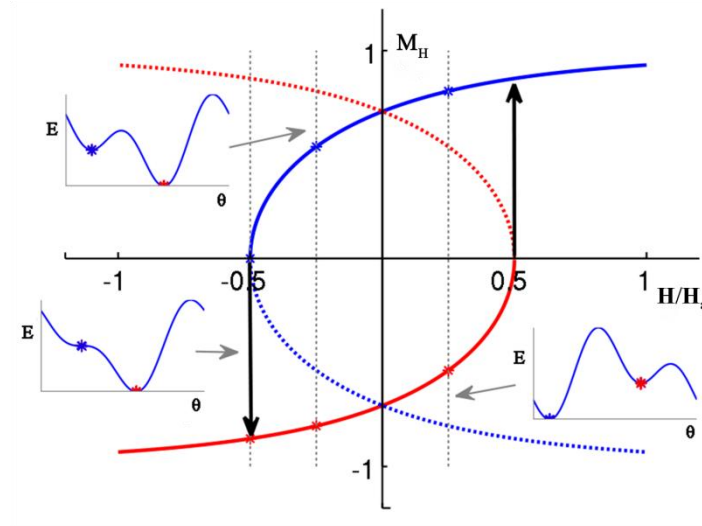


Figure I-3 : Exemple de solution dans le modèle de Stoner-Wohlfarth pour les deux positions de facile aimantation. En trait continu, les positions de minimum d'énergie ; en pointillé, les minimums d'énergie locaux. Les profils d'énergie pour trois champs magnétiques appliqués différents sont représentés en insert.

L'équation (I.19) permet de déterminer numériquement le cycle d'hystérésis décrit par la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué. Des cycles d'hystérésis ont été représentés sur la Figure I-4 pour différentes directions  $\varphi$  d'application du champ.

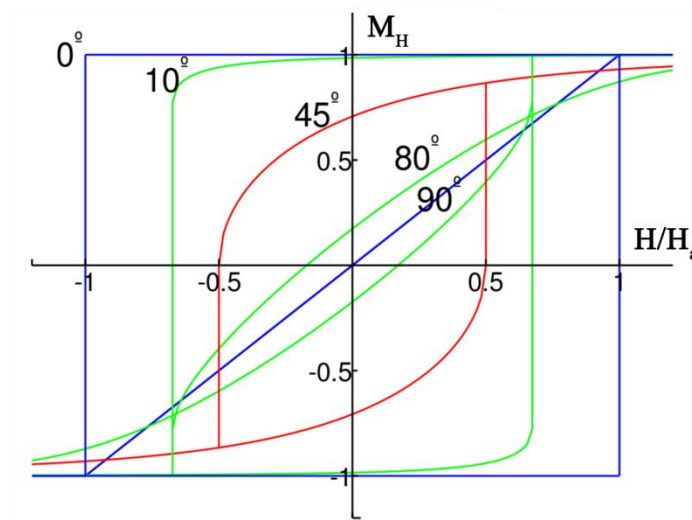


Figure I-4 : Cycles d'hystérésis de la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué (modèle de Stoner et Wohlfarth) pour différents angles (de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ ) entre l'axe de facile aimantation et le champ appliqué.

Pour retourner l'aimantation, on applique un champ extérieur  $H$  faisant un angle  $\varphi$  avec l'axe de facile aimantation ( $90^\circ < \varphi < 180^\circ$ ). La valeur de  $H$  qui vérifie :

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} = 0 \quad (\text{I.21})$$

est défini comme le champ de retournement  $H_{sw}$  (pour switching field en anglais)

$$H_{sw}(\varphi) = H_a \left( \sin^{\frac{2}{3}}(\varphi) + \cos^{\frac{2}{3}}(\varphi) \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{I.22})$$

On note que l'équation (I.22) ne dépend pas du volume de la particule. Les champs d'anisotropie et de retournement sont donc identiques quelle que soit la taille de la particule. La courbe obtenue représentée en coordonnées polaires est une astroïde (cf. Figure I-5) [59]. Elle représente le champ de retournement de l'aimantation de la particule dans l'espace des champs magnétiques. Les deux axes caractéristiques de l'astroïde correspondent aux axes de facile et difficile aimantation. Pour tous les champs situés à l'intérieur de l'astroïde, l'aimantation a deux orientations possibles (stable ou métastable), tandis qu'à l'extérieur de l'astroïde, il n'en existe qu'une seule.

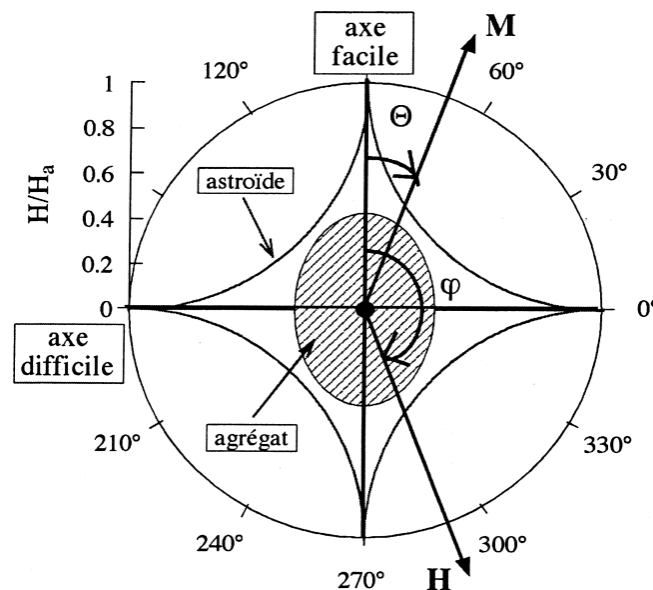


Figure I-5 : Schéma de l'astroïde de Stoner et Wohlfarth en deux dimensions.

#### I.4 - Le superparamagnétisme

Un des phénomènes les plus intéressants du magnétisme des petites particules est le superparamagnétisme. Si on suppose toujours la nanoparticule d'anisotropie magnétique uniaxiale et le champ appliqué nul, la barrière d'énergie  $\Delta E$ , représentée Figure I-2 (droite), peut être franchie grâce à l'agitation thermique ( $k_B T$ ). Le retournement étant activé



## I Introduction

thermiquement, le temps de retournement  $\tau$  et la fréquence de retournement  $\nu$  entre les deux directions de facile aimantation peuvent être décrits par une loi de type Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{I.23})$$

où  $\tau_0$  représente le temps de retournement pour une barrière nulle.  $\tau_0$  peut être déterminée par plusieurs modèles [61–63]. Néanmoins sa variation avec la température est expérimentalement négligée devant le terme exponentiel. Sa valeur vaut typiquement  $10^{-9}$ - $10^{11}$  s. Si l'on prend maintenant en compte le temps de mesure expérimental de l'aimantation, noté  $\tau_{mes}$ , on peut montrer pour une particule qu'il existe deux régimes :

- Pour  $\tau_{mes} \gg \tau$ , l'aimantation moyenne de la particule mesurée sera nulle car elle change de sens en permanence pendant la mesure. On parle alors de superparamagnétisme : cet état correspond à une apparence paramagnétique de la particule malgré le fait que tous les moments atomiques sont ferromagnétiquement couplés ;
- Pour  $\tau_{mes} \ll \tau$ , l'aimantation mesurée a une valeur non nulle, la particule est « bloquée ».

On voit aisément que la transition (progressive) entre ces deux régimes se fait pour  $\tau \approx \tau_{mes}$ . Or  $\tau$  dépend fortement de  $T$  si bien qu'on définit pour une taille donnée une température de transition entre ces deux états, dite température de blocage  $T_B$ , pour laquelle  $\tau(T_B) = \tau_{mes}$ , soit :

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0}\right)} = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln\left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0}\right)} \quad (\text{I.24})$$

La température de blocage  $T_B$  dépend de la taille de la nanoparticule, de l'anisotropie et du temps de mesure.  $\tau_{mes}$  est de l'ordre de  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  s pour la spectroscopie Mössbauer, de  $10^{-5}$ -1 s dans un magnétomètre SQUID AC et de  $\sim 10$ -100 s dans un magnétomètre SQUID DC. Lors des mesures par SQUID DC, il est usuel d'utiliser  $\tau_{mes} = 100$  s et  $\tau_0 = 10^{-9}$  s pour calculer l'énergie d'anisotropie [64], l'équation (I.24) devient alors :

$$K_{eff} V = 25 k_B T_B \quad (\text{I.25})$$

Cependant cette approximation a plusieurs limitations. Dès lors qu'on travaille avec une assemblée de particules présentant une distribution de taille, comme c'est le cas ici, il devient incorrect de parler de température de blocage. Pour une température donnée, on peut cependant exprimer l'équation précédente en terme de diamètre de blocage en-dessous duquel les particules sont superparamagnétiques et au-dessus duquel elles sont bloquées. En réalité, la transition entre les deux régimes (superparamagnétique-bloqué) intervient de manière

progressive quand on fait varier la température. Cette transition peut justement être mise à profit pour caractériser plus précisément l'anisotropie des nanoparticules (voir Chapitre III.II).

### I.5 - Assemblée de particules

Les échantillons étudiés sont constitués de nanoparticules diluées dans différentes matrices (*cf.* Chapitre IV.II) à différentes concentrations (*cf.* Chapitre IV.III). Pour interpréter les courbes magnétiques, nous admettrons certaines hypothèses :

- Le moment magnétique d'une particule est un macrospin ;
- L'anisotropie des agrégats est uniaxiale (ou biaxiale *cf.* Chapitre III.III) avec une orientation aléatoire des axes de facile aimantation d'une particule à l'autre,
- $M_S$  et  $\Delta E$  sont indépendants de la température ;
- L'aimantation d'un agrégat est indépendante de sa taille.

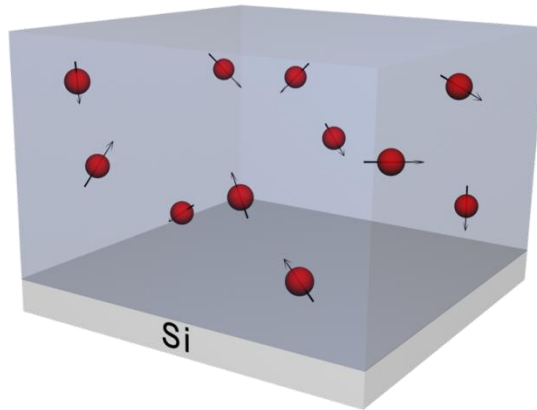


Figure I-6 : Représentation 3D d'un échantillon de type co-dépôt.

Les mesures que nous allons présenter ont été réalisées sur des assemblées de particules noyées en matrice (*cf.* Figure I-6), il faut donc s'interroger sur les possibles interactions entre elles. Trois types d'interactions peuvent intervenir entre les agrégats présents dans la matrice, nous allons les lister brièvement avant de revenir dessus plus en détail dans le chapitre interactions :

- L'interaction dipolaire, indépendante du type de matrice dans notre cas. C'est une interaction à longue distance car elle décroît comme  $1/d^3$ ,  $d$  étant la distance entre particules ;
- L'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). Elle n'intervient que dans les matrices métalliques. Elle est à l'origine d'un couplage parallèle ou

## I Introduction

antiparallèle entre couches ferromagnétiques [65]. Elle agit à courte distance puisqu'elle disparaît au-delà de 5 nm [66] ;

- L'interaction de superéchange. Elle apparaît dans les matrices isolantes (type oxyde). Son influence est à très courte portée (quelques distances interatomiques).

## II. Courbes de susceptibilités magnétiques

### II.1 - Introduction

L'acquisition de courbes de susceptibilité suivant le protocole ZFC-FC (détaillé dans le paragraphe II.2 - ), est un outil usuel pour déterminer les propriétés magnétiques d'une assemblée de nanoparticules. Ces mesures sont communément utilisées car elles offrent des informations importantes sur l'énergie d'anisotropie magnétique (EAM) des nanoparticules. L'EAM est une caractéristique clé car elle correspond à la barrière d'énergie qui régit le retournement de l'aimantation d'une direction de facile aimantation à l'autre : elle contrôle la stabilité de l'aimantation du nanoaimant (qui est un paramètre important en vue d'applications notamment dans le domaine du stockage magnétique).

De nombreux travaux théoriques ont été effectués afin d'interpréter les courbes ZFC-FC [67–73]. Sera exposé ici en particulier un modèle semi analytique [64], [74] pour toute la gamme de température de la FC et de la ZFC. En effet, souvent ces courbes restent sous-exploitées à la seule valeur de  $T_{max}$  ou à un simple fit de la ZFC avec un modèle à deux états [75–79] (transition abrupte de l'état bloqué à l'état superparamagnétique à la température de blocage  $T_B$ ).

Par la suite, nous allons considérer des particules avec le même moment magnétique  $m$  et la même EAM :  $\Delta E$ . Nous introduirons comme dans le cas réel une distribution de taille donc d'EAM. Les particules sont considérées comme des macrospins. Nous supposons aussi qu'il n'existe pas d'interactions magnétiques entre particules. Le système sera composé de macrospins avec leurs axes de facile aimantation aléatoirement répartis dans l'espace, le champ appliqué est suffisamment faible afin de rester dans la réponse linéaire du moment avec le champ.

### II.2 - Protocole ZFC/FC

Des mesures  $m(T)$  suivant le protocole ZFC-FC (Zero Field Cooled-Field Cooled) ont été réalisées afin de déterminer l'anisotropie magnétique des agrégats. Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi jusqu'à basse température (2 K). Les particules sont alors dans l'état bloqué avec leur aimantation distribuée aléatoirement et de manière homogène dans toutes les directions de l'espace. Comme aucun champ n'est appliqué, l'aimantation moyenne de l'échantillon est nulle. Un faible champ  $H$  est ensuite appliqué (nous verrons l'influence du champ appliqué au paragraphe II.7 - ) pour rester dans l'hypothèse d'un régime

## II Courbes de susceptibilités magnétiques

de réponse linéaire où la susceptibilité magnétique ne dépend pas de  $H$ . On mesure ensuite le moment magnétique de l'échantillon en fonction de la température (cf. Figure II-1). L'énergie thermique va permettre le franchissement de la barrière d'EAM. Un nombre croissant de particules passent de l'état bloqué à l'état superparamagnétique avec une réponse en  $1/T$ .

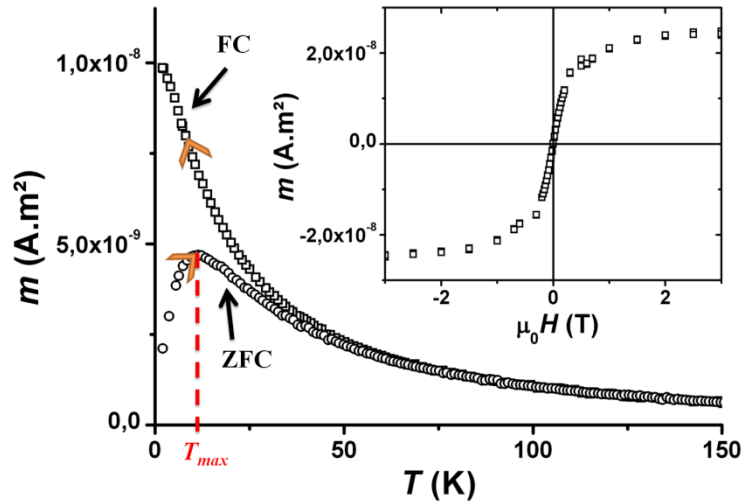


Figure II-1 : Exemple de courbe ZFC-FC pour un échantillon de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de Cu. L'encart représente la courbe d'aimantation à haute température (300 K). Au premier abord, on peut observer  $T_{max}$  qui est une signature de l'anisotropie magnétique. Ce pic présente schématiquement la transition de l'état bloqué vers l'état superparamagnétique.

La procédure FC consiste à descendre en température en laissant le champ appliqué. À haute température toutes les particules sont superparamagnétiques, les deux courbes (ZFC - FC) sont donc superposées sur une courbe évoluant en  $1/T$ . Une fois que la température est assez basse, les particules sont à nouveau dans l'état bloqué et la courbe est à nouveau constante (pour un échantillon sans distribution d'EAM).

### II.3 - Théorie dans le cas d'une énergie d'anisotropie magnétique unique

On peut montrer que le moment magnétique d'une assemblée  $m$  vérifie l'équation différentielle suivante [74] :

$$\frac{1}{v} \frac{dm}{dt} + m = \frac{\mu_0 m_S^2 H}{3k_B T} \quad (\text{II.1})$$

où  $v$  représente la fréquence de retournement du macrospin (cf. Chapitre III.I.3 - b) et dépend fortement de la température :

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{II.2})$$

$\Delta E = K_{eff} V$  est l'énergie d'anisotropie magnétique de la particule (hauteur de la barrière d'énergie à champ nul), supposée uniaxiale. On néglige la variation de  $\nu_0$  avec la température.

Une solution de l'équation différentielle permettant de décrire le passage progressif du régime bloqué au régime superparamagnétique a été proposée [74] :

$$m_{ZFC} = m_b \exp(-\nu \delta t) + m_{eq} (1 - \exp(-\nu \delta t)) \quad (\text{II.3})$$

$$m_b = \frac{\mu_0 m_S^2 H}{3 \Delta E} \text{ dans le régime bloqué à basse température} \quad (\text{II.4})$$

$$m_{eq} = \frac{\mu_0 m_S^2 H}{3 k_B T} \text{ dans le régime superparamagnétique à haute température}$$

où  $\nu$  est défini dans l'équation II.2 et  $\delta t$  défini par [80]:

$$\delta t = \frac{k_B T^2}{\nu_t \Delta E} \quad (\text{II.5})$$

est un temps de mesure effectif (ou temps d'attente) qui est relié à la vitesse de variation de température  $\nu_t$  rencontrée dans les mesures expérimentales. L'expression II.3 rend clairement compte du passage progressif du régime bloqué au régime superparamagnétique.

Un second modèle, dit à deux états, correspond à considérer les deux cas extrêmes : les particules sont complètement bloquées (moment magnétique constant en fonction de  $T$ ), ou complètement superparamagnétiques (moment magnétique variant en  $1/T$ ). Ce phénomène est bien compris à ses deux limites mais qu'en est-il au niveau de la transition entre les deux états ? Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, celle-ci s'effectue autour de  $T_B$  définie par :

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0}\right)} = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln\left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0}\right)} \quad (\text{II.6})$$

Ce modèle occulte complètement le détail du comportement du moment magnétique au voisinage de la transition (c'est-à-dire autour de  $T_B$ ). Il est donc peu réaliste puisqu'on sait qu'en réalité le passage du régime bloqué au régime superparamagnétique est progressif. Cependant, il a l'avantage d'être très simple. Il permet de simuler facilement le comportement d'une assemblée d'agrégats avec une distribution d'énergie d'anisotropie et capture tout de même l'essentiel de la variation.

## II Courbes de susceptibilités magnétiques

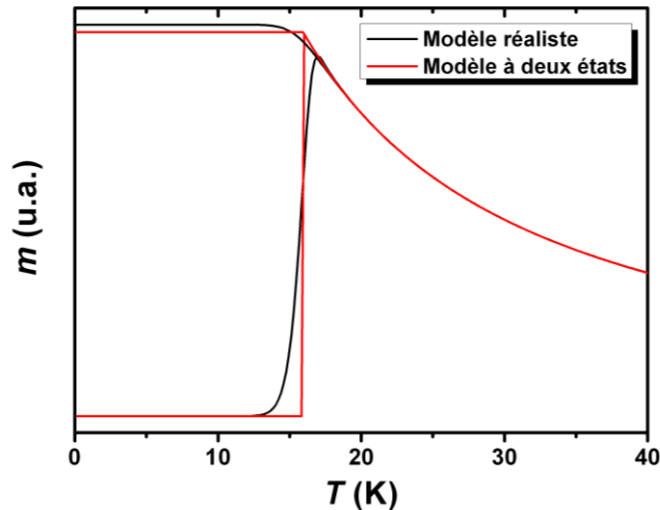


Figure II-2 : Comparaison entre les courbes ZFC/FC obtenues avec le modèle progressif et à deux états.

Comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, le modèle à deux états montre des limitations dans le cas d'une EAM unique. La transition abrupte ne permet pas de rendre compte de la transition entre les deux états, de plus le point final de la FC (pris comme  $M_{eq}(T_B)$ ) à basse température est sous-estimé. A l'inverse, sans coûts supplémentaires de calcul, le modèle progressif lisse la courbe du fait de la prise en compte de la transition entre les deux régimes.

### II.4 - Simulations et analyses des courbes ZFC-FC dans le cas d'une distribution d'énergie d'anisotropie magnétique

#### a. Expressions analytiques pour les courbes ZFC-FC

Dans cette section, nous nous intéressons au cas réaliste où l'on mesure la susceptibilité magnétique d'un échantillon constitué d'une assemblée de particules avec une distribution en taille. Dans le cadre de l'hypothèse la plus couramment acceptée, on considère que toutes les particules possèdent la même constante d'anisotropie effective  $K_{eff}$ . Ainsi, la distribution d'énergie d'anisotropie magnétique  $\Delta E$  provient directement de la distribution de taille  $\rho(V)$ . En toute rigueur, la température de blocage n'est définie que dans le cas d'une EAM donnée. Lorsqu'on considère une assemblée de particules avec une distribution d'EAM, la courbe ZFC présente un pic de susceptibilité à une certaine température  $T_{max}$ . Il n'est pas correct de parler de la « température de blocage » de l'échantillon, encore moins d'assimiler  $T_B$  à  $T_{max}$ . Dans le cas général, il est difficile de savoir comment les contributions de chacune

des tailles de particule vont s'ajouter pour former finalement un pic de susceptibilité. La courbe ZFC résultante est fortement dépendante du détail de la distribution de taille au sein de l'assemblée.

Pour pouvoir effectuer des ajustements, afin de déterminer la valeur de certains paramètres physiques (en particulier, la constante d'anisotropie  $K_{eff}$ ), il faut pouvoir simuler de nombreuses courbes théoriques en un temps assez court. C'est-à-dire utiliser des expressions analytiques simples. À partir du modèle progressif, on obtient les équations suivantes pour le moment magnétique total [64], [74]:

$$m_{ZFC}(T) = N_{tot} \int_0^{\infty} [m_b \exp(-v\delta t) + m_{eq}(1 - \exp(-v\delta t))] \rho(V) dV \quad (\text{II.7})$$

ou :

$$m_{ZFC}(T) = N_{tot} \int_0^{\infty} M_b V \left[ \exp(-v\delta t) + \frac{K_{eff} V}{k_B T} (1 - \exp(-v\delta t)) \right] \rho(V) dV \quad (\text{II.8})$$

avec  $M_b V = m_b$  et  $N_{tot}$  le nombre d'agrégats.

La FC peut, elle aussi, être décrite à partir de cette équation en la considérant comme une « ZFC » (ce qui est vérifié expérimentalement, Figure II-3) avec une condition initiale quand  $T$  tend vers 0 définie par :  $M'_b = m_{FC}(T \rightarrow 0)/(N_T V)$ . L'équation correspondante s'écrit alors :

$$m_{FC}(T) = N_{tot} \int_0^{\infty} \left[ M'_b V \exp(-v\delta t) + \frac{\mu_0 m_S^2 H}{3k_B T} (1 - \exp(-v\delta t)) \right] \rho(V) dV \quad (\text{II.9})$$

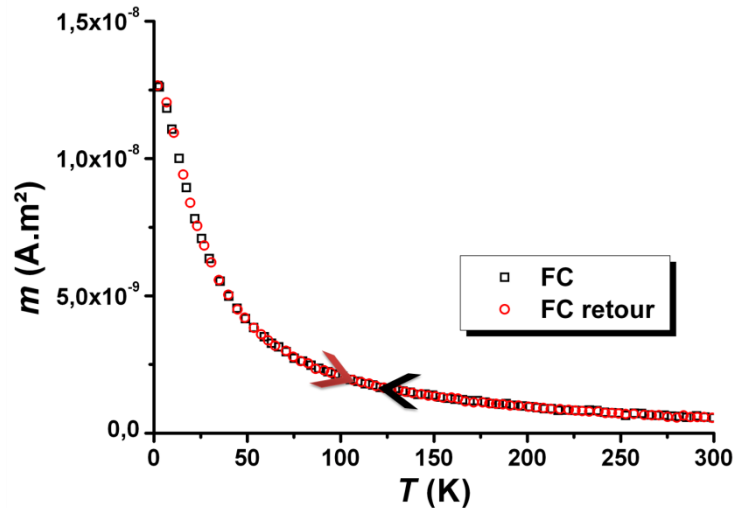


Figure II-3 : Comparaison d'une courbe FC (300 K → 2 K) et d'une « FC retour » (2 K → 300 K) pour un échantillon constitué d'une assemblée de nanoparticules de cobalt dans une matrice d'or.



### b. Comparaison au modèle à deux états

Pour une seule taille, le modèle à deux états ne rend pas compte du passage progressif de l'état bloqué à l'état superparamagnétique. Dans le cas d'une distribution de taille, l'élargissement dû à la distribution d'EAM est prépondérant par rapport à la largeur naturelle de la transition. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure II-4, à discrétisation égale, le modèle à deux états montre des limitations. Sa transition abrupte se traduit par une courbe en dent de scie contrairement au modèle progressif. De plus, comme dans le cas d'une EAM unique, le point final de la FC à basse température est sous-estimé. Ces limitations doivent être prises en compte, et utiliser le modèle progressif est donc toujours préférable.

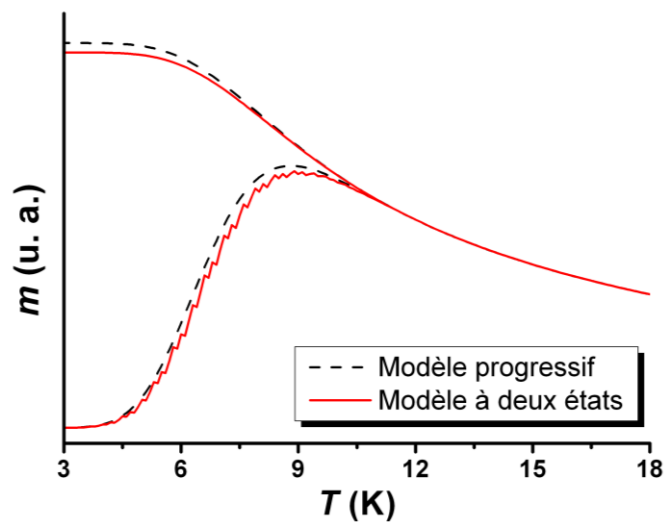


Figure II-4 : Comparaison entre le modèle progressif et à deux états sur les courbes ZFC-FC. Les calculs sont effectués dans le cas d'une distribution de taille gaussienne centrée sur 3,5 nm avec une dispersion de 0,24 nm. La constante d'anisotropie est fixée à  $100 \text{ kJ.m}^{-3}$  et le pas de discrétisation à 0,03 nm.

### II.5 - Méthode du triple ajustement

Comme nous avons vu dans les paragraphes précédents, l'ajustement entier des courbes ZFC-FC permet de déterminer plus précisément l'EAM ( $\Delta E = K_{eff}V$ ). Cependant il est difficile de dissocier la contribution du volume de celle de la constante d'anisotropie magnétique. Afin de palier cela, il est souvent usuel de déterminer la distribution de taille séparément, soit en effectuant un histogramme de taille à partir d'images prises en microscopie électronique à transmission (MET), soit par ajustement des courbes d'aimantation dans le régime superparamagnétique par une combinaison d'une fonction de Langevin et d'une distribution de taille [81–83]. Dans le premier cas, l'analyse MET est

longue car elle doit se faire sur un nombre pertinent de particules (>300), de plus la distribution de taille physique ne correspond pas forcément à la distribution de taille magnétique (cf. Chapitre IV.I.2 - ). Dans le second cas, les  $m(H)$  à haute température s'ajustent comme pour un matériau paramagnétique par une fonction de Langevin, on peut écrire :

$$m(H, T) = N_{tot} \int_0^{\infty} M_S V \left[ \coth(x) - \frac{1}{x} \right] \rho(V) dV \quad (\text{II.10})$$

avec  $x = \frac{\mu_0 H M_S V}{k_B T}$

Cette technique a été vérifiée sur un échantillon de nanoparticules de cobalt diluées à 1% dans une matrice d'or. Il apparait que cette technique n'est pas assez discriminante. En effet, plusieurs distributions de taille permettent de reproduire la courbe (voir Figure II-5).

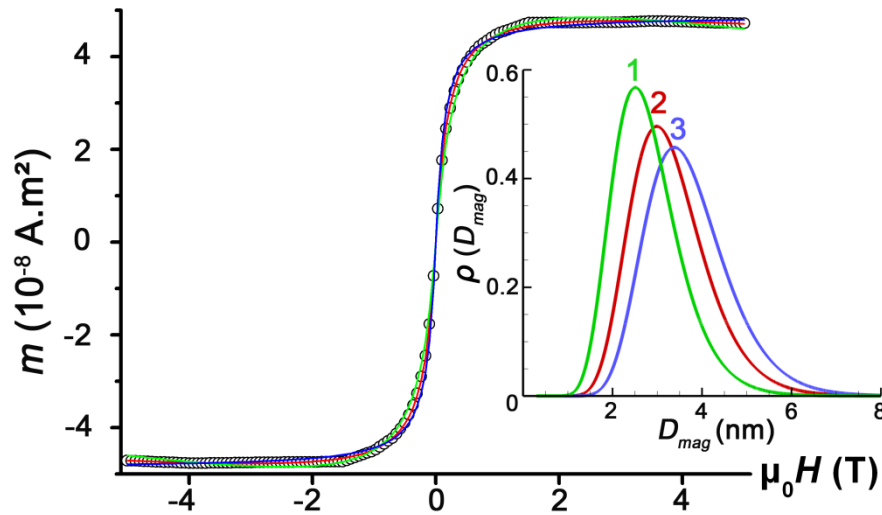


Figure II-5 : Cycle d'aimantation à 300 K pour des particules de cobalt dans une matrice d'or. La courbe peut être ajustée avec les trois distributions de tailles montrées en insert.

Par contre, en utilisant les équations (II.8, II.9 et II.10), il est possible de reproduire simultanément et entièrement les trois courbes ZFC, FC et  $m(H)$  à haute température [84]. Ce triple ajustement permet de déterminer plus précisément les paramètres communs aux trois équations : le nombre de particules, le diamètre médian, la dispersion de diamètre et la constante d'anisotropie magnétique effective. Comme il apparait sur la Figure II-6, seule une distribution de taille permet à la fois de reproduire les courbes ZFC-FC et  $m(H)$  à toute température. Le triple ajustement réduit donc la gamme de solution des différents paramètres et donc l'incertitude sur leurs valeurs. De plus, la distribution de taille obtenue lors de

## II Courbes de susceptibilités magnétiques

l'ajustement correspond parfaitement à l'historgramme de taille obtenue en TEM dans le cas de particules encapsulées dans une matrice d'or.

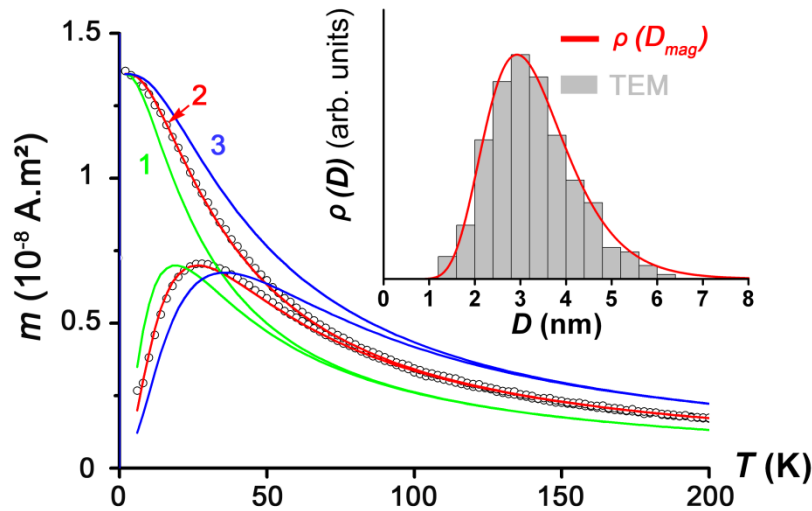


Figure II-6 : Courbes ZFC-FC pour l'échantillon Co : Au. La courbe rouge correspond au triple ajustement. Les autres courbes correspondent à des ajustements basés sur les distributions de tailles de la Figure II-5. L'insert montre les distributions de taille déduites du triple ajustement et du MET.

D'autres exemples de l'applicabilité du triple ajustement à différents systèmes sont présentés dans les annexes E et F.

### II.6 - Susceptibilité alternative

#### a. Description théorique

Les courbes de susceptibilités ZFC peuvent aussi être mesurées dans le mode alternatif (AC). Dans ce cas, après avoir refroidi l'échantillon, un faible champ magnétique alternatif (quelques Oersted) de pulsation  $\omega$  est appliqué. Le moment magnétique oscillant à la même pulsation  $\omega$  est alors mesuré en fonction de la température. La réponse magnétique de l'échantillon est composée d'une partie en phase et d'une partie en quadrature de phase avec le champ magnétique appliqué. Ceci se traduit par une amplitude complexe du moment induit qui peut être écrit comme :  $m = m' - im''$ . Les expressions théoriques des parties réelles et imaginaires s'écrivent pour un seul volume  $V$  [85–88] :

$$\begin{aligned}
 m' &= m_b + \frac{m_{eq} - m_b}{1 + \omega^2 \tau^2} \\
 m'' &= \omega \tau \frac{m_{eq} - m_b}{1 + \omega^2 \tau^2}
 \end{aligned}
 \tag{II.11}$$

avec  $m_b$  et  $m_{eq}$  définis dans l'équation (II.4) et  $\tau = 1/\nu$ . Comme dans les mesures DC, les courbes peuvent être ajustées avec une intégration numérique afin de prendre en compte la distribution de taille. De même, les pics de susceptibilité de  $\chi'$  ou  $\chi''$  ne doivent pas être confondus avec la température de blocage,  $T_{max}$  dépendant fortement de la distribution de taille.

Ce type de mesures est particulièrement intéressant pour deux raisons. Tout d'abord, la partie imaginaire du signal, n'étant pas sensible aux signaux magnétiques parasites (comme le diamagnétisme du substrat), provient uniquement du signal des particules et est donc facilement exploitable. Deuxièmement, en jouant sur la pulsation  $\omega$  du champ appliqué, une large gamme de temps est accessible, qui peut être utilisée pour donner une estimation du temps de relaxation  $\tau_0$ . En effet, une valeur non-physique peut être attribuée à la présence d'interactions dans l'échantillon [89–91]. Il est aussi possible d'obtenir une EAM à partir de l'évolution de  $T_{max}$  en fonction de  $\omega$ . Dans ce cas, il faut faire l'approximation  $T_{max} \sim T_B$  et l'équation (II.2) devient :

$$\ln \frac{1}{\nu} = \ln \tau_0 + \frac{K_{eff} V}{k_B T_{max}}
 \tag{II.12}$$

Cela signifie que  $-\ln \nu$  en fonction de  $1/T_{max}$  est une fonction affine dont la pente est reliée à l'EAM tandis que l'ordonnée à l'origine vaut  $\ln \tau_0$ .

### **b. Analyse expérimentale**

Une étude a été menée sur des échantillons préparés par voie chimique par le biais d'une collaboration avec M. Pauly et S. Beguin-Colin de l'IPCMS à Strasbourg. En effet, la voie chimique a l'avantage de produire de plus grandes quantités de matière ce qui facilite grandement les mesures de susceptibilités AC effectuées à faible champ, en particulier pour la partie imaginaire inexploitable dans les échantillons préparés par LECBD. L'échantillon étudié est constitué de nanoparticules sphériques d'oxyde de fer  $Fe_{3-x}O_4$  de diamètre  $\sim 5$  nm synthétisées par décomposition thermique de stéarate de fer en présence d'acide oléique dans un solvant à haut point d'ébullition [92–94]. Les variations des parties réelles et imaginaires de la susceptibilité sont montrées sur la Figure II-7. Comme attendu sur un système de particules superparamagnétiques, la transition entre le régime bloqué et superparamagnétique

## II Courbes de susceptibilités magnétiques

est observée. Le pic de température  $T_{max}$  augmente typiquement avec la fréquence du champ appliqué.

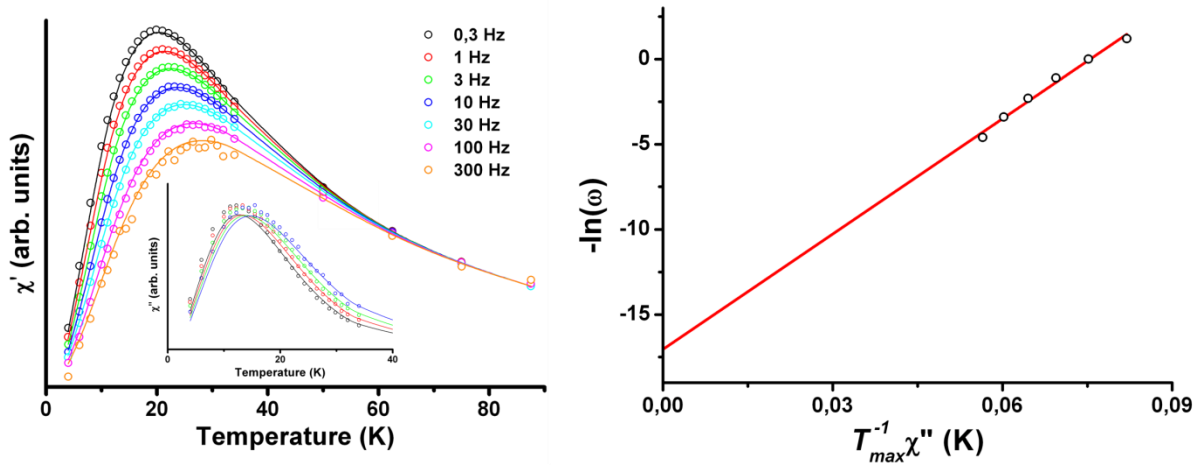


Figure II-7 : Parties réelles et imaginaires de l'aimantation en fonction de la température à différentes fréquences sous un champ de 3,5 mT pour des particules d'oxyde de fer préparées par voie chimique. Les lignes correspondent aux ajustements effectués avec les équations (II.11) et la distribution de taille issue du triple ajustement (DC) (gauche). Variation expérimentale de la fréquence de relaxation et ajustement avec la loi de Néel (éq. II.12). (droite).

Il est possible d'ajuster numériquement ces courbes à l'aide des équations (II.11) et la distribution de taille déduite du triple ajustement (Figure II-8). En effet, comme dans le cas DC, la ZFC seule ne suffit pas à différencier volume et constante d'anisotropie. Il est nécessaire d'obtenir la distribution de taille par une méthode alternative (ici le triple ajustement).

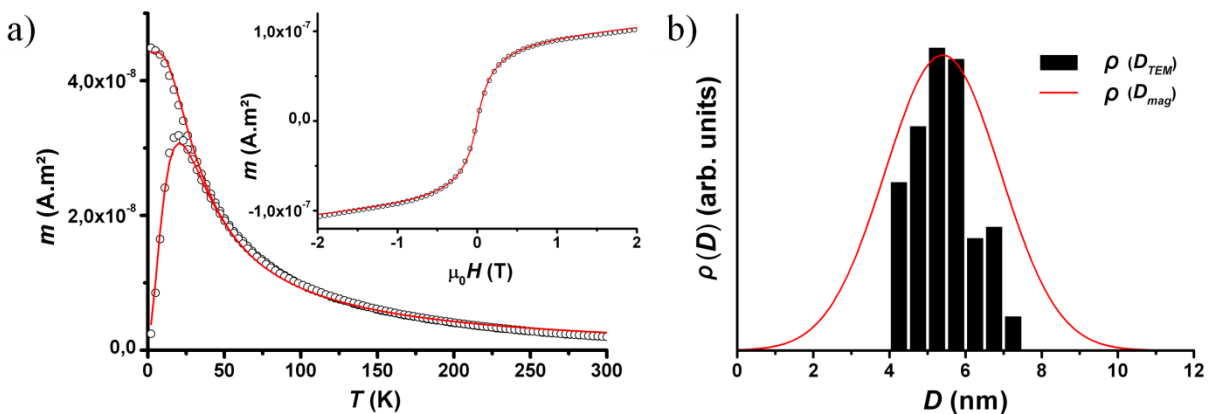


Figure II-8 : (a) Courbes ZFC-FC et cycles d'aimantation à 300 K de particules d'oxyde de fer. Les lignes correspondent au triple ajustement. (b) Distributions de tailles déduites du triple ajustement et des observations MET.

**Tableau II-1 : Paramètres déduits des ajustements DC (triple ajustement), AC et du modèle simple décrit dans l'équation (II.12) ( $T_{max}$ ).**

	$D_{m m}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_{eff}$ DC (kJ.m <sup>-3</sup> )	$K_{eff}$ AC (kJ.m <sup>-3</sup> )	$K_{eff}(T_{max})$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\tau_0$ AC (10 <sup>-10</sup> s)	$\tau_0$ ( $T_{max}$ ) (10 <sup>-10</sup> s)
<b>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub></b>	5,4 ± 0,3	0,28 ± 0,05	31 ± 4	25 ± 4	41	3,9	1,3

Les résultats des ajustements sont donnés dans le tableau ci-dessus. Dans ce cas, la distribution de taille suit une loi Gaussienne centrée sur 5,4 nm en bon accord avec l'analyse TEM (Figure II-8). Les courbes expérimentales sont bien reproduites par nos modèles et la valeur d'anisotropie déduite de l'ajustement AC est en excellent accord avec celle trouvée par le triple ajustement. De plus, la valeur de  $\tau_0$  obtenue est dans une gamme physique ce qui traduit un échantillon avec peu d'interactions, néanmoins  $\tau_0$  possède une grande incertitude du fait que les courbes ne dépendent que faiblement de ce paramètre. A l'opposé, la valeur de la constante d'anisotropie déduite par le modèle simple du graphe de  $-\ln \omega$  en fonction de  $1/T_{max}$  amène à une valeur supérieure à celles des ajustements entiers des courbes (cf. Figure II-7). En fait, cette analyse ne tient pas compte de la distribution de taille et du fait que  $T_{max}$  ne reflète pas la température de blocage moyenne et donc surestime la valeur de  $K_{eff}$ . L'analyse des courbes de susceptibilités AC doit donc se faire de manière très prudente. L'analyse entière des courbes est toujours préférable. Cependant, comme on le voit sur la Figure II-9, différentes distributions de tailles peuvent reproduire la partie réelle  $\chi'$  avec différents  $K_{eff}$ . Les courbes de susceptibilité AC ne sont pas aussi sensibles à  $K_{eff}$  que l'ensemble du triple fit. Notamment la séparation entre la FC et la ZFC qui est très sensible à la distribution d'EAM. Néanmoins, l'analyse doit se faire en complément d'une autre méthode (MET ou triple ajustement), ainsi le nombre de paramètres communs et le plus grand nombre de courbes ajustées réduisent les incertitudes sur les paramètres physiques des nanoparticules et permettent de vérifier que  $\tau_0$  est dans la gamme standard (10<sup>-9</sup>-10<sup>-11</sup> s).

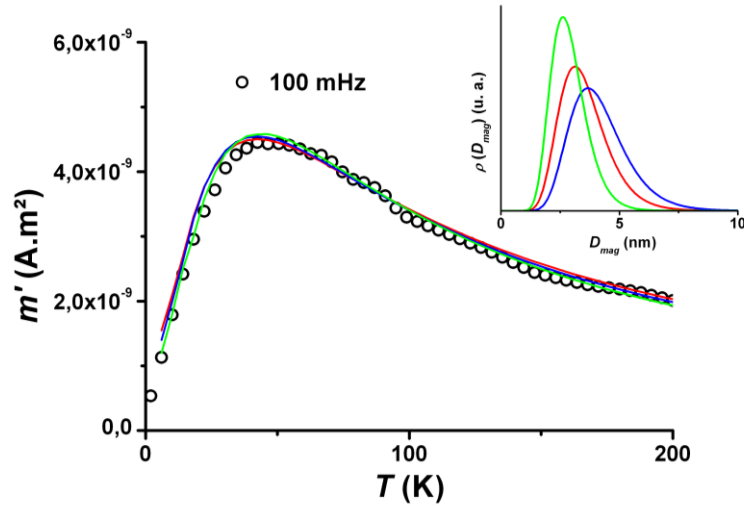


Figure II-9 : Exemple de courbe de susceptibilité alternative pouvant être ajustée avec trois distributions de taille différentes (insert).

## II.7 - Pour aller plus loin (champs appliqué et résiduel)

### a. Effets non-linéaires

Jusqu'à présent, nous avons considéré le champ magnétique appliqué suffisamment faible afin de rester dans la réponse linéaire de l'aimantation avec le champ appliqué. En pratique, afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour exploiter les courbes, le champ appliqué peut monter jusqu'à 5 ou 10 mT. Le champ peut modifier la forme des courbes en jouant sur la barrière d'énergie du macrospin  $\Delta E$ , le temps de relaxation  $\tau_0$  et la réponse à l'équilibre (superparamagnétique)  $m_{eq}$ . Les deux premiers effets ont déjà été étudiés [95–97] mais pas la réponse dans le régime à l'équilibre souvent considéré comme une fonction de Langevin.

L'indépendance statistique des particules sans interaction permet d'exprimer le moment à l'équilibre le long du champ appliqué comme [98], [99] :

$$\begin{aligned} m_{eq} &= \chi_1 H + \chi_3 H^3 + \dots \\ m_{eq}/m_S &= \varepsilon/3 + \alpha \varepsilon^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

avec  $\varepsilon = \mu_0 m_S H / (k_B T)$  et  $\alpha$  la susceptibilité réduite à l'ordre trois.  $\alpha$  dépend de  $\sigma = \Delta E / (k_B T)$  et donc varie avec la taille de la particule et la constante d'anisotropie. La forte déviation due à la susceptibilité d'ordre trois avec la fonction de Langevin est présentée sur la Figure II-10.

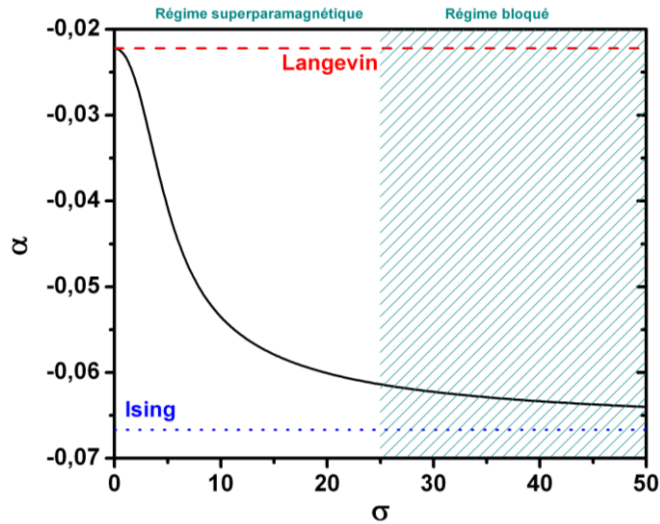


Figure II-10 : Dépendance de la susceptibilité à l'ordre trois en fonction de  $\sigma$ .

Le paramètre  $\alpha$  peut être ajusté avec une approximation de Taylor :

$$\text{Pour } \sigma \ll 1 : \alpha \sim -1/45 - (8/10125)\sigma^2 + \dots$$

$$\text{Pour } \sigma \gg 1 : \alpha \sim -1/15 + 2/(15\sigma) + \dots \quad (\text{II.14})$$

Pour  $\sigma \sim 1$ , une approximation linéaire est utilisée pour faire la jonction.

Les courbes ZFC/FC peuvent ainsi être simulées en tenant compte de l'ordre trois comme sur la Figure II-11. L'amplitude du champ affecte de façon significative les courbes notamment la limite à basse température de la FC, tandis que  $T_{max}$  reste quasiment inchangé.

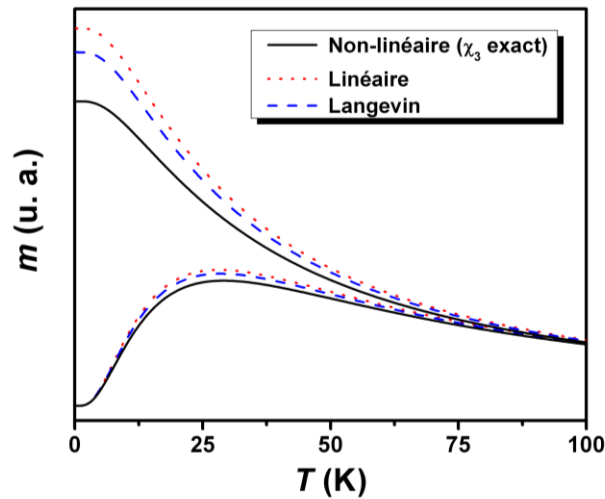


Figure II-11 : Simulation de courbes ZFC/FC pour différents modèle de  $m_{eq}$  (distribution de taille de type lognormal ( $D_m = 3.2$  nm, dispersion = 0.26),  $K_{eff} = 178$  kJ/m<sup>3</sup> avec un champ appliqué de 5 mT).



## II Courbes de susceptibilités magnétiques

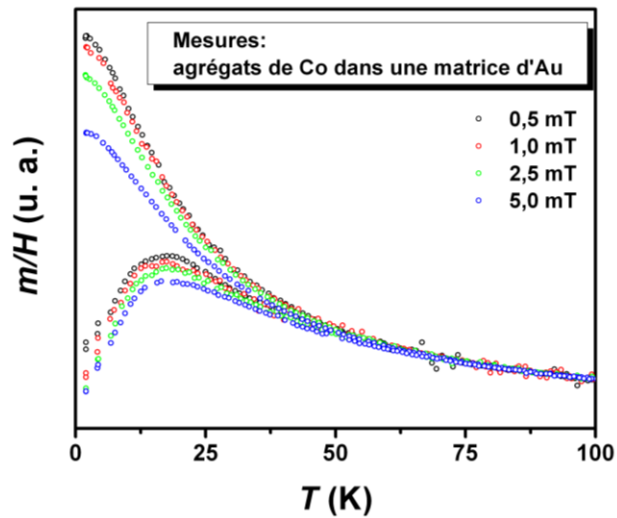


Figure II-12 : Mesures expérimentales de courbes ZFC/FC pour différentes valeurs de champ appliqué.

Expérimentalement, la diminution de l'amplitude du pic de la ZFC ainsi que l'aplatissement de la courbe FC à basse température sont observés (*cf.* Figure II-12). Ce comportement, identique aux simulations provient de la non-linéarité du régime à l'équilibre. Les différents points de départ de la ZFC peuvent provenir de l'existence d'un champ résiduel dans le SQUID avant la mesure qui joue un rôle d'autant plus important que le champ de mesure est faible. En principe, un échantillon doit subir un refroidissement sans champ magnétique appliqué pour pouvoir acquérir ensuite une courbe ZFC.

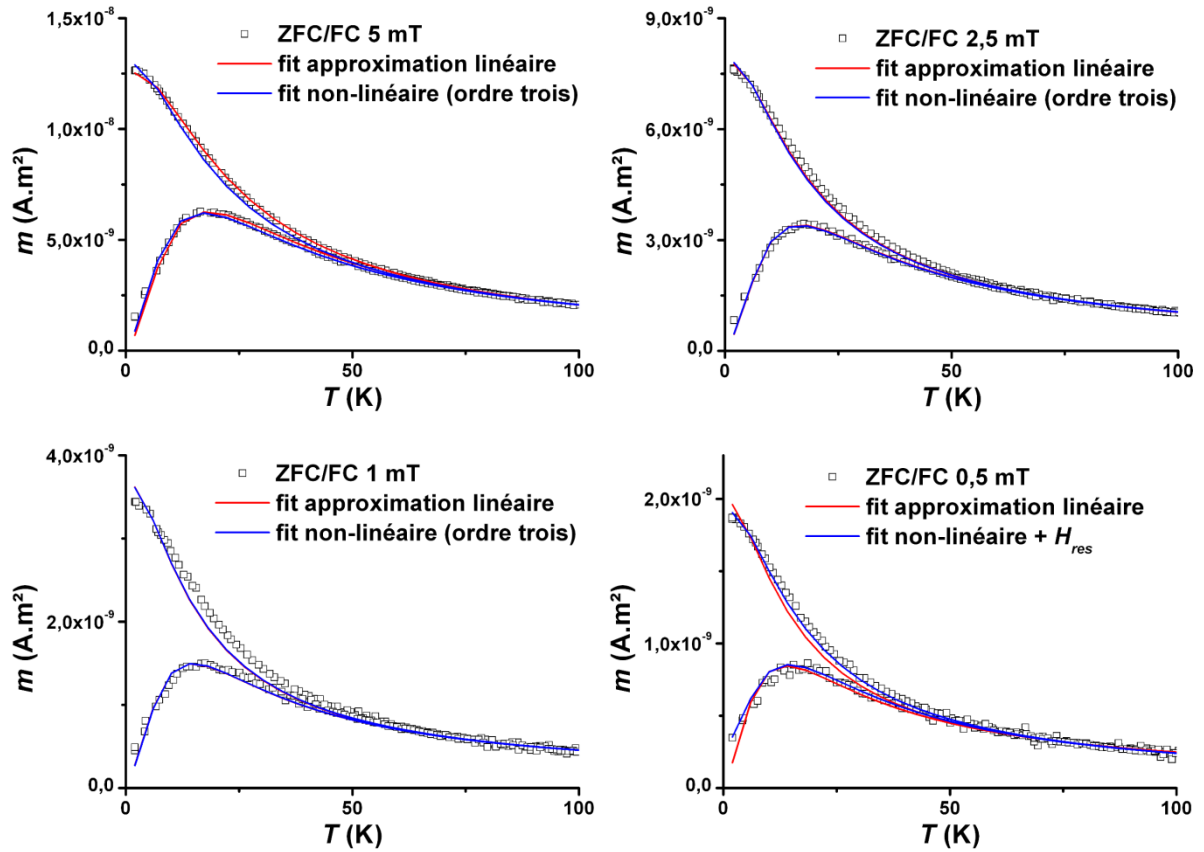


Figure II-13 : Mesures expérimentales de courbes ZFC/FC pour différents valeurs de champ appliqué et ajustements avec les modèles linéaire (rouge) et susceptibilité à l'ordre trois (bleu) (échantillon de nanoparticules de cobalt dans une matrice d'or).

Tableau II-2 : Paramètres des ajustements avec les modèles linéaire et susceptibilité à l'ordre trois (plus champ résiduel dans le cas à 0,5 mT) (distribution de taille lognormal).

Champ appliqué (mT)	Approximation linéaire			Approximation non linéaire		
	$D_{m m}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_{eff}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$D_{m m}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_{eff}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )
0,5	2,7	0,26	139/170	2,7	0,26	139/170
1	2,65	0,25	170	2,65	0,25	170
2,5	2,75	0,25	172	2,75	0,25	169
5	2,75	0,26	178	2,7	0,26	170

La Figure II-13 présente les données ZFC/FC pour un échantillon de nanoparticules de cobalt dans une matrice d'or (échantillon NT10-10) et les ajustements effectués à l'aide du triple fit classique (approximation linéaire) et avec prise en compte de la non-linéarité. Les

## II Courbes de susceptibilités magnétiques

résultats des ajustements sont donnés dans le Tableau II-2. Dans ce cas, la distribution de taille suit une loi log-normale. Celle-ci reste pratiquement inchangée en fonction du champ appliqué et du modèle utilisé. Sans regarder pour l'instant les résultats à 0,5 mT, une variation de la constante d'anisotropie est observée en fonction du champ appliqué dans le cas linéaire. Le modèle linéaire surestime la valeur de l'anisotropie effective quand le champ magnétique appliqué augmente. A l'inverse, les résultats obtenus avec le modèle non linéaire sont identiques quel que soit le champ appliqué. Utiliser le modèle non linéaire est donc préférable, il assure l'homogénéité des résultats.

Pour le cas à 0,5 mT, la valeur d'anisotropie diffère fortement des autres valeurs obtenues. Il faut tenir compte du champ résiduel expérimental dans le magnétomètre. En pratique, pour une mesure ZFC avec un champ appliqué de 0,5 mT, le champ résiduel lors du refroidissement doit être inférieur à 0,02 mT. Dans le cas où cette condition n'est pas respectée, il faut tenir compte de la modification du moment magnétique de départ par rapport à une courbe ZFC « idéale ». Cette modification peut être prise en compte simplement ; cela revient à décrire d'abord une courbe FC avec ce champ  $H_{res}$  qui servira de point de départ à la mesure ZFC. En tenant compte de ce facteur, un champ résiduel de 0,08 mT permet de retrouver une valeur de l'anisotropie en accord avec les autres mesures. De plus, l'ajout de ce champ résiduel dans les autres cas ne modifie ni l'allure des courbes ni les paramètres déduits. Appliquer un faible champ n'est donc pas préférable car il oblige à tenir compte d'un possible champ résiduel et donc insérer une variable supplémentaire.

Expérimentalement un compromis doit être trouvé entre un rapport signal sur bruit suffisant, la déviation de la linéarité et la rapidité de traitement des données. Dans la suite de ce manuscrit, les mesures seront effectuées à 5 mT et traitées avec le modèle linéaire. Dans ce cas, les paramètres extraits des deux modèles sont similaires aux incertitudes près et permettent d'obtenir un signal sur des échantillons avec peu de matière magnétique.

### **b. Courbe $m_{FC} - m_{ZFC}$**

Il est possible de s'affranchir des problèmes de non-linéarité et de champ résiduel en utilisant la différence entre  $m_{FC}$  et  $m_{ZFC}$ . La Figure II-14 montre que les courbes  $m_{FC} - m_{ZFC}$  normalisées sont identiques et non affectées par la non-linéarité ce qui confirme que la distribution de barrière d'énergie est préservée dans ce régime.

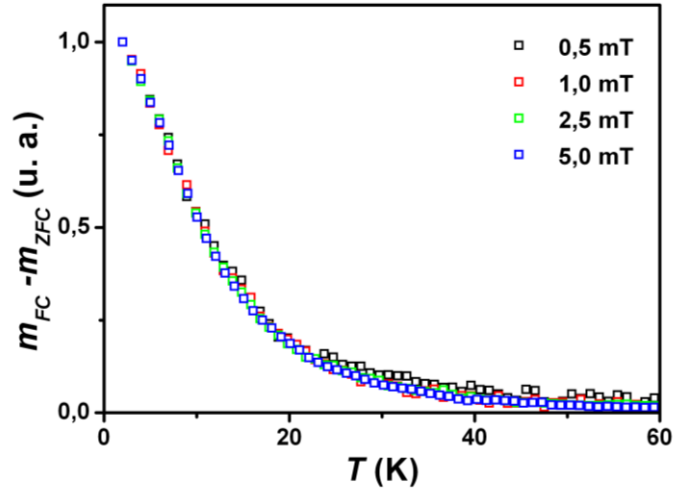


Figure II-14 : Courbes  $m_{FC} - m_{ZFC}$  pour différents champs appliqués.

A partir des expressions analytiques dans le système à deux états, on peut exprimer simplement cette différence, le terme correspondant aux particules superparamagnétiques s'élimine et on aboutit à :

$$m_{FC} - m_{ZFC} = \frac{\mu_0 m_s^2 H}{3\Delta E} (c_v - 1) \int_{V_{lim}}^{\infty} V \rho(V) dV \quad (\text{II.15})$$

Avec  $c_v = -3.69 + 0.9283 \ln\left(\frac{v_0 K_{eff} V_{moy}}{k_B v_T}\right)$

On peut alors utiliser cette expression pour ajuster la différence entre les deux courbes expérimentales.

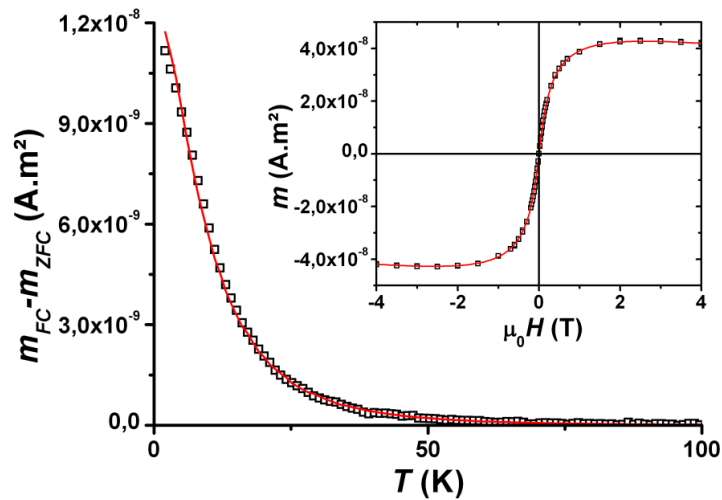


Figure II-15 : Courbes  $m_{FC} - m_{ZFC}$  et ajustement avec l'eq. II.15. Cycles d'aimantation à 300 K en insert.

## II Courbes de susceptibilités magnétiques

En ajustant les données de l'échantillon précédent avec l'équation II.16, la distribution de taille ( $D_{m\ mag} = 2.7\ \text{nm}$  ;  $\omega = 0.26$ ) et la constante d'anisotropie ( $K_{eff} = 171\ \text{kJ.m}^{-3}$ ) sont équivalents aux valeurs trouvées dans les ajustements ZFC/FC. Cependant, l'incertitude sur les paramètres déduits est très grande du fait que la courbe ne présente aucune particularité (pic). La courbe est peu sensible aux variables ajustables ce qui implique qu'un grand nombre de jeux de paramètres permet de reproduire la courbe, et ce même couplé avec l'ajustement d'un cycle à haute température.

### III. Cycles d'aimantation (basse température)

#### III.1 - Introduction

La seconde étude systématique du phénomène de retournement de l'aimantation dans un système de nanoparticules est le cycle d'aimantation à basse température (hysteresis loop en anglais). Les cycles d'aimantation apportent plusieurs informations. Ils sont différents si les particules sont dans un état bloqué ou superparamagnétique. À basse température, les cycles sont ouverts car les particules (au moins une partie d'entre elles, dans le cas d'une distribution de taille) sont dans un état bloqué. Le cycle permet donc de mesurer le champ coercitif ( $\mu_0 H_C$ ) ainsi que le rapport entre le moment rémanent ( $m_r$ ) et le moment à saturation ( $m_S$ ). Le modèle de Stoner et Wohlfarth (*cf.* Chapitre III.I.3 - b) permet de tracer les cycles en fonction de l'orientation du champ pour un macrospin à  $T = 0$  K dans le cas simple d'une anisotropie uniaxiale et de second ordre. Les courbes d'aimantations peuvent également être tracées dans le cas d'une assemblée de nanoparticules avec une distribution aléatoire des axes de facile aimantation (*cf.* Figure III-1). Le cycle est indépendant de la taille de la particule, le rapport  $M_r/M_S = 0,5$  et  $\mu_0 H_C \sim K_{eff} M_S$ . Ce cas idéal est impossible à atteindre expérimentalement. La température est souvent limitée à 2 K dans un magnétomètre conventionnel obligeant donc à tenir compte de la température et de la distribution de taille. De plus, l'approximation uniaxiale est souvent fautive dans les petites particules [100] et enfin les interactions entre particules ne peuvent être négligées que dans les échantillons très dilués.

Néanmoins, les cycles à 2 K donnent une bonne indication de l'anisotropie de nos particules (ce qui permet d'avoir accès à une borne inférieure pour la valeur de  $K_{eff}$  via le champ coercitif) et nous permettent de vérifier que  $m_r/m_S < 0,5$ . Si on considère une assemblée de nanoparticules possédant une anisotropie donnée, quand la température augmente,  $H_C$  diminue ainsi que le rapport  $m_r/m_S$  du fait que d'une part, certaines particules deviennent superparamagnétiques et que d'autre part,  $H_C$  diminue pour les particules bloquées. Si  $m_r/m_S > 0,5$ , il peut y avoir plusieurs raisons parmi les suivantes : une distribution non aléatoire des axes d'anisotropie, une anisotropie cubique ou encore des interactions ferromagnétiques entre les particules.

Plusieurs approches pour simuler les cycles d'aimantation à température finie utilisent la relaxation de Néel [63] mais appliquée à une distribution monodisperse [101] ou sans tenir compte des particules dans l'état superparamagnétique [102–104]. Ici, nous présentons un modèle déterministe dans le but d'ajuster les courbes expérimentales. Pour simuler un cycle

### III Cycles d'aimantation (basse température)

d'aimantation de particules possédant une anisotropie non uniaxiale, il faut pouvoir déterminer le champ de retournement dans les trois directions de l'espace et pas seulement dans un plan contenant son axe de facile aimantation. Il s'agit donc d'étendre le modèle présenté dans le Chapitre III.I.3 - à trois dimensions. Pour cela, on peut s'appuyer sur une approche numérique [105] ou géométrique dite méthode de l'astroïde [106], [107]. Dans cette dernière approche, on se fixe une direction  $M(\theta, \varphi)$  de l'aimantation et on recherche en fonction du champ magnétique appliqué les points pour lesquels il y a disparition d'un puits dans l'énergie et donc renversement de l'aimantation de l'agrégat. Par la suite, nous utiliserons l'approche géométrique afin de déterminer l'astroïde pour différentes anisotropies. Afin de valider notre modèle, il sera appliqué dans un premier temps au cas simple où l'anisotropie est uniaxiale puis au cas plus complexe d'une particule avec un axe de difficile aimantation [108].

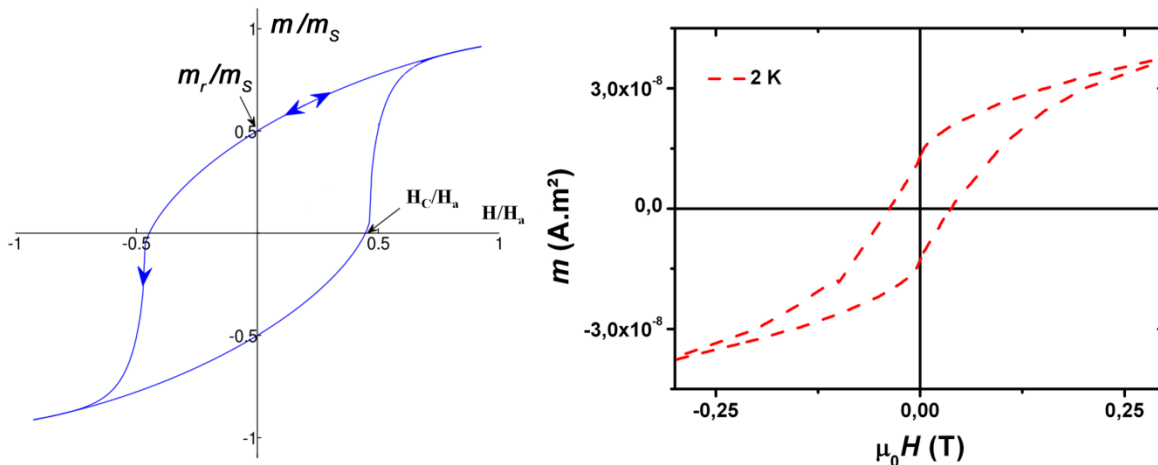


Figure III-1 : Cycle à 0 K dans le modèle de Stoner et Wohlfarth, pour une assemblée tridimensionnelle de particules à anisotropie uniaxiale dont les axes sont orientés aléatoirement (gauche). Exemple de cycle d'aimantation à basse température (2 K) pour une assemblée de nanoparticules de Co dans une matrice de Cu (droite).

### III.2 - Anisotropie uniaxiale de second ordre

Par la suite nous définirons :

- $K_I$ , la constante d'anisotropie uniaxiale de second ordre ( $K_I < 0$ )
- $\theta_h$  et  $\theta$ , les angles entre l'axe de facile aimantation et respectivement le champ magnétique appliqué et la direction de l'aimantation (cf. Figure III-2).

Nous nous baserons également sur les hypothèses du modèle de Stoner-Wohlfarth (cf. Chapitre III.I.3 -).

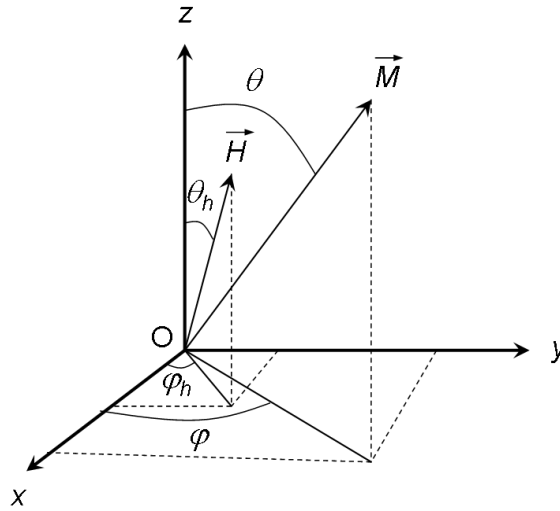


Figure III-2 : système d'axe utilisé dans les calculs. L'axe de facile aimantation est selon z.

Dans l'optique d'ajuster des données expérimentales, il est nécessaire d'obtenir un algorithme capable de traiter les données rapidement. Ne considérant que les particules dans l'état bloqué, diviser le cycle en deux parties s'avère judicieux. Un cycle d'hystérésis démarre à fort champ magnétique, où tous les moments magnétiques sont alignés le long du champ appliqué.

Afin de simuler la première partie, de  $H_{max}$  jusqu'à  $H = 0$ , il suffit de minimiser l'équation de la densité d'énergie magnétique pour trouver l'orientation des moments magnétiques à  $T = 0$  K (nous ferons toujours l'approximation  $T = 0$  K afin de ne pas introduire une fonction de partition). Celle-ci s'écrit :

$$E = G(\theta) - \mu_0 H \cdot M \quad (\text{III.1})$$

$G(\theta)$  est la fonction de l'anisotropie magnétique. Dans le cas uniaxial, elle est définie par :

$$G(\theta) = K_1 m_z^2 \quad (\text{III.2})$$

avec  $m_z$ , la projection du moment magnétique normalisé sur l'axe z. Cette première partie est indépendante de la distribution de taille, étant donné que l'on considère uniquement les particules bloquées et qu'on néglige la température sur cette partie du cycle.

La seconde partie de 0 à  $-H_{max}$  est plus compliquée car le retournement de l'aimantation dépend de la température et de  $\theta_h$ . À partir du modèle de SW, on rappelle que le champ de retournement s'écrit à  $T = 0$  K :



### III Cycles d'aimantation (basse température)

$$H_{sw}(0) = H_a \left( \sin^{\frac{2}{3}}(\theta_h) + \cos^{\frac{2}{3}}(\theta_h) \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{III.3})$$

avec  $H_a$  le champ d'anisotropie défini dans l'équation (I.20).

Néel [63] propose une barrière d'énergie dépendant du champ appliqué, qui appliqué au modèle de SW donne :

$$\Delta E(H) = K_1 V \left( 1 - \frac{H}{H_{sw}(0)} \right)^\alpha \quad (\text{III.4})$$

La valeur de  $\alpha$  dépend de  $H$  et  $\theta_h$ . Analytiquement elle est égale à 2 pour  $\theta_h = 0$  ou  $\pi/2$ , soit quand le champ appliqué est le long de l'axe de facile aimantation ou perpendiculaire à celui-ci. Pour d'autres valeurs d'angles entre l'axe d'anisotropie et  $H$ ,  $\alpha$  peut être calculé par  $\alpha = 0,86 + 1,14 H_{sw}/H_a$  [103]. Victora [109] a montré que  $\alpha = 1,5$  peut aussi être une bonne approximation à faible champ. Ici, nous utiliserons la première approximation de  $\alpha$ , néanmoins utiliser une valeur de 1,5 pour  $\alpha$  ne change pas de façon significative les courbes.

A partir de l'équation précédente et du temps de relaxation, on déduit :

$$k_B T \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) = K_1 V \left( 1 - \frac{H}{H_{sw}(0)} \right)^\alpha \quad (\text{III.5})$$

Comme dans la partie II, il est possible de définir un volume de renversement ( $V_s$ ). Les mesures étant effectués en mode DC, il est possible de faire l'approximation  $\ln(\tau/\tau_0) \approx 25$  et donc de déduire un volume de renversement égal à :

$$V_s(T, \theta_h, H) = \frac{25 k_B T}{K_1 (1 - H/H_{sw}(0))^\alpha} \quad (\text{III.6})$$

En d'autres termes, à température et champ donnés, les moments des particules avec un volume  $V \leq V_s$  se sont renversés. La dernière étape consiste, à partir de l'équation (III.1), à déterminer la direction de l'aimantation. Des cycles ont été simulés à différentes températures afin de valider cette méthode. La Figure III-3 (a) présente les simulations de cycles d'aimantation pour des agrégats monodisperses de 3 nm entre 0 et 12 K. La constante d'anisotropie a été prise égale à 1 MJ.m<sup>-3</sup> afin d'éviter toute contribution superparamagnétique dans cette gamme de température. Les courbes sont en complet accord avec d'autres résultats de la littérature [101], [110], [111].

À partir du volume de renversement, il est simple d'inclure les effets de taille. Sont représentés sur la Figure III-3 (b) les cycles d'hystérésis pour une distribution de type lognormal avec un diamètre médian de 3 nm et une dispersion de 0,4. La distribution de taille a pour effet de lisser la courbe à température finie. La température augmentant, la proportion de particules dans l'état superparamagnétique augmente aussi. Au-delà de 12 K, le rapport

$m_r/m_S$  diminue, signifiant que la contribution superparamagnétique n'est plus négligeable. Rappelons que le modèle présenté ici est uniquement valide dans le cas où toutes les particules sont dans le régime bloqué.

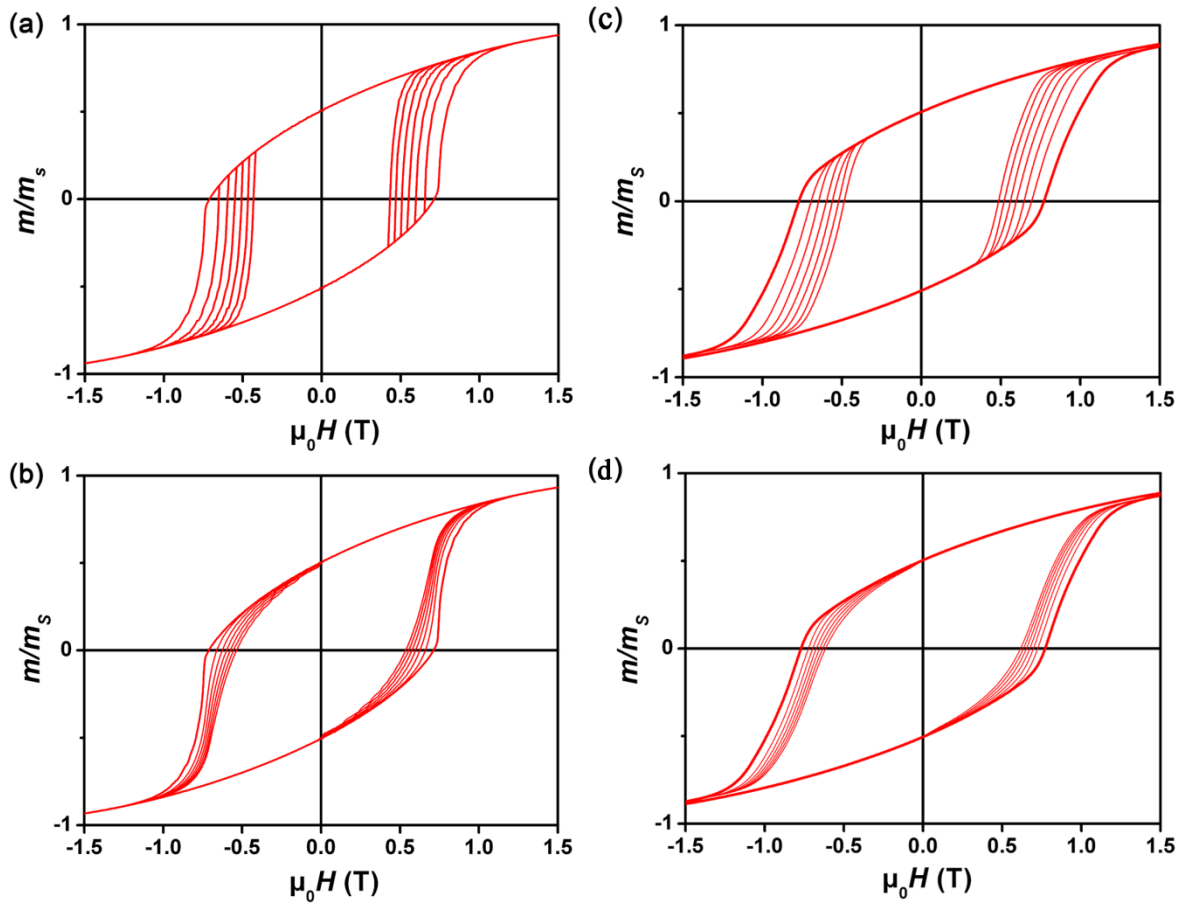


Figure III-3 : Simulations de cycles d'aimantations à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 K dans les cas d'une anisotropie uniaxiale sans (a) et avec distribution de taille (b) ; dans les cas d'une anisotropie biaxiale  $|K_2/K_1| = 0,5$  sans (c) et avec distribution de taille (d).

### III.3 - Anisotropie biaxiale de second ordre

L'anisotropie biaxiale est la plus simple structure 3D d'anisotropie. Les mesures  $\mu$ -SQUID sur un agrégat magnétique unique, réalisées par M. Jamet et *al.* [100], ont montré qu'une nanoparticule de cobalt sous forme d'octaèdre tronqué avec des facettes supplémentaires, avait une anisotropie biaxiale. L'ajustement de l'astroïde 3D, avec l'approche géométrique, a dévoilé un rapport de 0,5 entre les constantes d'anisotropie. Au-delà de facettes supplémentaires, les particules n'étant pas parfaitement sphériques possèdent une anisotropie de forme. Celle-ci peut aussi être exprimée dans le cas d'un ellipsoïde par une

### III Cycles d'aimantation (basse température)

anisotropie biaxiale de second ordre. Le cas uniaxial, communément utilisé, n'est donc pas forcément proche de la réalité. La fonction d'anisotropie magnétique biaxiale s'écrit :

$$G(\theta, \varphi) = K_1 m_z^2 + K_2 m_y^2 \quad \text{(III.7)}$$

Avec  $z$  l'axe de facile aimantation,  $y$  l'axe difficile,  $x$  l'axe moyen et  $K_1 < 0 < K_2$ . Contrairement au cas uniaxial, il n'y a pas d'expression analytique du champ de retournement dans l'espace des champs ( $H_{sw}$ ). L'approche géométrique, va être utilisée pour déterminer le champ de retournement de la particule, quel que soit l'angle d'application du champ extérieur. Le reste de l'algorithme est quant à lui identique au cas uniaxial. Les cycles d'hystérésis dans le cas biaxial avec  $K_1 = -1 \text{ MJ.m}^{-3}$  et  $K_2 = 0,5 \text{ MJ.m}^{-3}$  sont présentés sur la Figure III-3. La Figure III-3 (c) présente le cas monodisperse tandis que la Figure III-3 (d) montre les cycles d'aimantations pour une distribution de taille log-normale avec un diamètre médian de 3 nm et une dispersion de 0,4. Comme dans le cas uniaxial, la distribution de taille tend à lisser la courbe, et ce d'autant plus que la température augmente.

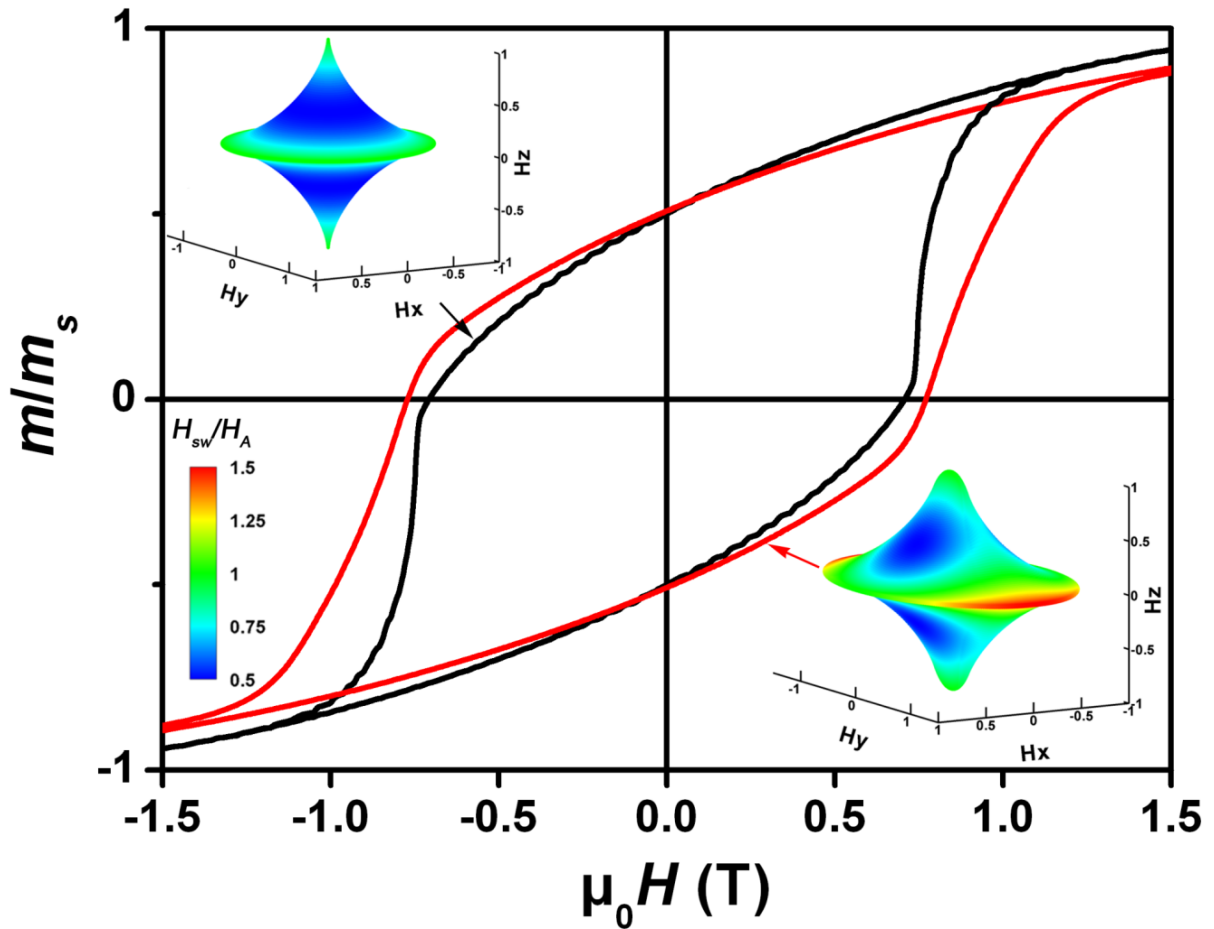


Figure III-4 : Simulations numériques de cycles d'hystérésis à 0 K dans les cas uniaxial ( $K_2 = 0$ ) (noir) et biaxial ( $|K_2/K_1| = 0,5$ ) (rouge). Les astéroïdes correspondants sont montrés en insert.

La figure ci-dessus compare les cycles d'hystérésis à 0 K dans les cas d'une anisotropie uniaxiale et biaxiale. Comme attendu dans le cas d'un seul axe de facile aimantation, le rapport  $m_r/m_s$  est identique dans les deux cas. Concernant le retournement, celui-ci est moins abrupt dans le cas biaxial, ceci est dû à une distribution des champs de retournement plus large (cf. Figure III-5). Le cas uniaxial présente un seul pic à  $0,5 H_a$  alors que le cas biaxial en possède un second à  $0,75 H_a$  correspondant au champ de retournement minimum pour un angle  $\varphi_h = \pi/2$ .

### III Cycles d'aimantation (basse température)

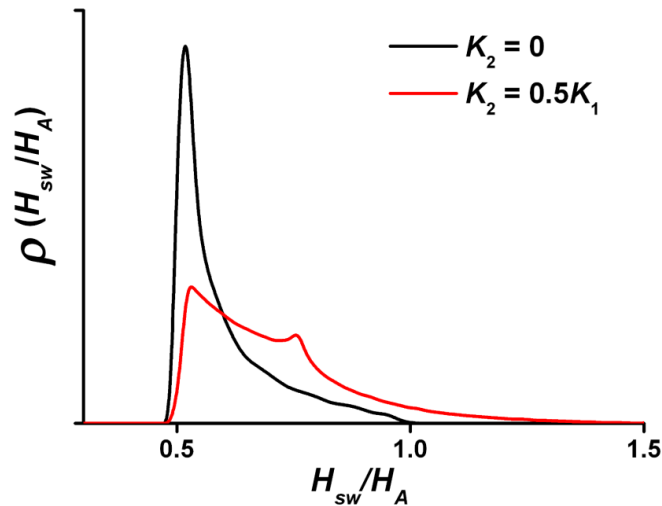


Figure III-5 : Distribution des champs de retournement pour des anisotropies uniaxiale et biaxiale.

En outre, l'approche à saturation est nettement différente entre les deux types d'anisotropie (Figure III-4). Pour l'anisotropie biaxiale, la saturation est atteinte pour une valeur de champ magnétique supérieure au cas uniaxial. Cette saturation lente est due aux particules ayant leur axe difficile  $y$  à proximité de la direction du champ appliqué et nécessitent donc un champ très élevé pour être saturées dans la direction du champ appliqué. La Figure III-6 rapporte la trajectoire de l'aimantation d'un agrégat magnétique avec un champ magnétique appliqué à proximité de son axe difficile ( $\theta_h = 4/9\pi$  et  $\varphi_h = 4/9\pi$ ). Les flèches noires représentent le champ magnétique appliqué de A vers B avec une valeur maximale de 6 T. Nous voyons que même avec un champ magnétique appliqué de 6 T, l'aimantation n'est pas complètement alignée avec le champ magnétique. Lorsque le champ magnétique appliqué atteint 0, l'aimantation est le long de l'axe  $z$ , sa direction de facile aimantation. De plus, le renversement de l'aimantation se produit lorsque le champ magnétique appliqué traverse l'astroïde (point C, Figure III-6 (c)). Stoner et Wohlfarth ont suggéré une caractéristique importante : dans le cas biaxial, l'aimantation peut pivoter hors du plan formé par l'axe facile  $z$  et le champ magnétique appliqué (ce plan est indiqué sur la Figure III-6 (a)). En effet, le renversement de l'aimantation se fait hors de ce plan. Enfin, au cours du cycle d'hystérésis (de A à B), l'aimantation évite clairement l'axe difficile  $y$  (Figure III-6 (b)).

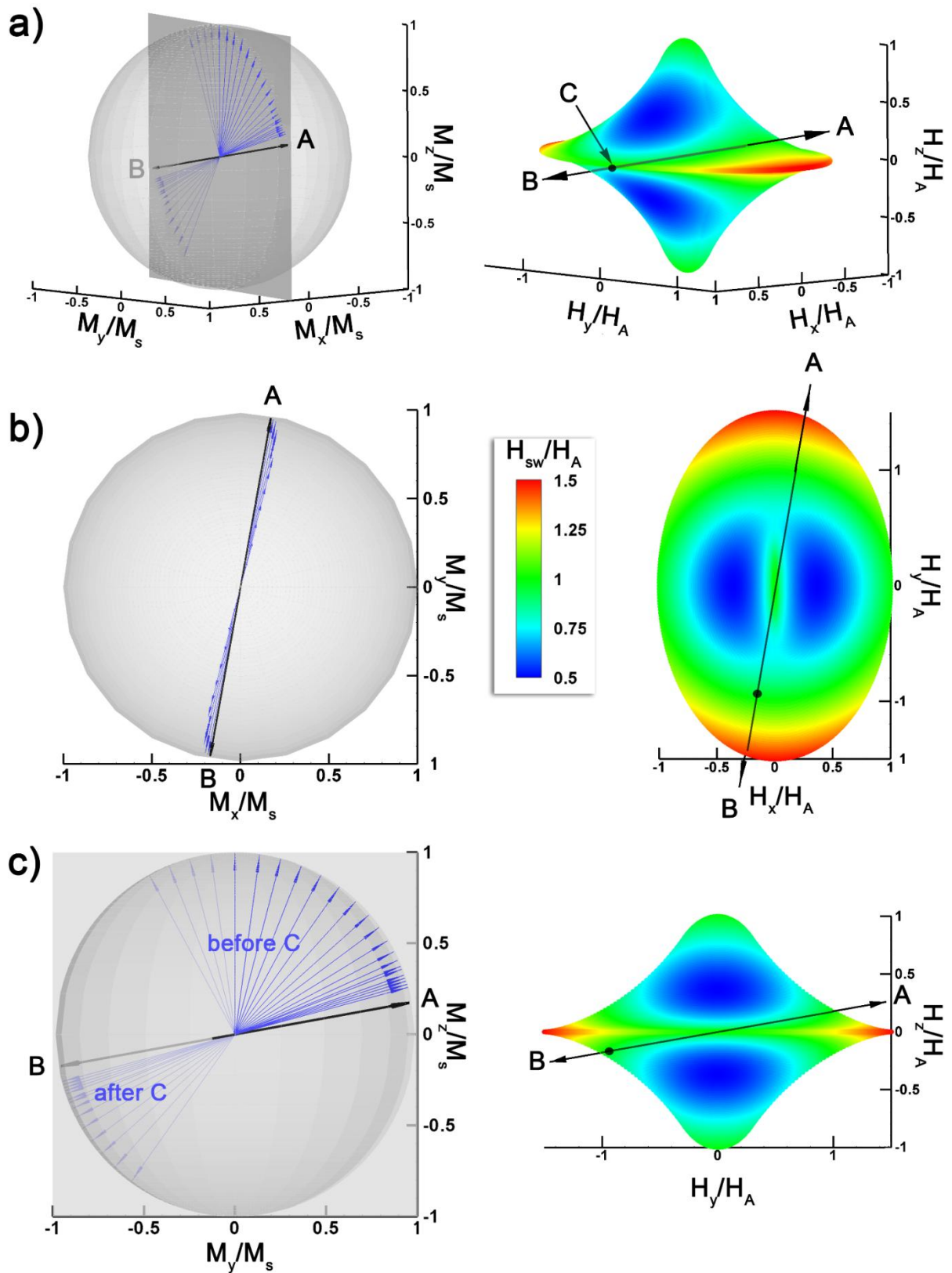


Figure III-6 : Trajectoire de l'aimantation d'une particule avec une anisotropie biaxiale sur un demi-cycle d'hystérésis (gauche) et distribution des champs de retournement (droite). Le champ est appliqué de A vers B et traverse la surface de l'astroïde en C (a). Projection dans les plans xy (b) et yz (c).

## **IV. Mesures à rémanence (IRM/DcD)**

### **IV.1 - Introduction**

La courbe IRM correspond à l'aimantation rémanente isotherme (Isothermal Remanent Magnetization en anglais). En pratique, cela revient à considérer un échantillon initialement désaimanté, et à appliquer un certain champ  $H$  puis de l'annuler ( $H = 0$ ) pour mesurer le moment magnétique rémanent de l'échantillon à température fixe. On procède ainsi par pas, en augmentant  $H$  au fur et à mesure (*cf.* Figure IV-1). Le processus est plus long que pour l'acquisition d'un cycle d'hystérésis puisque pour chaque champ  $H$  appliqué on doit revenir à champ nul pour effectuer la mesure (les liens entre la courbe IRM et la courbe de première aimantation sont détaillés dans l'annexe A). En revanche, le fait de revenir à  $H = 0$  permet de ne mesurer que les variations d'aimantation irréversibles d'un échantillon. On s'affranchit ainsi de toute contribution diamagnétique (substrat par exemple), paramagnétique (impuretés éventuelles), et superparamagnétique.

L'évolution d'une IRM à température nulle provient uniquement d'un changement irréversible au sein de l'échantillon. Dans le cas d'une assemblée de macrospins avec une anisotropie uniaxiale, on mesure le retournement de l'aimantation de certaines particules. Dans l'état initial  $IRM(H=0)$ , les moments magnétiques des particules pointent dans des sens aléatoires, si bien que, statistiquement, le moment apporté par chaque particule est compensé par celui d'une autre. Lorsqu'un champ est appliqué, cette symétrie est brisée et un sens devient plus favorable que l'autre (celui dirigé dans le demi-espace défini par la direction d'application de  $H$ ). La moitié des particules se trouve alors initialement dans le puits de potentiel stable, tandis que l'autre moitié est dans le puits métastable. L'augmentation du champ appliqué correspond à une diminution de la barrière d'énergie à franchir pour passer du puits métastable au puits stable, impliquant une dissymétrie croissante dans la proportion de particules aimantées dans un certain sens par rapport au sens opposé. À l'extrême, on sait que la barrière d'énergie s'annule pour  $H > H_a$ , où il n'y a alors plus qu'un minimum d'énergie dans le cas uniaxial. Tous les moments qui pointaient initialement dans le sens opposé au champ  $H$  auront nécessairement basculé. À fort champ, l'IRM est identique au cycle d'hystérésis à  $H = 0$  après avoir "saturé" un échantillon. On comprend donc que  $IRM(H=\infty) = M_r$ .

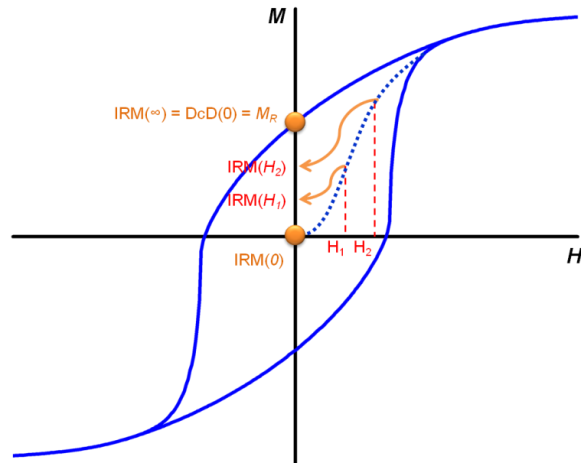


Figure IV-1 : Représentation schématique de la mesure IRM.

La mesure complémentaire de la courbe IRM est la mesure DcD (Direct current Demagnetization en anglais). Elle correspond à une désaimantation progressive d'un échantillon, initialement amené à rémanence après saturation dans un sens. La mesure s'effectue en appliquant un champ croissant dans le sens opposé, et en revenant à  $H = 0$  pour mesurer le moment magnétique. Tout comme pour le protocole IRM, cette mesure est sensible aux variations irréversibles de l'aimantation dans un échantillon. Il s'agit donc du même processus physique que pour la courbe IRM, la différence provenant uniquement de l'état initial. Ici, l'échantillon est préalablement saturé en appliquant un champ dans le sens opposé à celui du champ utilisé pour l'acquisition de la courbe DcD. Les moments de toutes les particules sont donc initialement orientés dans un demi-espace ( $DcD(H=0) = M_R$ ) : pour un champ appliqué suffisamment grand, tous les moments magnétiques se seront retournés (on a alors  $DcD(H=\infty) = -M_R$ ). Ce retournement concerne toutes les particules, alors qu'il n'en concernait que la moitié dans le cas du protocole IRM. Si l'on a  $N$  particules qui ont basculé dans le cas d'une mesure IRM avec un champ  $H$ , on en a  $2N$  dans le cas de la mesure  $DcD(H)$ . Comme le point de départ de l'IRM est un état désaimanté, alors que c'est l'état rémanent pour la courbe DcD, on en déduit l'égalité fondamentale suivante :

$$m_R - DcD = 2 IRM \quad (IV.1)$$

Il est important de bien noter que cette égalité est valable quelles que soient la température, la distribution de taille des particules, la distribution d'anisotropie, la nature de l'anisotropie des particules, et même si le retournement de l'aimantation se fait de façon incohérente. En revanche, la seule hypothèse nécessaire pour la validité de cette égalité est



#### IV Mesures à rémanence (IRM/DcD)

l'absence d'interaction entre les particules magnétiques. Le retournement de chaque particule doit dépendre uniquement du champ appliqué et non de l'état des autres particules dans l'échantillon. Si cette hypothèse, qui est en réalité très contraignante, n'est pas vérifiée, le retournement des moments magnétiques va dépendre de leur environnement et donc de l'état d'aimantation initial de l'échantillon. On observe alors une dissymétrie entre le retournement d'aimantation de la courbe DcD et celui de la courbe IRM et la relation IV.1 n'est plus valide. Ainsi, la non-validité de cette égalité révèle la présence d'interactions magnétiques dans un échantillon. Ce critère est d'ailleurs beaucoup utilisé pour caractériser les interactions au sein d'une assemblée de nanoparticules, de nanofils ou de couches minces [112–120]. On considère pour cela la grandeur  $\Delta m$  définie par :

$$\Delta m = DcD(H) - (m_R - 2 IRM(H)) \quad \text{(IV.2)}$$

Cette grandeur correspond à la différence entre le nombre de moments qui se retournent dans la mesure IRM et ceux qui se retournent dans la mesure DcD en fonction du champ. Ainsi, une valeur négative de  $\Delta m$  signifie que les particules ont plus de facilité à basculer lorsque l'état initial est l'état rémanent où le moment magnétique de toutes les particules pointe dans le même demi-espace. Considérant une seule direction, cela revient à dire que, pour le moment d'une particule donnée, le passage de la direction  $+z$  à  $-z$  est rendu plus facile du fait que les autres particules ont globalement un moment magnétique dirigé selon  $+z$ . Ceci traduit des interactions démagnétisantes (comme le cas de l'interaction dipolaire). Au contraire, si  $\Delta m$  est positif, cela veut dire qu'il est plus difficile de retourner un moment magnétique quand ses voisins ont globalement la même orientation que lui. Ceci traduit des interactions magnétisantes (comme le cas de l'interaction d'échange de type ferromagnétique). Une seconde façon de présenter le  $\Delta m$  est le graphe de Henkel [121]. Nous retiendrons donc :

$$\Delta m < 0 \Leftrightarrow \text{inter. démagnétisantes} \quad \text{et} \quad \Delta m > 0 \Leftrightarrow \text{inter. magnétisantes}$$

$$\Delta m = 0 \Leftrightarrow \text{pas d'interactions}$$

La Figure IV-2 présente les courbes théoriques IRM et DcD et  $\Delta m$  pour une assemblée de macrospins uniaxiaux orientés aléatoirement et sans interaction ( $\Delta m = 0$ ).

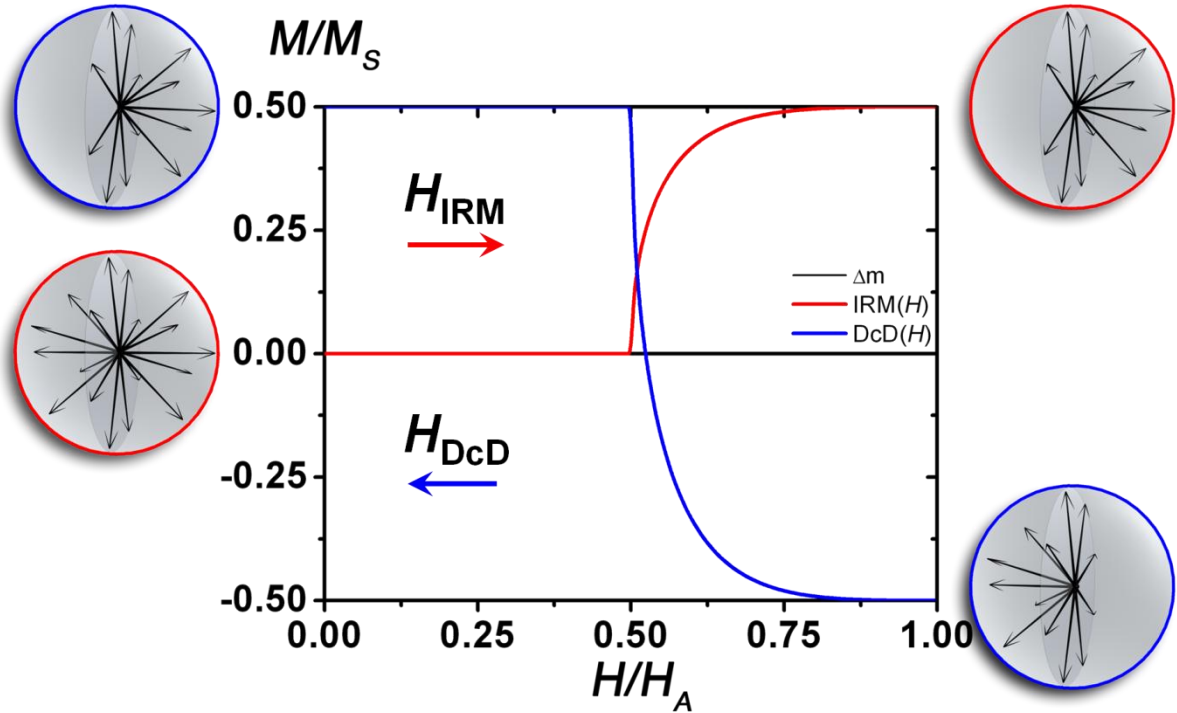


Figure IV-2 : Courbes IRM, DcD et  $\Delta m$  calculées à  $T = 0$  K pour une assemblée de macrospins uniaxiaux orientés de manière aléatoire.

## IV.2 - Expressions à température nulle

Comme dans la partie III (cycles), nous nous placerons dans les hypothèses de SW.  $\theta_h$  et  $\theta$  sont les angles entre l'axe de facile aimantation et respectivement le champ magnétique appliqué et la direction de l'aimantation. On s'intéresse à une assemblée de  $N_{tot}$  macrospins, dont les axes d'anisotropie sont orientés aléatoirement, et qui possèdent tous la même constante d'anisotropie uniaxiale  $K_{eff}$  ainsi que la même aimantation à saturation  $M_S$  ( $m_S = M_S \cdot V$ ) : le champ d'anisotropie  $H_a$  est donc le même pour toutes les particules et vaut :

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{\mu_0 M_S} \quad (\text{IV.3})$$

À température nulle, un macrospin ne se retourne que si le champ appliqué est supérieur à son champ de retournement  $H_{sw}(\theta_h)$ .

$$H_{sw}(\theta_h) = H_a \left( \sin^{\frac{2}{3}}(\theta_h) + \cos^{\frac{2}{3}}(\theta_h) \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{IV.4})$$

Les particules pour lesquelles  $\theta_h = \pi/4$  seront donc les premières à se retourner, et nécessitent d'avoir un champ appliqué tel que :  $H > H_a/2$ . Ainsi, aucune particule ne se retourne tant que

#### IV Mesures à rémanence (IRM/DcD)

$h = H/H_a$  est inférieur à  $1/2$ . De même, puisque le champ de retournement maximal vaut  $H_a$ , pour un champ appliqué  $H > H_a$ , toutes les particules qui pointaient initialement dans le demi-espace opposé à la direction de  $H$  se seront retournées (ce qui correspond à la moitié des particules). Les particules pointent alors toutes dans le même demi-espace, ce qui correspond au moment rémanent  $m_r = N_{tot} m_S/2$ . On a donc finalement :

$$IRM(H) = 0 \text{ pour } H \in [0, H_a/2] \quad \text{et} \quad IRM(H) = N_{tot} m_S/2 \text{ pour } H > H_a \quad (\text{IV.5})$$

Intéressons-nous maintenant à ce qu'il se passe pour  $H \in [H_a/2, H_a]$ . Dans ce cas, seules les particules pour lesquelles  $\theta_h$  se trouve dans une certaine plage se retournent. On peut noter cette plage d'angles  $[\theta_{h1}, \theta_{h2}]$ , où les deux bornes dépendent de  $H$ . Les moments des particules dont l'angle entre l'axe d'anisotropie et le champ appliqué est dans l'intervalle  $[\theta_{h1}, \theta_{h2}]$  et qui sont dans le puits de potentiel correspondant à la position stable ne sont plus compensés par les moments compris entre  $\theta_{h1} + \pi$  et  $\theta_{h2} + \pi$ . On a alors :

$$IRM(H) = 2 \int_{\theta_{h1}(H)}^{\theta_{h2}(H)} N_{tot} m_S \cos \theta_h \rho(\theta_h) d\theta_h \quad (\text{IV.6})$$

En fait, puisque la courbe  $H_{sw}(\theta_h)$  est symétrique par rapport à l'angle  $\theta_h = \pi/4$  (cf. Figure IV-3), l'expression se simplifie. On obtient alors pour  $H \in [H_a/2, H_a]$  :

$$IRM(H) = \frac{N_{tot} m_S}{2} \frac{1 - x_1^3}{1 + x_1^3} \quad (\text{IV.7})$$

avec

$$h = \frac{H}{H_a} \quad \text{et} \quad x_1 = \left( (1 + 2h^2) - \sqrt{12h^2 - 3} \right) / (2 - 2h^2) \quad (\text{IV.8})$$

Cette expression a été utilisée pour simuler la courbe IRM présentée sur la Figure IV-3-b). Sont indiquées également les valeurs de  $H_{sw}$  et de l'IRM pour deux champs appliqués  $H_1$  et  $H_2$  avec  $H_2 > H_1$  (cf. Figure IV-3-a)). Il est important de souligner qu'à température nulle la courbe IRM, tout comme le cycle d'hystérésis, ne dépend pas de la taille des particules. En effet, le champ de retournement  $H_{sw}$  dépend de  $K_{eff}$  mais pas de  $V$ . Ainsi, la courbe est identique pour une assemblée de particules avec ou sans distribution de taille  $\rho(V)$ . Ce n'est qu'à température finie que les effets de la distribution de taille sont visibles.

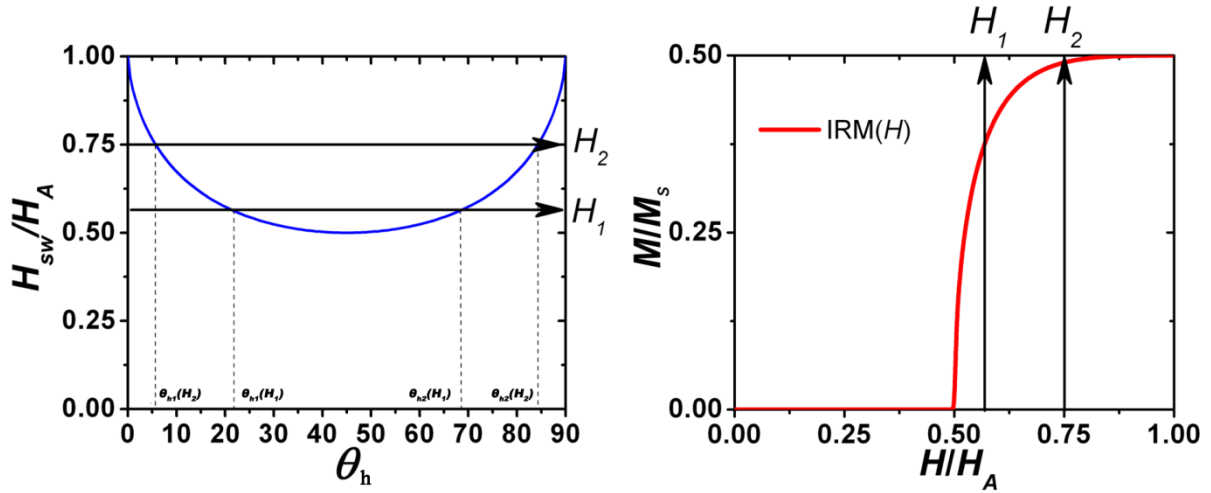


Figure IV-3 : Simulation numérique d'une courbe IRM à 0 K (droite) pour une assemblée 3D de macrospins uniaxiaux déduite du champ de retournement  $H_{sw}(\theta_h)$  (gauche).

Pour la courbe DcD, on rappelle que  $m_R - DcD(H) = 2 IRM(H)$ , ce qui permet de connaître directement la courbe  $DcD(H)$  à partir de  $IRM(H)$  :

$$DcD(H) = m_r - 2 IRM(H) \quad (\text{IV.9})$$

Soit :

$$DcD(H) = m_r \text{ pour } H \in [0, H_a/2] \text{ et } DcD(H) = -m_r \text{ pour } H > H_a \quad (\text{IV.10})$$

Dans l'intervalle dans lequel  $DcD(H)$  passe de  $m_r$  à  $-m_r$ , soit pour  $H \in [H_a/2, H_a]$  on a donc :

$$DcD(H) = \frac{N_{tot} m_S}{2} \frac{3x_1^3 - 1}{1 + x_1^3} \quad (\text{IV.11})$$

### IV.3 - Température non-nulle et distribution de taille

#### a. Prise en compte de la température

Lorsque la température est non nulle, il n'est pas nécessaire d'annuler la barrière d'énergie pour faire basculer un macrospin du puits métastable au puits stable. Le retournement est rendu statistiquement possible grâce à l'énergie thermique. Le modèle de relaxation de Néel (équation. I.23) est utilisé pour prendre en compte l'énergie thermique qui peut renverser l'aimantation. La prise en compte de la température est identique au paragraphe III.2 - . A la place d'un volume de renversement, il suffit de réécrire l'équation (III.5) afin de déterminer un champ de retournement dépendant de la température.

#### IV Mesures à rémanence (IRM/DcD)

$$H_{sw}(T) = H_{sw}(0) \left\{ 1 - \left[ \frac{25k_B T}{\Delta E} \right]^{1/\alpha} \right\} \quad (\text{IV.12})$$

Si l'on néglige la dépendance en  $\theta_h$  et  $H$  pour la variation de la barrière d'énergie avec le champ appliqué (Victoria a montré que  $\alpha = 1,5$  peut être une bonne approximation à petit champ [109]), on peut alors simplement écrire :

$$\begin{aligned} H_{sw}(T) &= H_{sw}(0) \cdot \gamma(T) \\ \text{avec } \gamma(T) &= \left\{ 1 - \left[ \frac{25k_B T}{\Delta E} \right]^{1/\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

On remarque que le champ de retournement est nul si  $\Delta E = 25k_B T$ . Ainsi, de manière tout à fait cohérente, le champ de retournement de particules superparamagnétiques est nul. Les particules ne donneront aucune contribution à la courbe IRM puisqu'elles ont alors un comportement réversible. La courbe IRM est donnée par la même formule que précédemment, à la différence que  $x_l$  doit être calculé avec un champ réduit  $h$  qui tient compte de la température. On a donc :

$$\begin{aligned} IRM(H) &= 0 \text{ pour } H \in [0, H_a \cdot \gamma(T)/2] \\ \text{et } IRM(H) &= N_{tot} m_S / 2 \text{ pour } H > H_a \cdot \gamma(T) \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

tandis que:

$$IRM(H) = \frac{N_{tot} m_S}{2} \frac{1-x_1^3}{1+x_1^3} \text{ pour } H \in [H_a \cdot \gamma(T)/2, H_a \cdot \gamma(T)] \quad (\text{IV.15})$$

avec

$$h = \frac{H}{H_a \gamma(T)} \quad \text{et} \quad x_1 = \left( (1 + 2h^2) - \sqrt{12h^2 - 3} \right) / (2 - 2h^2) \quad (\text{IV.16})$$

La Figure IV-4 présente des courbes IRM à différentes températures dans le cas monodisperse. Les courbes ont été simulées pour des particules de 3 nm de diamètre avec une anisotropie de  $120 \text{ kJ.m}^{-3}$ . L'effet de la température est une modification de l'échelle des champs, le retournement se fait plus tôt et le pic de susceptibilité est situé à  $\gamma(T) \cdot H_a / 2$ . Pour des températures élevées, la proportion de particules superparamagnétiques augmente, la courbe IRM tend vers 0.

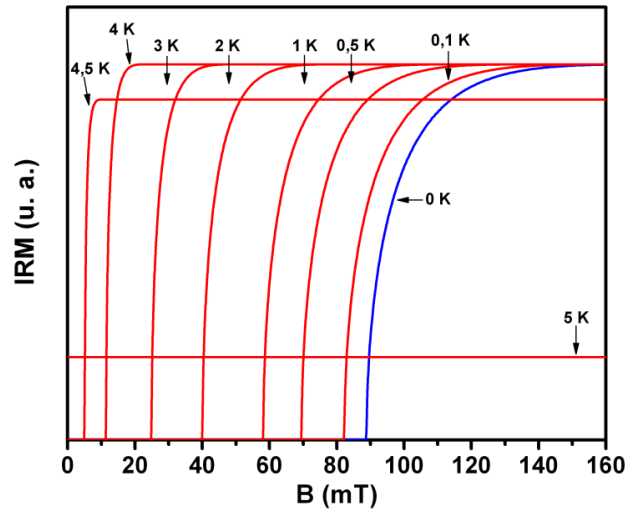


Figure IV-4 : Simulations de courbes IRM à 0, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 4,5 K dans le cas d'une anisotropie uniaxiale sans distribution de taille.

L'effet des différents paramètres est illustré sur la Figure IV-5. La zone de transition se déplace vers les forts champs lorsque la taille des particules augmente. La valeur à saturation augmente elle aussi, avec la taille des particules. La constante d'anisotropie quant à elle, modifie le champ d'anisotropie. Une augmentation de  $K_{eff}$  correspond à une transition de l'IRM à plus haut champ.

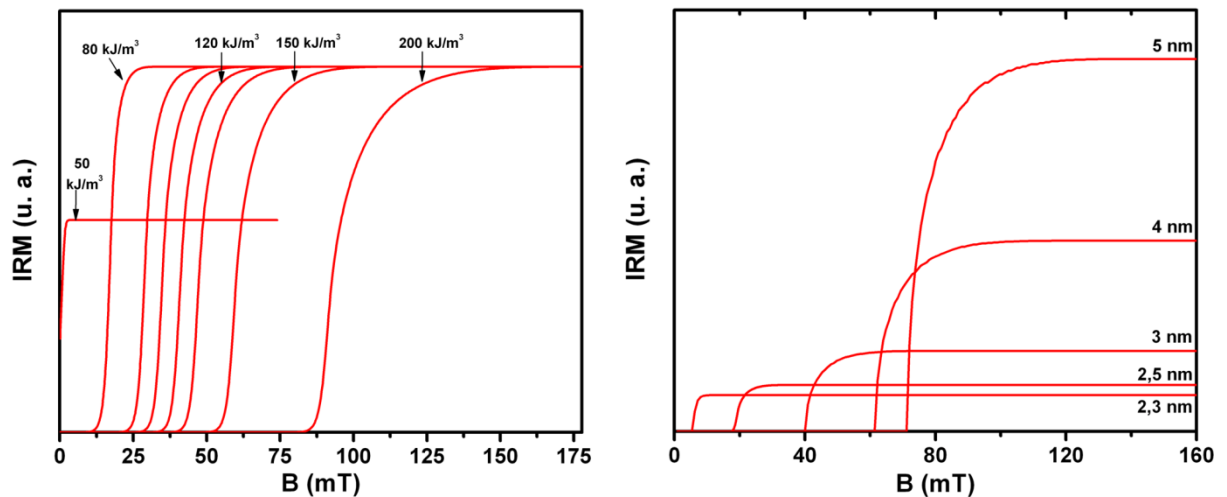
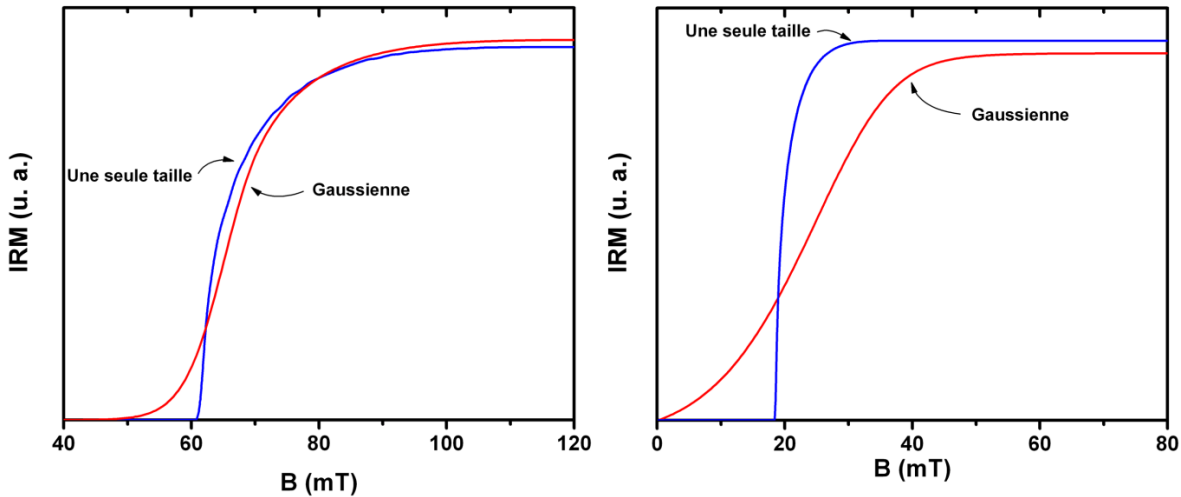


Figure IV-5 : Effet d'une variation de  $K_{eff}$  sur les courbes IRM à 2 K (gauche) ; Courbes IRM à 2 K simulées pour des particules de différentes tailles.

**b. Distribution de taille**

Afin de tenir compte de la distribution de taille, il suffit d'intégrer numériquement la contribution de chaque taille. En notant  $\rho(V)$  la distribution de taille, nous pouvons écrire :

$$IRM(H) = \int_0^\infty IRM(V, H)\rho(V)dV \quad (IV.17)$$



**Figure IV-6 : Courbes IRM, à 2 K, simulées pour une assemblée de particules avec une distribution de taille gaussienne centrée sur un diamètre de 4 nm (gauche) ou 2,5 nm (droite) avec une dispersion relative de 8%, ainsi que pour une seule taille.**

La figure ci-dessus présente les courbes IRM à 2 K pour des distributions de taille gaussiennes centrées sur 2,5 et 4 nm avec une dispersion relative de 8%. La distribution de taille a pour effet de lisser la courbe. Le moment des particules  $m_s = M_S V$  intervient en préfacteur de  $IRM(V, H)$  dans l'équation IV.17, ce qui a pour effet de pondérer la contribution de chaque taille de particules par leur volume.

Par exemple, pour un  $K_{eff}$  donné (*i.e.* un champ d'anisotropie donné), les particules les plus grosses ont un champ de retournement plus élevé (*cf.* équation IV.12). La zone de transition se déplace donc vers les forts champs lorsque la taille des particules augmente (à dispersion relative constante) (*cf.* Figure IV-7). Les grosses particules contribueront davantage au signal que les petites. Par ailleurs, une augmentation de la dispersion en taille a pour effet d'élargir la zone de transition, mais aussi de la décaler vers les forts champs (bien que la taille médiane, et donc le champ de retournement médian restent inchangés) (*cf.* Figure IV-7).

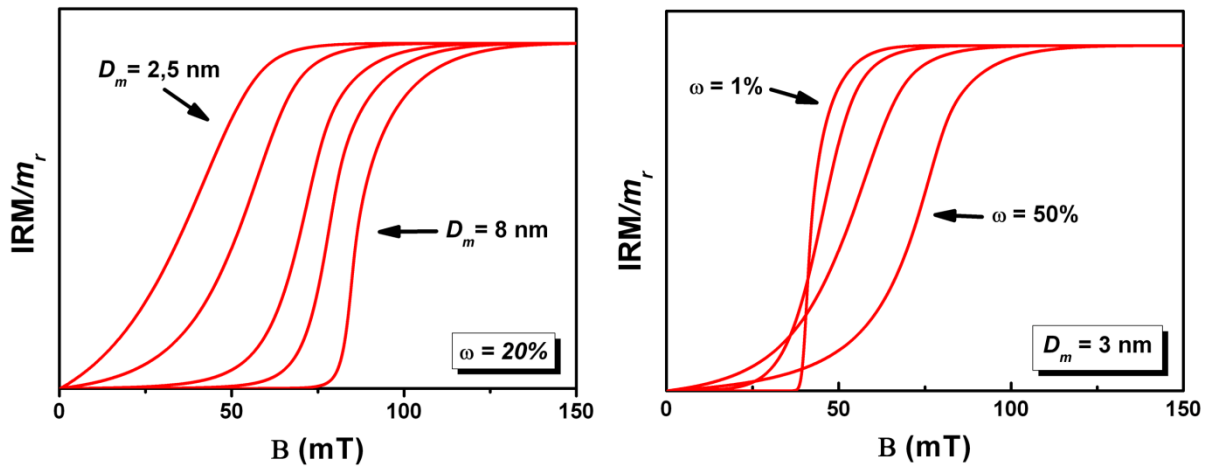


Figure IV-7 : Courbes IRM (à  $T = 2$  K), normalisées par rapport à  $m_r$ , pour une assemblée de particules avec une distribution de taille gaussienne. À gauche, effet d'un changement de diamètre médian :  $D_m$  vaut successivement 2,5 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm et 8 nm tandis que la dispersion relative est fixée à  $\omega = 20\%$ . À droite, effet d'un changement de dispersion relative :  $\omega$  vaut successivement 1 %, 8 %, 20 % et 50 % tandis que  $D_m$  est fixé à 3 nm.

Enfin, par rapport au cas des courbes ZFC/FC où seul le produit  $K_{eff}V$  a une influence sur la forme des courbes, une variation de  $K_{eff}$  (à EAM constante) modifie de manière nette la courbe IRM. Alors que l'on ne peut pas distinguer le couple ( $K_{eff} V$ ) du couple ( $K_{eff}/2, 2V$ ) pour des courbes ZFC/FC, ces deux couples de paramètres correspondent à des courbes IRM très différentes (cf. Figure IV-8). En cela, les mesures IRM sont complémentaires des mesures de susceptibilité ZFC/FC qui, elles, portent la signature de l'anisotropie magnétique par l'intermédiaire d'un retournement thermique.

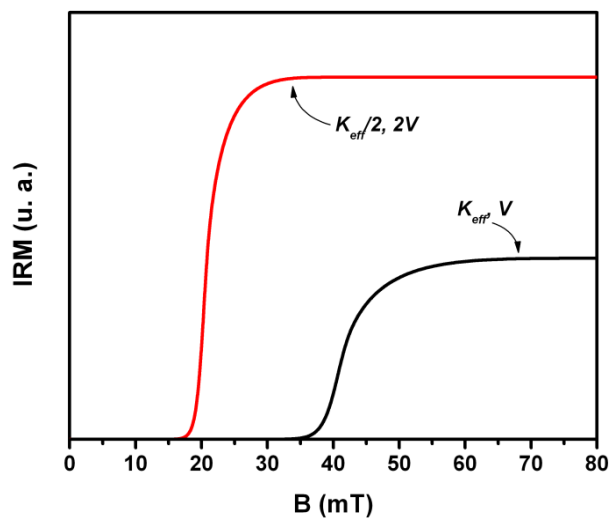


Figure IV-8 : Comparaison des courbes IRM pour les couples ( $K_{eff} V$ ) et ( $K_{eff}/2, 2V$ ).



**c. Susceptibilité irréversible et distribution de champ de retournement**

On définit la susceptibilité irréversible  $\chi_{irr}$  comme la dérivée de la courbe IRM par rapport à  $H$  :

$$\chi_{irr} = \frac{dIRM}{dH} \tag{IV.18}$$

On considère souvent que  $\chi_{irr}$  correspond à la distribution de champ de retournement (switching field distribution) d'un échantillon, ce qui permet de calculer facilement la constante d'anisotropie d'un échantillon. Comme on le voit sur la Figure IV-9, les deux courbes présentent une divergence en  $H = H_a/2$  et ont donc une forme similaire. Cependant, confondre ces deux termes n'est pas tout à fait exact (mais acceptable), même à température nulle (où la distribution de taille n'intervient donc pas).

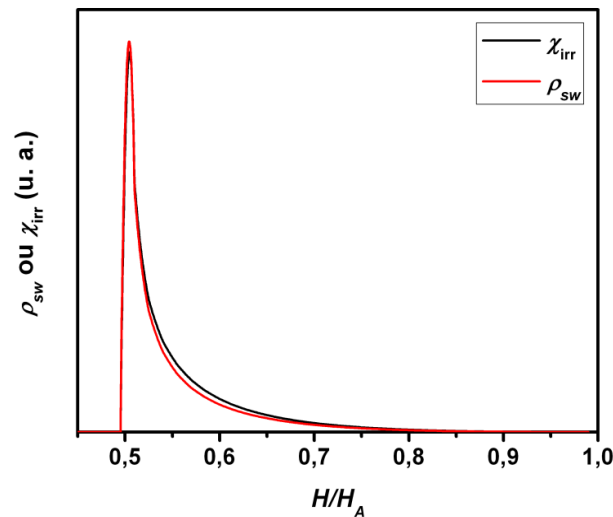
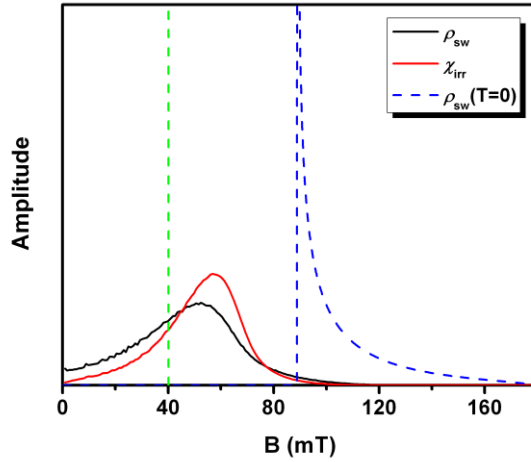


Figure IV-9 : Comparaison entre  $\rho_{sw}$  et  $\chi_{irr}$  à température nulle.

Dans le cas d'une distribution de taille à température non nulle, pour une même constante d'anisotropie  $K_{eff}$ , les plus grosses particules auront un champ de retournement plus grand que les petites, mais contribueront également davantage à  $\chi_{irr}$  que les petites. De plus, pour les particules proches de la limite superparamagnétique, on peut avoir un grand nombre de particules ayant un champ de retournement quasi nul ; celles-ci ne contribueront donc quasiment pas à  $\chi_{irr}$ .

La Figure IV-10 présente la comparaison entre  $\chi_{irr}$  et  $\rho_{sw}$  pour une assemblée de particules avec une distribution de taille gaussienne centrée sur 3 nm et avec une dispersion de 20%. La constante d'anisotropie a été fixée à 120 kJ.m<sup>-3</sup>. Le pic de  $\chi_{irr}$  ne correspond pas au champ de

retournement le plus probable, ni au champ de retournement médian. Une identification abusive peut ainsi mener à surestimer la constante d'anisotropie d'un échantillon.



**Figure IV-10 :** Comparaison de  $\chi_{irr}$ ,  $\rho_{sw}$  et  $\rho_{sw}(T = 0)$  pour une assemblée de particules à  $T = 2$  K. La distribution de taille est une gaussienne centrée sur 3 nm avec 20 % de dispersion relative. La constante d'anisotropie a été fixée à  $120 \text{ kJ.m}^{-3}$ . Le trait vertical en pointillés vert correspond à la position du pic pour la taille médiane.

#### d. Distribution de constante d'anisotropie

L'expression des courbes IRM dans le cas d'une dispersion de constante d'anisotropie s'écrit :

$$IRM(H) = \int_0^{\infty} IRM(K_{eff}, H) \rho(K_{eff}) dK_{eff} \quad (\text{IV.19})$$

Comme on peut le voir sur la Figure IV-11, la dispersion de  $K_{eff}$  élargit la zone de transition de l'IRM sans grand décalage du point d'inflexion (contrairement au cas d'une dispersion de taille, ici tous les  $K_{eff}$  contribuent avec le même poids à la courbe IRM). Ceci est d'ailleurs bien mis en évidence par les courbes  $\chi_{irr}$  et  $\rho_{sw}$  dont le pic reste très proche du champ de retournement correspondant au  $K_{eff}$  médian. Dans le cas d'une dispersion uniquement de  $K_{eff}$  il est tout à fait raisonnable de considérer que  $\chi_{irr}$  reflète la distribution de champ de retournement.

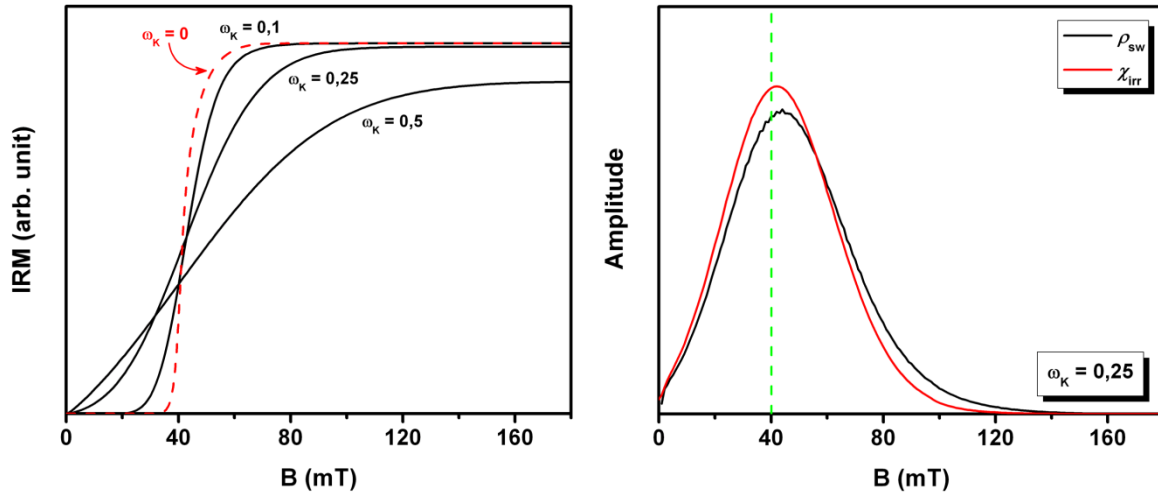


Figure IV-11 : (gauche) Courbes IRM simulées à  $T = 2$  K pour une assemblée de particules de diamètre 3 nm, avec une distribution  $\rho(K_{eff})$  gaussienne centrée sur 120 kJ.m<sup>-3</sup> et pour différentes dispersions relatives  $\omega_K$ . (droite)  $\chi_{irr}$  et  $\rho_{sw}$  calculés à  $T = 2$  K pour les mêmes particules dans le cas  $\omega_K = 0,25$ . Le trait vertical en pointillés indique la position du pic de champ de retournement dans le cas où il n'y a pas de dispersion de  $K_{eff}$ .

#### e. Cas d'une anisotropie biaxiale

Comme dans le paragraphe III (Cycles d'aimantation (basse température)), il est possible d'intégrer l'anisotropie biaxiale de second ordre dans les simulations IRM. Cependant l'expression analytique présentée dans les paragraphes précédents ne peut être utilisé car  $H_{sw}$  n'est plus symétrique par rapport à  $\pi/4$ . De la même manière que pour les cycles, il faut utiliser la méthode de Thiaville [106], [107], reposant sur une approche géométrique, pour déterminer le champ de retournement de la particule, quel que soit l'angle d'application du champ extérieur. La Figure IV-12 compare les courbes IRM à 0 K dans les cas d'une anisotropie uniaxiale et biaxiale avec  $K_1 = 1$  MJ.m<sup>-3</sup> et  $K_2 = 0,5$  MJ.m<sup>-3</sup>. Concernant le retournement, celui-ci est moins abrupt dans le cas biaxial. Ceci est dû à une distribution des champs de retournement plus large (*cf.* Figure III-5). Comparé aux cycles, on observe très clairement les deux changements de pentes dans le cas biaxial à 0,5 et 0,75  $H_a$ .

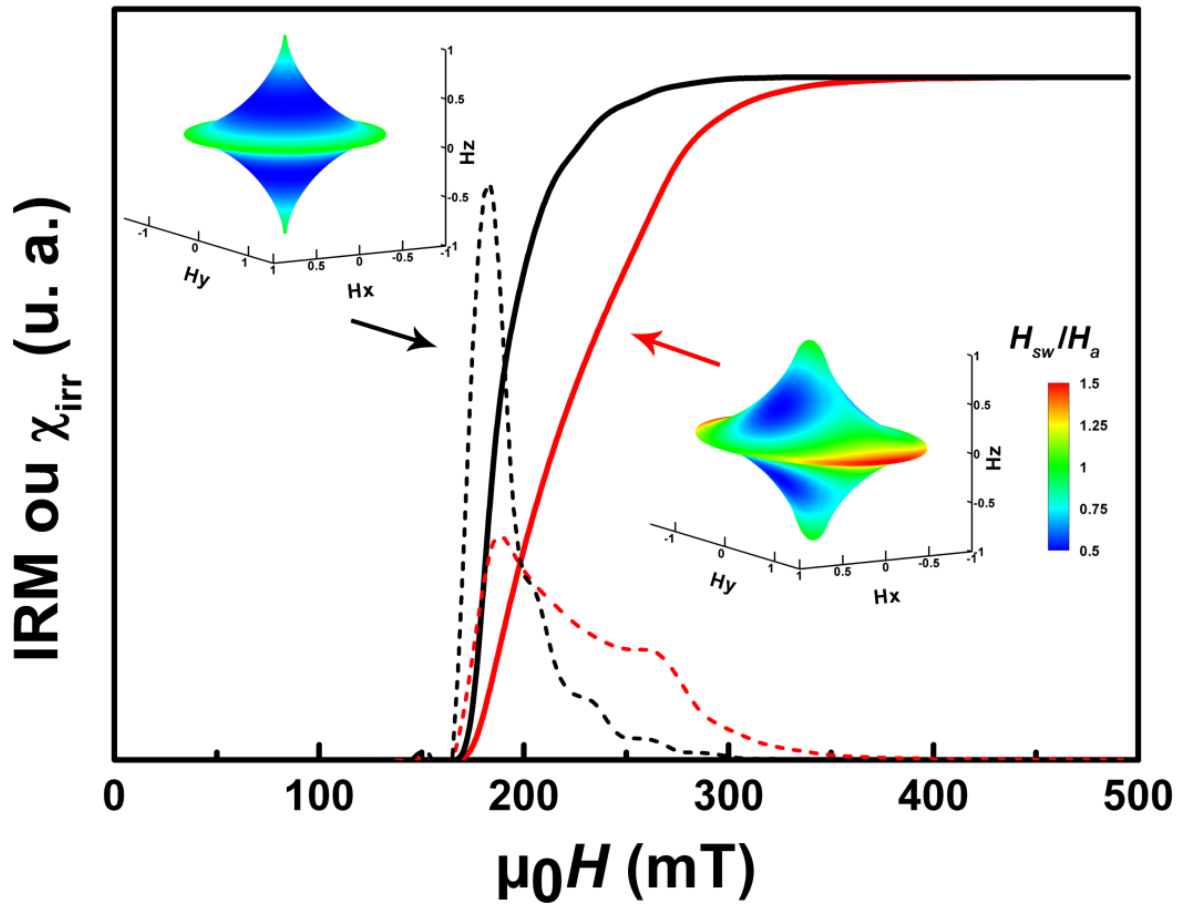


Figure IV-12 : Simulations numériques d'IRM (trait continu) et  $\chi_{\text{irr}}$  (pointillés) à 0 K dans les cas uniaxial ( $K_2 = 0$ ) (noir) et biaxial ( $|K_2/K_1| = 0,5$ ) (rouge). Les astroïdes correspondants sont montrés en insert.



# Chapitre IV

## Chapitre IV. Nanoparticules de Co en matrice

### I. Cas du cobalt dans une matrice de carbone

#### I.1 - Ajustement des mesures SQUID

Avant de regarder les propriétés magnétiques de nanoparticules de cobalt fortement diluées dans une matrice de carbone (Co dans C 0,5% vol. (Ce qui correspond à une distance moyenne centre à centre entre particules d'environ 8,6 nm dans le cas d'une distribution de distance entre premiers voisins)), il faut évaluer la quantité de matière déposée. Cette épaisseur est connue, grâce à la balance à quartz. Celle-ci a été calibrée précisément lors des thèses de C. Raufast (Lyon 2007) et N. Blanc (Lyon 2009) à l'aide de mesures de réflectométrie de rayons X. L'échantillon utilisé lors des mesures présentées par la suite est constitué de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de carbone, il a été synthétisé dans la source classique et présente donc une distribution de taille lognormale.

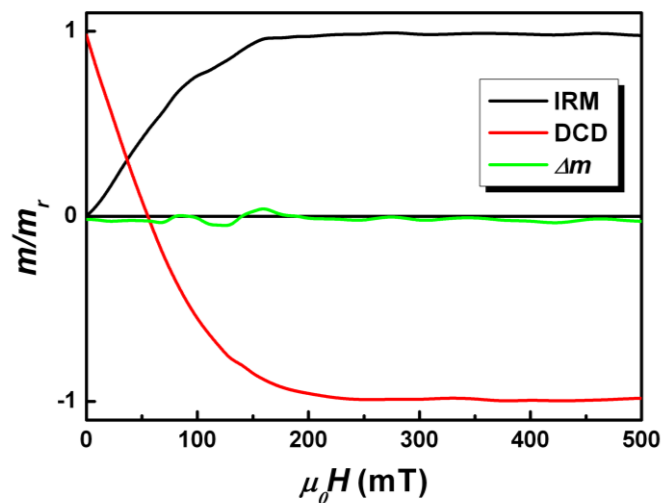


Figure I-1 : courbes IRM, DcD et  $\Delta m$  à 2 K pour un échantillon (sans interactions) de nanoparticules de Co encapsulées dans une matrice de carbone amorphe.

De même, dans le but de caractériser les propriétés magnétiques intrinsèques des particules, il faut pouvoir s'affranchir de toute interaction possible entre les agrégats. La matrice isolante de carbone amorphe (pas d'interactions RKKY) et la très forte dilution (pas de super-échange et des interactions dipolaires faibles) sont deux arguments qui permettent d'aller en ce sens. Afin de vérifier cette hypothèse, traçons les courbes IRM, DcD et  $\Delta m$  de

## I Cas du cobalt dans une matrice de carbone

cet échantillon (*cf.* Figure I-1). La courbe  $\Delta m$  est confondue avec l'axe des abscisses, preuve de l'absence d'interactions détectables dans cet échantillon.

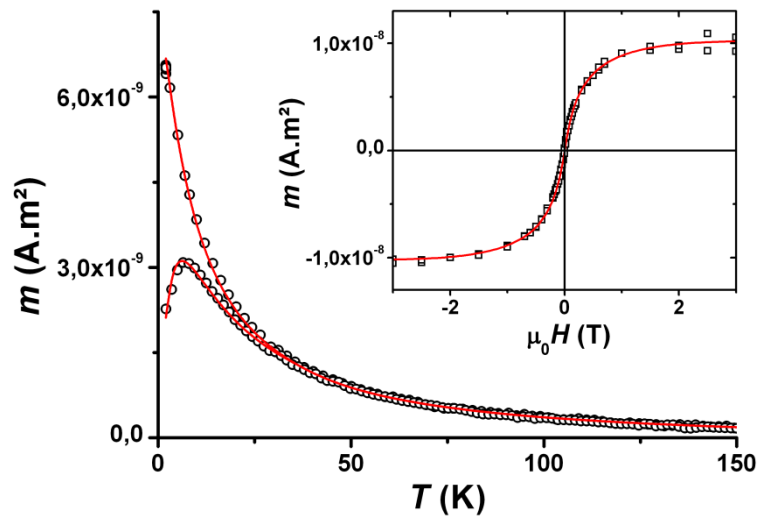


Figure I-2 : Courbes ZFC-FC et cycle d'aimantation à 300 K pour l'échantillon Co : C. Les courbes rouges correspondent au triple ajustement.

Les courbes ZFC-FC et le cycle d'aimantation à 300 K sont présentés sur la Figure I-2. Les paramètres déduits du triple ajustement [84] (*cf.* Chapitre III.II.5 - ) sont une distribution log-normale avec un diamètre magnétique médian de 2,0 nm et une dispersion de 0,36. La constante d'anisotropie déduite est de  $90 \text{ kJ.m}^{-3}$ .

Afin de vérifier ces résultats, un ajustement de la courbe IRM est effectué (*cf.* Chapitre III.IV.3 - ). Cependant, avec le même jeu de paramètres que pour le triple ajustement, il est impossible de reproduire correctement les données expérimentales (courbes rouge, Figure I-3). Dans le but de concilier les différentes courbes, la première approche consiste à introduire une distribution de la constante d'anisotropie dans les paramètres ajustables, ce choix a déjà été abordé dans la littérature afin d'ajuster des courbes ZFC-FC pour des particules de CoPt [122]. L'ajout d'une dispersion d'anisotropie peut se justifier par les différentes formes des particules ou la présence de facettes supplémentaires. Ce paramètre permet d'ajuster la courbe IRM (*cf.* courbes bleues, Figure I-3). La distribution de taille reste la même, la distribution de constante d'anisotropie étant une gaussienne centrée sur  $94 \text{ kJ.m}^{-3}$  avec une dispersion relative de 0,97. Néanmoins, l'ajout d'une distribution de constante d'anisotropie avec une si grande dispersion ne permet plus de reproduire les courbes ZFC-FC quelle que soit la distribution de taille des particules.

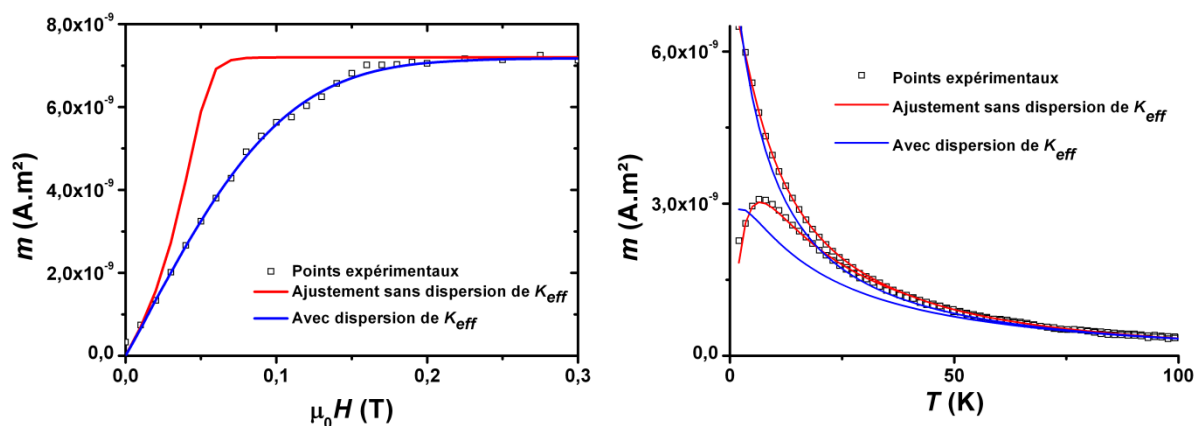


Figure I-3 : Ajustement des courbes IRM à 2 K et ZFC-FC avec et sans distribution de constante d'anisotropie.

Pour comprendre ce désaccord des paramètres obtenus, il faut se pencher sur le mode de retournement des particules lors des différentes mesures. Dans le cas des courbes de susceptibilité, le retournement est d'origine thermique et l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la probabilité de passer la barrière d'énergie. Les mesures de susceptibilité étant effectuées à très faible champ, on peut considérer le « chemin » suivi par l'aimantation pour se retourner, indépendamment de la direction du champ appliqué, *i.e.* l'aimantation passera là où la barrière d'énergie est la plus basse. Pour la mesure IRM, les mesures sont effectuées à température fixe (2 K) et le retournement de l'aimantation est dû au champ appliqué. L'aimantation suit un chemin imposé par le champ appliqué et se retourne si le champ appliqué est supérieur au champ de retournement défini dans l'astroïde. Cette différence est particulièrement importante : l'ajout d'une contribution biaxiale modifie totalement l'aspect des courbes IRM (*cf.* Chapitre III.III.3 - et Chapitre III.IV.3 - e) alors que dans le cas du retournement thermique (ZFC-FC), l'ajout d'une contribution biaxiale ne sera pas perçue. En effet, le temps de retournement  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$  dépend de la barrière d'énergie  $\Delta E$ , égale à  $|K_1| \cdot V$  et ne dépendant pas de  $K_2$ . Même si le préfacteur  $\tau_0$  varie en fonction de  $K_2$ , cette dépendance est masquée par la dépendance exponentielle de  $\tau$  avec  $K_1$ . C'est pourquoi les mesures de susceptibilité à faible champ ne peuvent pas fournir d'informations sur le terme d'anisotropie biaxiale, mais seulement sur la barrière d'énergie minimale, *i.e.* la constante d'anisotropie de l'axe facile. De plus, les études  $\mu$ -SQUID ont montré que les nanoparticules de Co possèdent une contribution biaxiale [100]. Il est donc naturel de l'incorporer dans les simulations.



## I Cas du cobalt dans une matrice de carbone

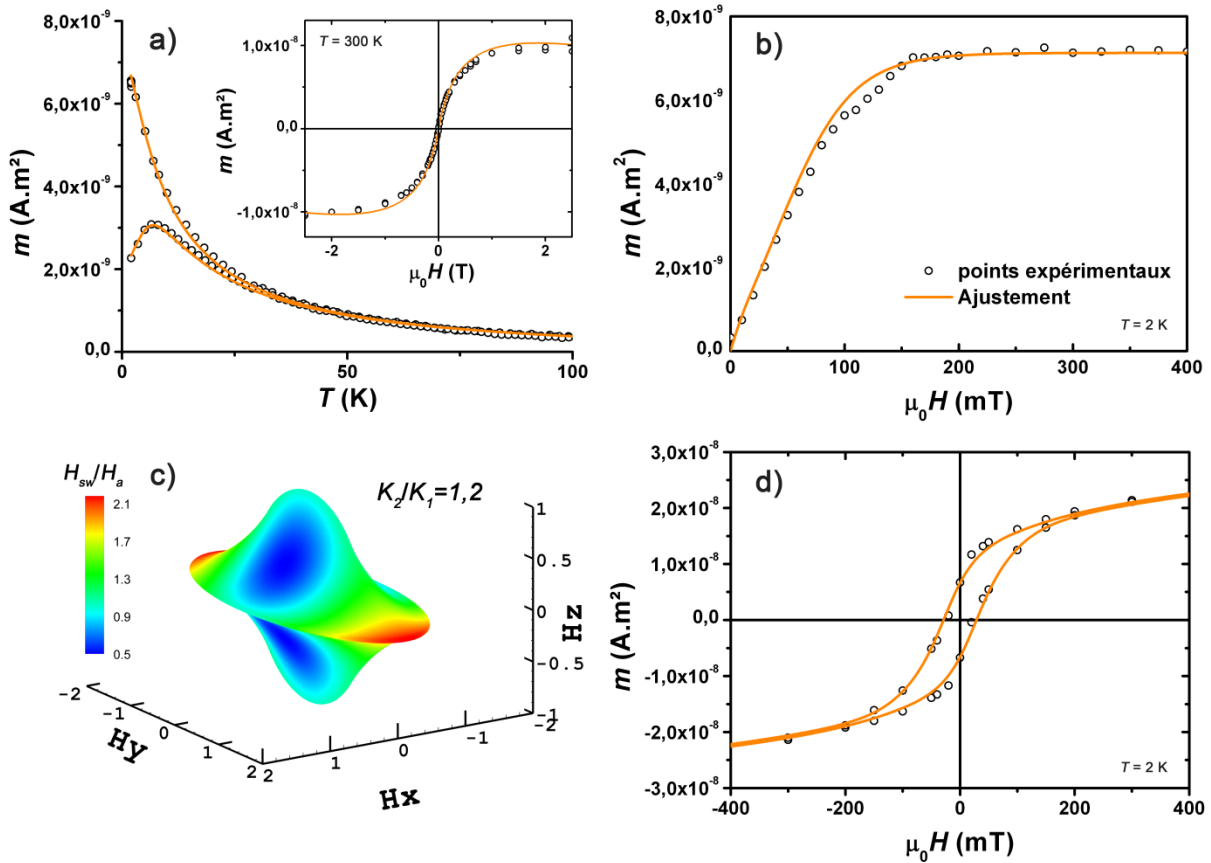


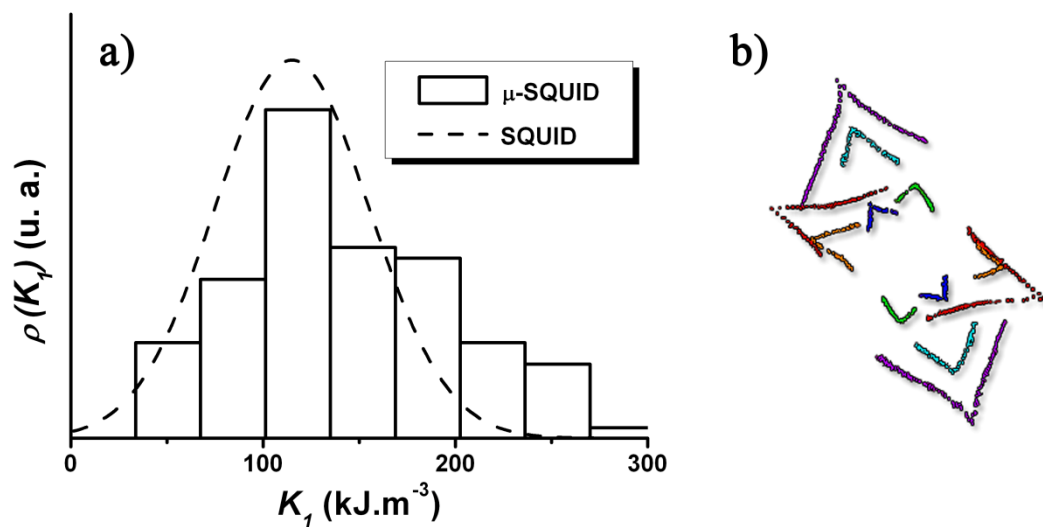
Figure I-4 : Ajustement des courbes ZFC-FC (a), IRM à 2 K (b) et les cycles d'aimantation à 2 K (d) et 300 K (a) avec le même jeu de paramètres. La prise en compte d'un terme d'anisotropie de second ordre ( $|K_2/K_1| = 1,2$ ) (l'astroïde correspondant est représenté en (c)) ainsi qu'une distribution de  $K_1$  sont nécessaires pour reproduire toutes les courbes.

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des paramètres déduits des différents ajustements. Les couleurs sont associées aux ajustements sur les Figure I-2, Figure I-3 et Figure I-4.

Technique d'ajustement	$D_{mm}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_1$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\omega_K$	$K_2/K_1$
<b>Triple ajustement</b>	$2,0 \pm 0,2$	$0,36 \pm 0,02$	$90 \pm 20$	-	-
<b>IRM avec dispersion d'anisotropie</b>	$2,0 \pm 0,2$	$0,36 \pm 0,02$	$94 \pm 20$	$0,97 \pm 0,1$	-
<b>Avec contribution biaxiale</b>	$2,1 \pm 0,2$	$0,31 \pm 0,02$	$115 \pm 10$	$0,35 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$

La Figure I-4 présente les courbes précédentes ajustées avec une contribution biaxiale fixe. Néanmoins, l'ajout de cette contribution seule ne permet pas d'ajuster la courbe IRM et une distribution de  $K_1$  avec une faible dispersion est nécessaire à la bonne reproduction des

données expérimentales. Ce scénario est répété pour le cycle d'aimantation à 2 K et le même jeu de paramètres reproduit également les valeurs expérimentales. Un nombre non négligeable de particules étant dans l'état superparamagnétique (~15% du signal magnétique), il est nécessaire de superposer un faible signal superparamagnétique au signal des particules dans l'état bloqué. Les valeurs déduites sont présentées dans le Tableau I-1. De plus, la faible dispersion dans la distribution de constante d'anisotropie  $K_1$  ne gêne pas l'ajustement des courbes de susceptibilité et est comparable à celle observée en  $\mu$ -SQUID (cf. Figure I-5). Cette dernière a été calculée à partir des différentes mesures  $\mu$ -SQUID sur des particules (~100) de Co effectuées par O. Gaier lors de son stage post-doctoral à l'institut Néel.

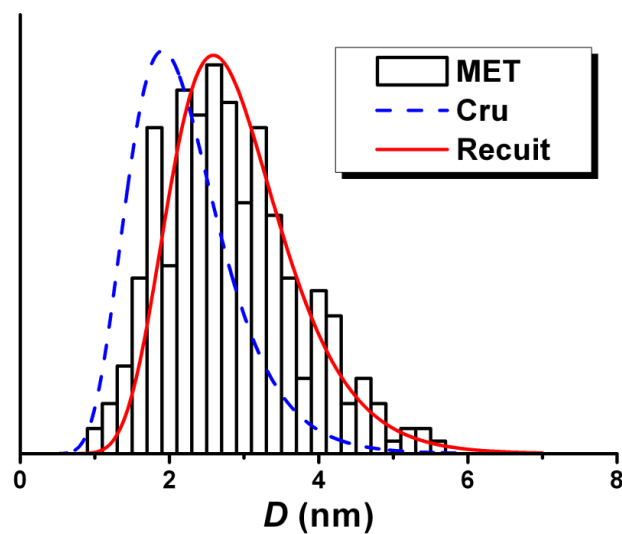


**Figure I-5 : Distributions des constantes d'anisotropies effectives  $K_1$  (a) déduites des astéroïdes mesurés par  $\mu$ -SQUID (b) et des ajustements des mesures SQUID.**

Malgré la précision du triple ajustement, la détermination complète des paramètres physiques, impliqués dans le retournement de l'aimantation dans les nanoparticules, est améliorée en couplant les résultats issus de différentes mesures impliquant différents processus de retournement de l'aimantation. Il s'agit de la première méthode combinant autant de mesures ajustées avec le même jeu de paramètres. Il en ressort une meilleure détermination des paramètres physiques. En effet, malgré l'ajout de nouveaux paramètres, cette technique est beaucoup plus sensible du fait des nombreuses courbes ajustées (chaque courbe étant très sensible à certains paramètres). De plus, cette approche, ne nécessitant aucune mesure complexe, permet de distinguer clairement la nature biaxiale de l'anisotropie des nanoparticules de Co et d'évaluer la dispersion de  $K_1$ .

## I.2 - Démixtion à la surface de nanoparticules de cobalt noyées dans une matrice de carbone

Si l'on compare les valeurs de la distribution de taille magnétique de l'étude précédente avec la distribution de taille physique déduite d'observations en MET (cf. Figure I-6), nous remarquons que l'ajustement donne un diamètre magnétique réduit d'environ 1 nm, correspondant approximativement à l'épaisseur d'une couche atomique magnétiquement « morte » (portant un très faible signal magnétique). Rappelons qu'à l'état massif, le cobalt est immiscible avec le graphite [123].



**Figure I-6 : Histogramme de taille déduit des observations MET ; Distribution des diamètres magnétiques déduits des ajustements avant et après recuit pour des nanoparticules de Co encapsulées dans une matrice de C.**

Un recuit à 500 °C sous vide modifie drastiquement l'allure des courbes (cf. Figure I-7). La température maximale du pic de la ZFC ( $T_{max}$ ) et le champ coercitif sur le cycle à basse température (2 K) augmentent de façon significative (cf. Tableau I-2). Cependant, la courbe IRM après recuit ne se décale pratiquement pas vers les forts champs. A l'inverse, la courbe sature à un plus fort moment, soit la signature d'un volume magnétique ayant augmenté (cf. Figure IV-5). La même conclusion s'obtient en regardant le cycle à haute température sensible à la distribution de taille. Enfin, l'ajustement des différentes courbes révèle que ce n'est pas l'anisotropie magnétique qui augmente de façon significative, mais le diamètre magnétique des nanoparticules. La couche magnétiquement morte disparaît presque complètement après recuit comme on le voit sur la Figure I-6. Le carbone amorphe est, à

notre connaissance, le seul matériau permettant de retrouver la distribution de taille initiale après recuit. D'autres matrices telles que Si ou Ge diffusent à l'interface, conduisant à la formation d'alliages d'interface [124].

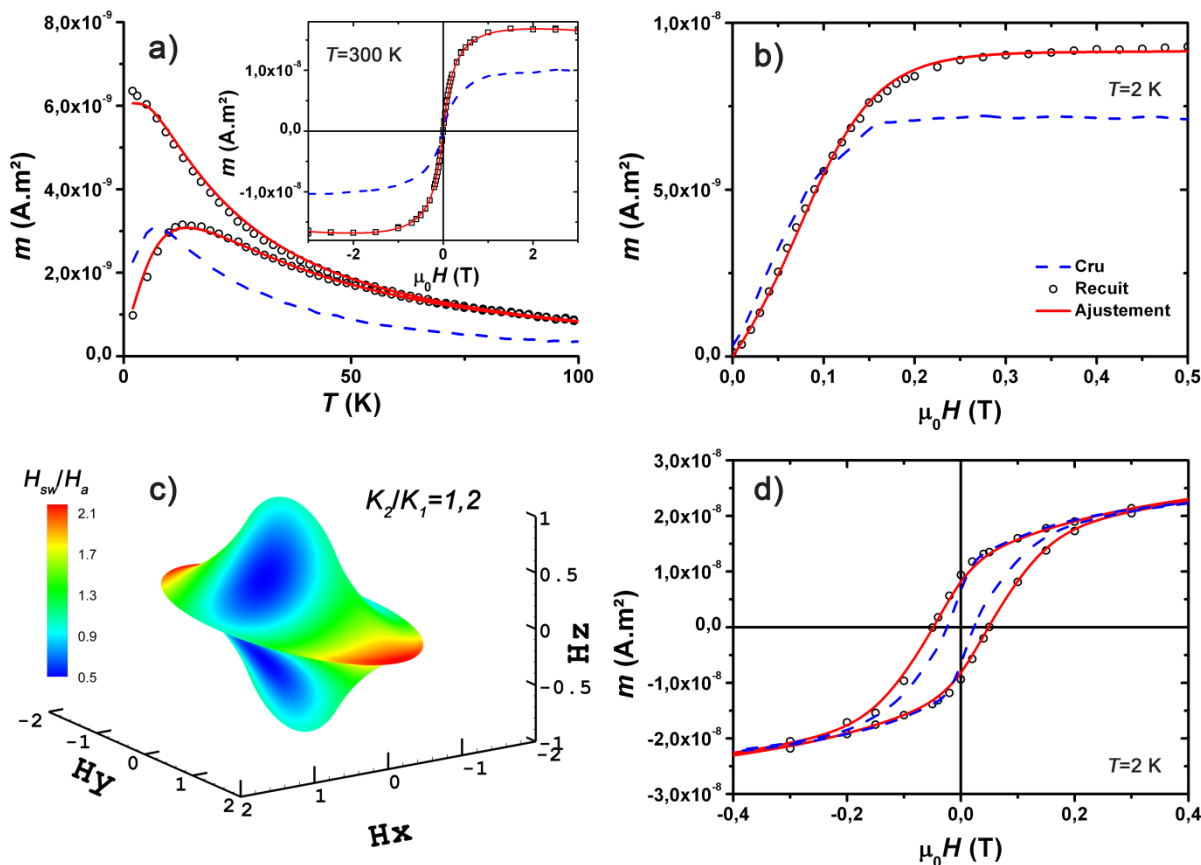


Figure I-7 : Ajustement des courbes ZFC-FC (a), IRM à 2 K (b), et les cycles d'aimantation à 2 (d) et 300 K (a) avec le même jeu de paramètres pour l'échantillon de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de C après recuit. L'astroïde permettant ce multiple ajustement est présenté en (c). Les courbes de l'échantillon cru sont représentées en pointillés.

Tableau I-2 : Maximums de la ZFC ( $T_{max}$ ), champs coercitifs ( $\mu_0 H_c$ ) et paramètres déduits de l'ajustement des mesures SQUID pour l'échantillon de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de C avant et après recuit.

	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$D_m m$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_I$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\omega_K$	$K_2/K_1$
<b>Co : C cru</b>	6,5	25	2,1 ± 0,2	0,31 ± 0,02	115 ± 10	0,35 ± 0,05	1,2 ± 0,2
<b>Co : C recuit</b>	13	50	2,8 ± 0,2	0,28 ± 0,02	140 ± 10	0,41 ± 0,05	1,2 ± 0,2

## I Cas du cobalt dans une matrice de carbone

Des expériences de spectroscopie sur des échantillons comparables ont été effectuées [125]. Il en ressort que la forte liaison chimique entre les atomes de carbone et les premières couches des agrégats de Co, est confirmée par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) par la présence du pic caractéristique de carbure. Ce pic disparaît après recuit, le recuit modifie donc l'interface C-Co et explique l'augmentation de la taille magnétique des agrégats déduite des données SQUID. L'XPS et la spectroscopie Raman apportent la preuve, par la disparition du carbure après recuit, qu'il existe une démixtion à l'interface Co-C. Il faut donc en tenir compte pour déterminer avec précision les propriétés magnétiques des particules. La liaison chimique entre les atomes de carbone et les atomes métalliques de cobalt à la surface de l'agrégat peut fortement influencer les propriétés électroniques et réduire l'aimantation du cobalt à l'interface [126].

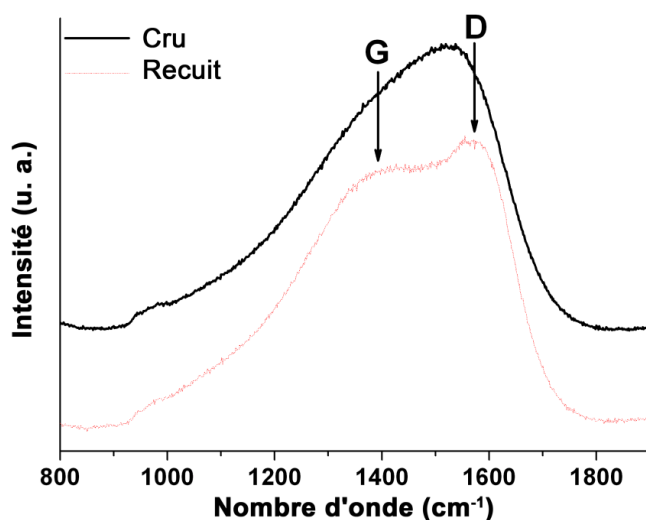


Figure I-8 : Spectroscopie Raman de carbone « cru » (après dépôt) et recuit. Les pics correspondent aux modes amorphe (D) et graphite E2G (G) du carbone.

En effet, l'ajustement des courbes d'aimantation montre que l'augmentation de  $T_{max}$  est principalement due à une augmentation du diamètre magnétique de la particule (cf. Tableau I-2). Recuire les échantillons à 500°C favorise la graphitisation de la matrice et élimine la couche morte sans détériorer la distribution de taille des nanoparticules. Une simple mesure magnétique (SQUID), soigneusement analysée, permet de déterminer la présence d'une couche morte magnétique. On remarque également un élargissement de la distribution de constante d'anisotropie, le recuit ayant peut-être favorisé l'apparition d'un plus grand nombre de facettes supplémentaires ou incomplètes.

## II. Nanoparticules de cobalt : influence de la matrice

### II.1 - Introduction

La caractérisation des échantillons étant réalisée hors de l'enceinte ultra vide dans laquelle ils ont été synthétisés, il est nécessaire de les protéger pour éviter toute pollution ou oxydation. Les particules sont donc encapsulées dans une matrice. Différents types de matrices ont été utilisés pour encapsuler les agrégats. Chaque matrice est choisie pour ses propriétés spécifiques.

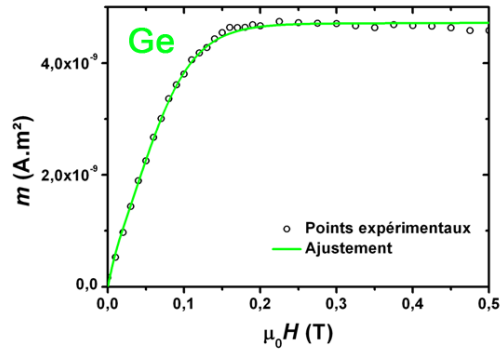
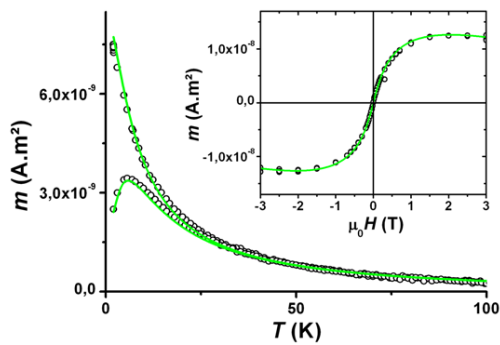
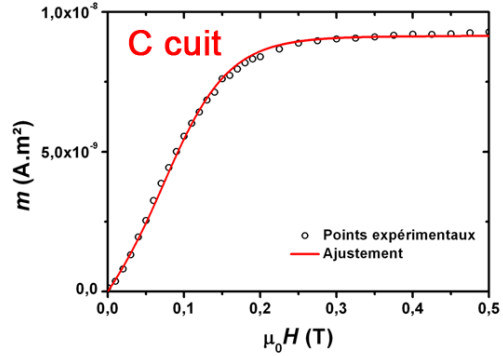
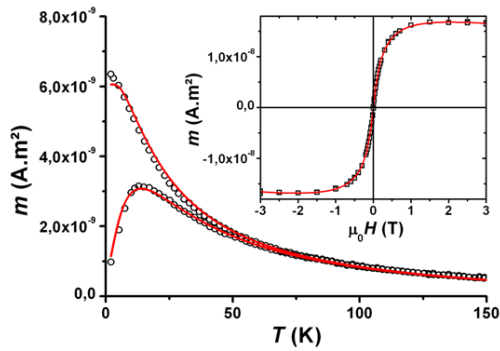
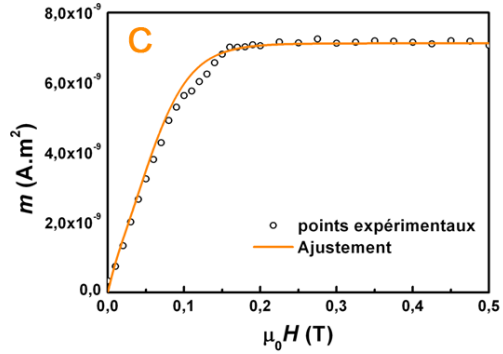
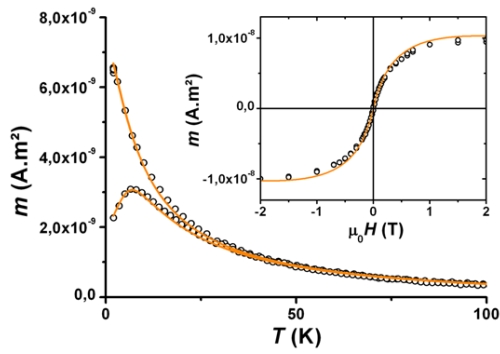
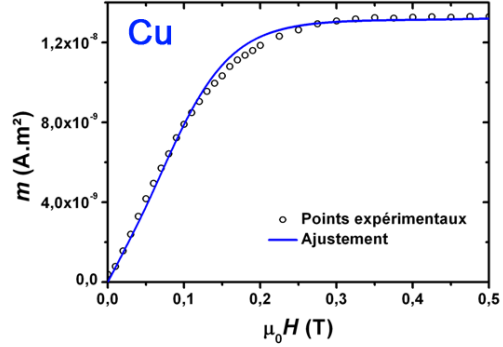
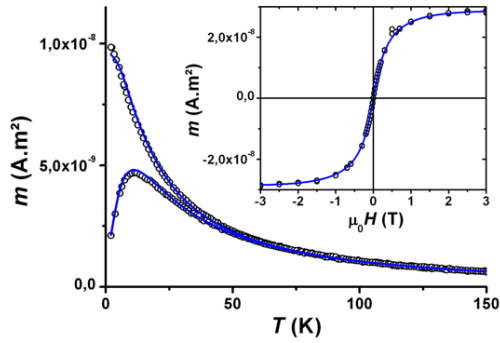
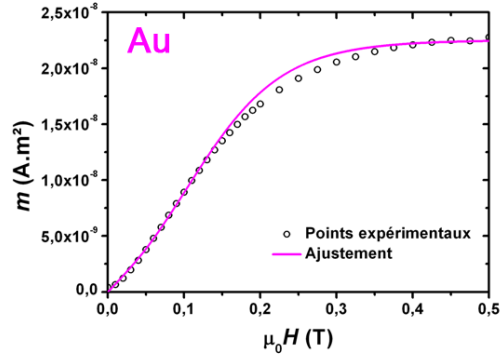
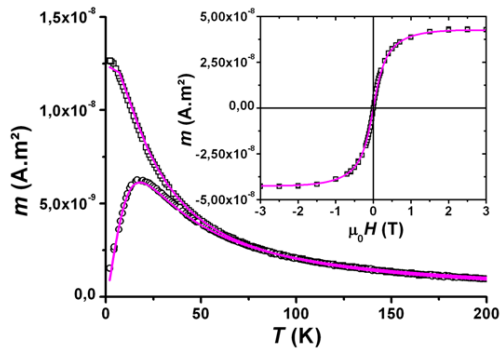
- Deux matrices de métaux nobles (Au et Cu), pour les études de magnéto-transport.
- Le carbone amorphe, pour sa transparence aux électrons pour les observations MET et pour la caractérisation sur synchrotron.
- Le germanium semi-conducteur.
- Une matrice isolante de MgO (*cf.* Annexe B).

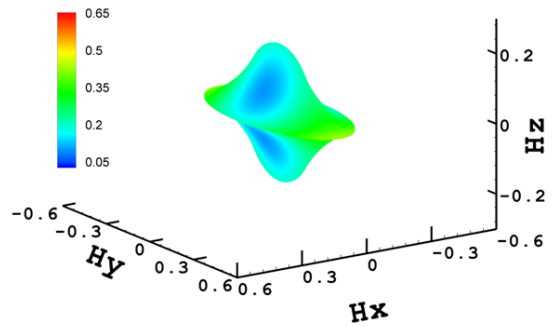
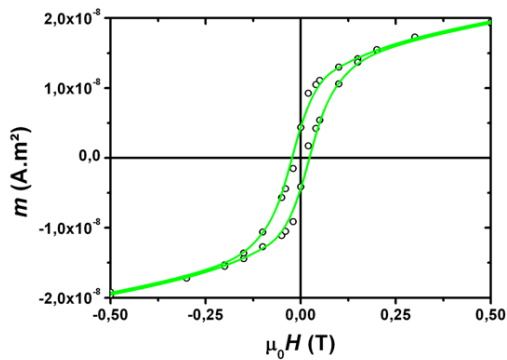
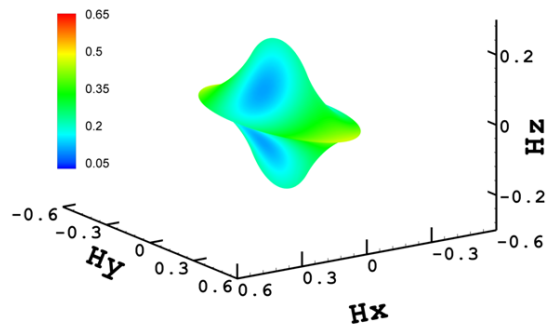
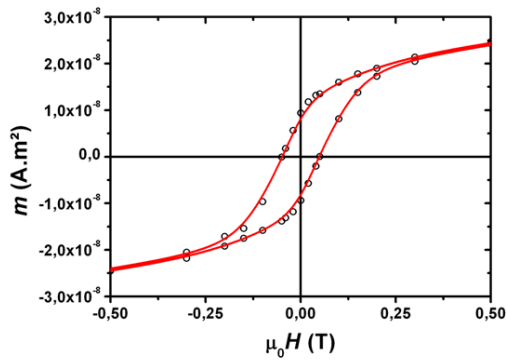
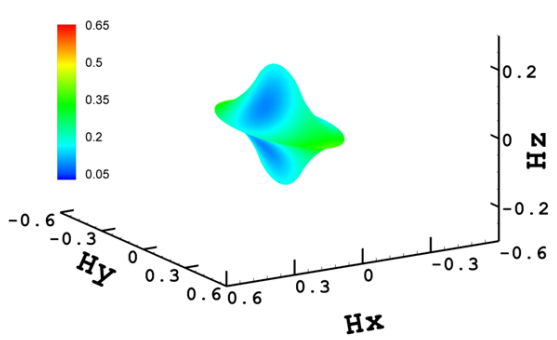
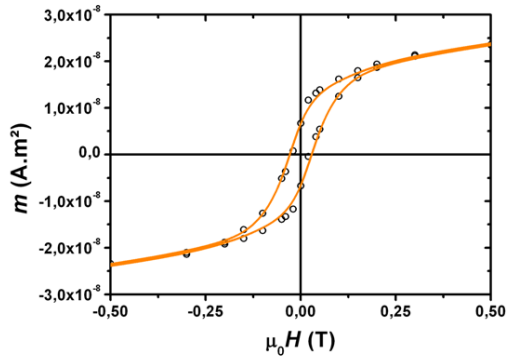
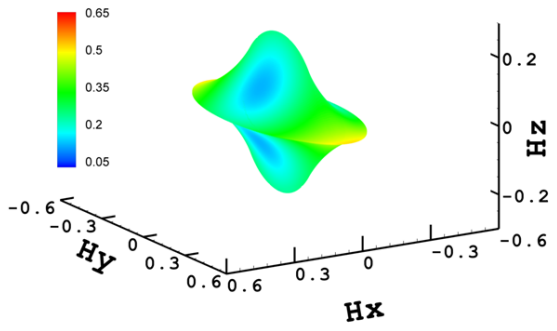
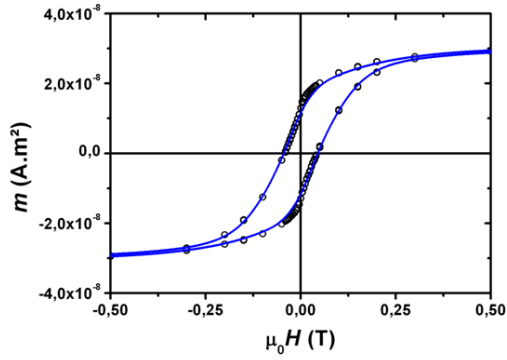
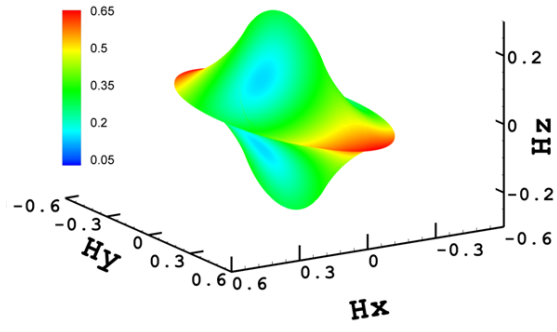
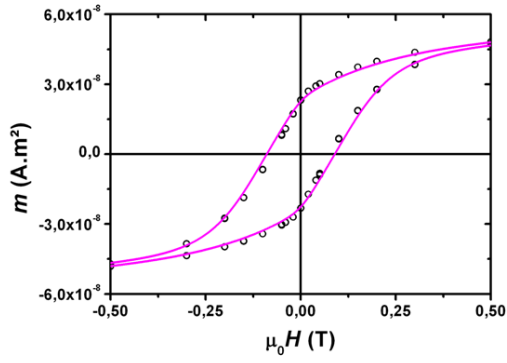
L'objectif est d'étudier l'impact sur les propriétés magnétiques des effets d'interface. Par exemple, dans le cas des matrices métalliques, il peut exister un fort couplage spin-orbite à l'interface entre les atomes de la particule et de la matrice (exemple : particules de Co dans une matrice de Pt [127]).

### II.2 - Résultats

Comme dans la section précédente, nous nous intéressons aux propriétés intrinsèques des particules. Les échantillons sont donc très fortement dilués pour pouvoir être considérés sans interactions. Les particules sont produites dans les mêmes conditions. Les cycles d'aimantation à haute et basse température, les courbes ZFC-FC ainsi que la courbe IRM pour chaque matrice sont représentés sur la Figure II-1. Les différentes courbes présentent l'allure caractéristique d'une assemblée de nanoparticules à savoir une transition entre le régime bloqué à basse température et le régime superparamagnétique à haute température. Au premier abord, l'allure des courbes est modifiée en fonction de la matrice utilisée.  $T_{max}$  ainsi que le champ coercitif  $\mu_0 H_c$  à basse température varient d'un facteur trois suivant la matrice utilisée. Une conclusion hâtive serait de penser que la constante d'anisotropie est triplée dans l'or par rapport au carbone. Les résultats déduits des ajustements sont regroupés dans le Tableau II-1. Pour chaque matrice, les courbes ont été ajustées avec le même jeu de paramètres et avec une anisotropie biaxiale de second ordre pour l'IRM et le cycle à 2 K.

## II Nanoparticules de cobalt : influence de la matrice







## II Nanoparticules de cobalt : influence de la matrice

Figure II-1 : Ajustement des courbes IRM, ZFC-FC et les cycles d'aimantation à 2 et 300 K avec le même jeu de paramètres pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans différentes matrices (Au, Cu, C, C recuit, Ge). La prise en compte d'un terme d'anisotropie de second ordre (l'astroïde correspondant est représenté) ainsi qu'une distribution de  $K_1$  est nécessaire pour reproduire toutes les courbes. (Échantillons NT10-10, -18, -15, -31)

Tableau II-1 : Maximum de la courbe ZFC ( $T_{max}$ ), Champs coercitifs à basse température (2 K), et paramètres magnétiques (distribution de taille magnétique et de constante d'anisotropie magnétique) déduits de l'ajustement des mesures SQUID.

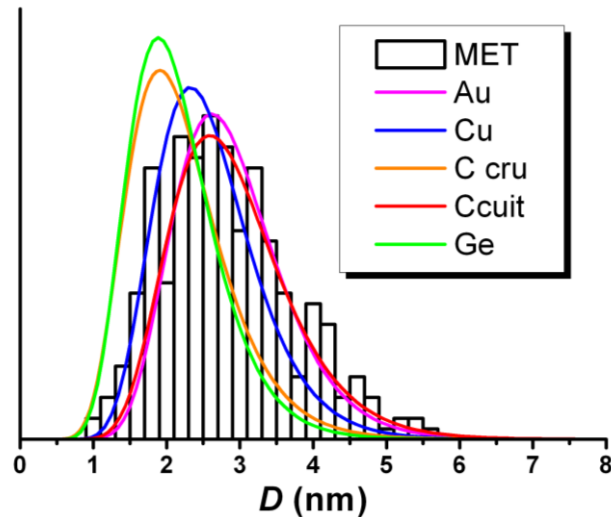
	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$D_m$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_1$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\omega_K$	$K_2/K_1$
Co : Au	17	85	$2,8 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,05$	$190 \pm 10$	$0,47 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,2$
Co : Cu	12	40	$2,5 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,05$	$155 \pm 10$	$0,40 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$
Co : C cru	6,5	25	$2,1 \pm 0,2$	$0,31 \pm 0,05$	$115 \pm 10$	$0,35 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$
Co : C cuit	13	50	$2,8 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,05$	$140 \pm 10$	$0,41 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$
Co : Ge	6	17	$2,05 \pm 0,2$	$0,29 \pm 0,05$	$130 \pm 10$	$0,37 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,2$

### a. Distribution de taille magnétique

Les ajustements des courbes expérimentales sont présentés sur la Figure II-1 tandis que la Figure II-2 regroupe les distributions de tailles obtenues des ajustements pour les cinq différentes matrices.

- Matrice d'or : la distribution de taille magnétique se superpose à l'histogramme de taille des observations MET. Il n'y a pas d'interdiffusion à l'interface Co-Au. À l'échelle nano comme à l'état massif, le cobalt et l'or sont immiscibles [128].
- Matrice de cuivre : la taille magnétique est légèrement inférieure à celle établie par MET. Pourtant à l'état massif, Cu et Co sont immiscibles, laissant entendre qu'à l'échelle nano, il peut y avoir une faible interdiffusion à l'interface. Cette interdiffusion peut conduire à une couche d'alliage non magnétique, et donc une diminution du diamètre magnétique, telle que précédemment relevé dans les matrices de niobium ou silicium. Cependant  $D_m(\text{Cu}) > D_m(\text{C})$ , et la différence avec la matrice d'or rentre dans les incertitudes de mesure.
- Matrice de carbone : se reporter à la section I.

- Matrice de germanium : La taille magnétique déterminée à partir des ajustements est très inférieure à celle établie par MET. A l'état massif, le Co et le Ge sont miscibles et forment un alliage à l'interface. L'interdiffusion avec la matrice, déjà observée dans la référence [124], est ici aussi, clairement mise en évidence.



**Figure II-2 :** Histogramme de taille déduit des observations MET ; Distributions des diamètres magnétiques déduits des ajustements pour des nanoparticules de Co encapsulées dans des matrices de Au, Cu, C, C recuit et Ge.

### b. Constantes d'anisotropie magnétique

Comme dit précédemment,  $T_{max}$  n'augmente pas dans les mêmes proportions que  $K_{eff}$ . Effectivement, une légère variation de la taille médiane de la distribution de taille modifie considérablement les courbes ZFC-FC et, par conséquent  $T_{max}$ . Ces résultats soulignent que l'utilisation de  $T_{max}$  comme une indication de l'anisotropie magnétique de nanoparticules est trompeuse. En effet, la valeur de  $T_{max}$  est définie par la distribution d'EAM de l'ensemble des particules sondées, qui elle-même dépend de la constante d'anisotropie et du volume magnétique. Les distributions de constante d'anisotropie selon la matrice sont présentées sur la Figure II-3. La constante d'anisotropie effective médiane dans les matrices métalliques nobles est plus grande que celle des matrices C et Ge. En effet, l'hybridation électronique peut augmenter ou diminuer le moment magnétique et plus précisément le moment orbital des atomes à l'interface [129–131], ceci en fonction de l'élément chimique composant la matrice. L'hybridation de l'or dans des particules FeAu est explicitée au Chapitre V.III. Néanmoins,

## II Nanoparticules de cobalt : influence de la matrice

ces valeurs d'anisotropie sont inférieures à celle du matériau à l'état massif et restent dans la même plage de valeurs.

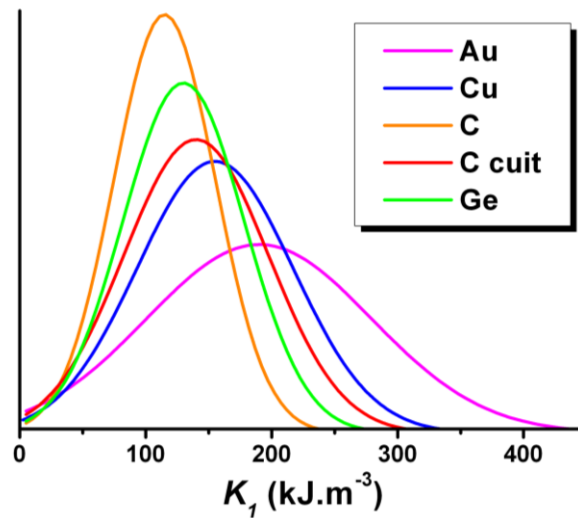


Figure II-3 : Distributions des constantes d'anisotropie magnétique  $K_1$  déduits des ajustements pour des nanoparticules de Co encapsulées dans des matrices de Au, Cu, C, C recuit et Ge.

Les dispersions des valeurs de  $K_1$  et  $D_m$  sont plus faibles dans les matrices qui interdiffusent. La distribution de constantes d'anisotropie magnétique ainsi que la contribution biaxiale proviennent de facettes supplémentaires ou incomplètes à la surface des particules [100]. Comment sont complétées ces facettes lorsqu'il y a interdiffusion ? Au regard des résultats, l'homogénéisation des particules dans les cas où il y a interdiffusion est une hypothèse permettant d'expliquer les diminutions de dispersion dans ces matrices. Cette observation montre que, malgré tous les effets de matrice, atomique ou électronique, l'anisotropie magnétique des particules reste dominée par la forme et la structure cristalline de l'interface, c'est à dire, les facettes supplémentaires ou incomplètes. Enfin le rapport  $K_1/K_2$  semble indépendant de la matrice.

### III. Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

#### III.1 - Introduction

Une des applications technologiques directes des nanoparticules magnétiques est l'enregistrement magnétique. La capacité de stockage peut être considérablement augmentée par l'élaboration d'assemblages plus dense. Toutefois, une haute densité dans les assemblées implique de fortes interactions dipôle-dipôle entre les particules, et dans les applications technologiques telles que l'enregistrement magnétique, c'est une question d'une importance cruciale. La complexité du problème provient des caractéristiques à longue distance et anisotrope des interactions dipolaires. Pour les applications d'enregistrement magnétique, chaque nanoparticule magnétique est traitée comme un bit magnétique indépendant. Par conséquent, il est souhaitable d'estimer et de réduire les interactions dipolaires de l'ensemble. D'autre part, pour les circuits logiques, l'objectif est d'améliorer et de maîtriser l'effet lié aux interactions dipolaires afin de transférer une information ou bit magnétique entre deux points éloignés d'un système sans que cela ne perturbe l'ensemble des bits magnétiques.

##### a. État de l'art : théorie

Les assemblées de particules en interactions posent de nombreuses questions (non résolues) sur l'effet d'une interaction à longue distance. Actuellement, de nombreuses études théoriques (souvent par simulations Monte Carlo) ont démontrées des effets opposés : le temps de relaxation peut s'allonger ou raccourcir *i.e.* la barrière d'énergie augmente ou diminue [58], [132–138]. En effet, intégrer l'effet des interactions pose de nombreuses difficultés, ainsi que la prise en compte de distributions de tailles et de l'orientation aléatoire des axes d'anisotropie.

L'influence des interactions sur les courbes d'hystérésis est problématique. D'une manière générale,  $\mu_0 H_c$  et  $M_r/M_s$  ont tendance à diminuer avec l'augmentation des interactions, mais des tendances contradictoires ont été relevées dans la littérature [139–143].

La dynamique de retournement de l'aimantation mesurée en ZFC au SQUID suit une loi de type Néel-Brown (*cf.* équation II.2) pour des particules sans interactions. Dans le cas de particules en interactions, deux types de loi sont généralement utilisées : une première loi empirique dite de Vogel-Fulcher (VF) :

### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B(T-T_0)}} \quad (\text{III.1})$$

avec  $T_0$  une température phénoménologique représentative de « l'intensité » des interactions, mais ne reposant sur aucun modèle analytique. Une température « d'interaction » a aussi été introduite par Allia afin de modéliser les courbes à haute température (dans l'état superparamagnétique) [144].

La seconde est dérivée des verres de spins et est décrite par une loi d'échelle caractéristique :

$$\tau = \tau' \left( \frac{T_g}{T - T_g} \right)^{z\nu} \quad (\text{III.2})$$

avec  $\tau'$  un temps caractéristique,  $T_g$  la température de transition vitreuse et  $z\nu$  un exposant critique. Cependant, l'analogie avec les verres de spin est valable pour des systèmes denses ou très concentrés et reste assez éloignée des cas de notre étude.

Une autre description des interactions interparticules a été introduite par Dormann et *al.* (Modèle Dormann-Bessais-Fiorani (DBF)) [145]. Dans leurs calculs, l'énergie de barrière  $\Delta E$  est modifiée de la façon suivante :

$$\Delta E = E_0 + E_i \quad (\text{III.3})$$

$E_0$  est l'énergie de barrière dans le cas sans interaction et  $E_i$  l'énergie assimilée aux interactions dipolaires donnée par :

$$E_i = naM_s^2V\mathbf{L}\left[\frac{aM_s^2V}{k_B T}\right] \quad (\text{III.4})$$

où  $n$  est le nombre moyen de premiers voisins,  $a$  une fraction du volume et  $\mathbf{L}[x]$  la fonction de Langevin. Le modèle DBF est valable pour les interactions faibles et modérées mais il donne une estimation quantitative de l'interaction entre les particules par rapport à la loi VF. De plus d'après ce modèle, l'augmentation de la température de blocage résulte de l'augmentation des interactions dipolaires. À l'inverse, le modèle Mørup-Hansen-Tronc [146], lui aussi basé sur une modification de l'énergie de barrière, propose une diminution de la température de blocage avec les interactions. Ces deux modèles ont fait l'objet de nombreuses discussions [89], [147], [148] mais les résultats expérimentaux tendent à être expliqués par le modèle DBF.

#### **b. Études expérimentales**

De nombreuses études ont été menées afin de déterminer l'influence des interactions sur les propriétés magnétiques de différentes nanoparticules [90], [149–164]. Les interactions sont modulées en faisant varier la distance entre les particules par différentes méthodes : les

particules sont dispersées dans un solvant, un polymère ou une matrice inorganique et la distance dépend alors simplement de la concentration. De manière générale, les études présentées notent toutes une augmentation plus ou moins importante de  $T_{max}$  avec l'augmentation des interactions dipolaires. L'amplitude de cette variation et la dépendance en fonction de la distance varie d'une étude à l'autre. Du côté des cycles d'hystérésis, aucune tendance particulière ne se dégage, le champ coercitif ainsi que le rapport  $M_r/M_s$  peuvent augmenter ou diminuer en fonction du système étudié.

### **III.2 - Résultats expérimentaux**

L'étude précédente a permis d'extraire les propriétés des nanoparticules de Co dans des échantillons très dilués. Dans ce paragraphe, la concentration en nanoparticules va être progressivement augmentée dans le but d'étudier précisément et expérimentalement l'influence des interactions sur les mesures magnétiques.

La Figure III-1 représente les courbes normalisées ZFC-FC, IRM-DcD,  $\Delta m$  et cycle d'aimantation à 2 K d'échantillons de nanoparticules de Co noyées dans une matrice d'or à différentes concentrations (0,5, 1, 3 et 4% vol.). Même si ces concentrations peuvent paraître faibles dans le but d'étudier les interactions, il est à noter que pour une concentration volumique de 3% at., des agrégats de 2,8 nm de diamètre sont distants de 8 nm centre à centre si on les place sur un réseau cubique. Dans le cas expérimental d'un dépôt 3D aléatoire, on obtient une distribution de distance entre premiers voisins. La distance moyenne entre voisins se réduit alors drastiquement à 4,8 nm centre à centre soit 2 nm bord à bord. Les particules sont produites dans les mêmes conditions et donc sont censées posséder les mêmes propriétés (distribution de taille et constante d'anisotropie magnétique). Au premier abord, le  $T_{max}$  de la ZFC augmente de façon significative avec la concentration (*cf.* Tableau III-1) signe d'une augmentation effective de l'EAM. En revanche, le maximum de la FC diminue. L'état rémanent est atteint pour un champ plus faible sur les courbes IRM et DcD laissant penser à une diminution de la constante d'anisotropie magnétique. De même, les champs coercitifs diminuent avec l'augmentation de la concentration, le rapport  $M_r/M_s$  lui est quasiment constant excepté pour l'échantillon à 4% vol. où il est égal à 0,31 (le fait qu'il soit inférieur à 0,5 n'est donc pas un critère suffisant pour souligner l'absence d'interactions). Les courbes  $\Delta m$  nous informent que les interactions sont plutôt démagnétisantes ( $\Delta m < 0$ ) et que leur intensité augmente avec la concentration. En considérant des conditions de synthèse équivalentes pour les différents échantillons, ces changements ne sont pas dus à une

### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

modification de la distribution de taille ou de la constante d'anisotropie. Encore une fois, ce résultat montre l'importance de connaître précisément les propriétés intrinsèques des particules. En effet, une augmentation de  $T_{max}$  (respectivement diminution de  $\mu_0 H_c$ ) est généralement expliquée par une augmentation (respectivement diminution) de la constante d'anisotropie, ce qui n'est pas le cas ici.

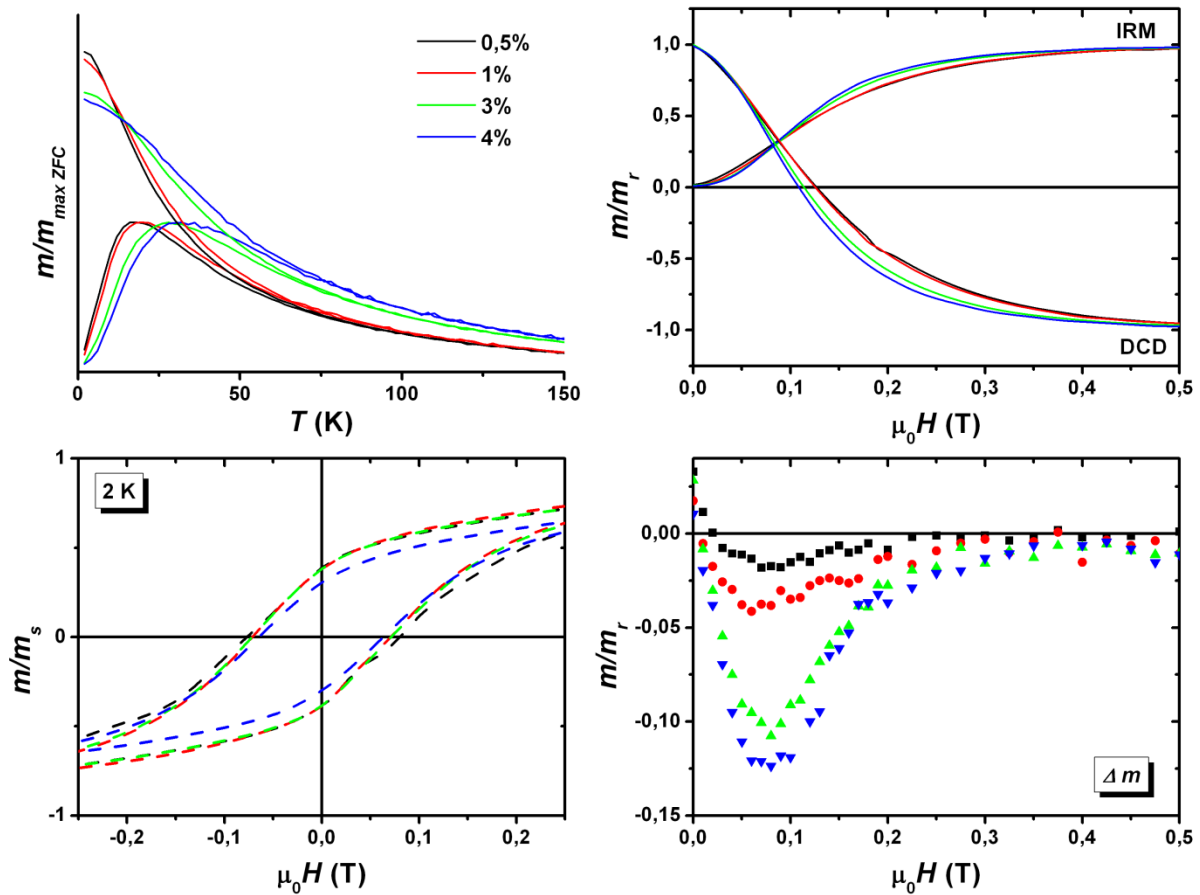


Figure III-1 : Courbes ZFC-FC, IRM-DcD,  $\Delta m$ , cycle d'aimantation à 2 K d'échantillons de nanoparticules de Co noyées dans une matrice d'or à différentes concentration : 0,5% vol. (noir), 1% vol. (rouge), 3% vol. (vert), 4% vol. (bleu). (Échantillons NT10-10, -09, -07, -06).

Tableau III-1 : Maximums des courbes ZFC ( $T_{max}$ ), Champs coercitifs et rapports du moment rémanent sur moment à saturation à basse température (2 K). Paramètres déduits du triple fit en tenant compte des interactions par la méthode de Vogel-Fulcher ( $T_0$ ) et à l'aide de « multimères magnétiques », les paramètres intrinsèques sont  $D_{mm} = 2,8$  nm,  $\omega = 0,26$  et  $K_{eff} = 180$  kJ.m<sup>-3</sup>.

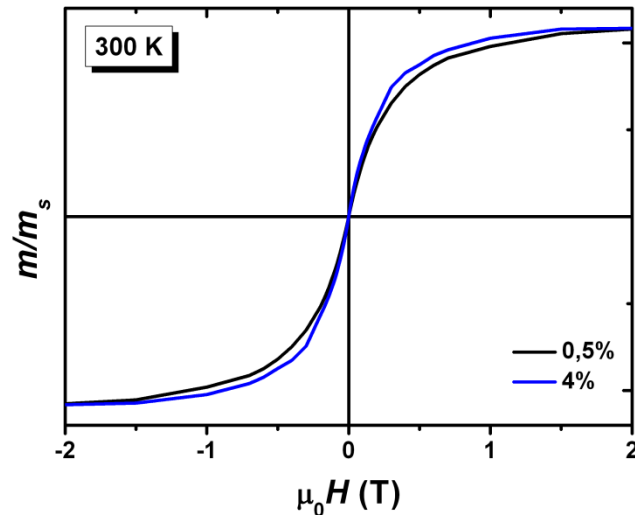
Concentration volumique	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$M_r/M_s$	$T_0$ (K)	$x_{dim}$ (%)	$x_{trim}$ (%)
0,5 %	17	85	0,38	-	-	-
1 %	19	75	0,38	$-1,21 \pm 2$	$4,7 \pm 1$	$0,03 \pm 0,1$
3 %	28	70	0,38	$1,76 \pm 3$	$15 \pm 3$	$4,5 \pm 1$
4 %	32	62	0,31	$2 \pm 3,5$	$19 \pm 4$	$8 \pm 2$

Devant la complexité de la prise en compte des interactions (notamment pour l'IRM et le cycle), l'analyse des courbes se fera uniquement via le triple ajustement. Celui-ci ne permet pas de reproduire les courbes à plus forte concentrations avec les paramètres de l'échantillon à 0,5%, mais ne trouve pas non plus d'autres solutions en utilisant une distribution de taille lognormale. Le triple ajustement est donc très sensible aux interactions.

En augmentant la concentration, la distance entre les particules dans l'échantillon diminue. Les particules ne peuvent plus être considérées comme isolées. Il est donc naturel d'observer une réponse magnétique différente pour ces systèmes, qui ne peuvent pas être ajustés avec un modèle négligeant les interactions.

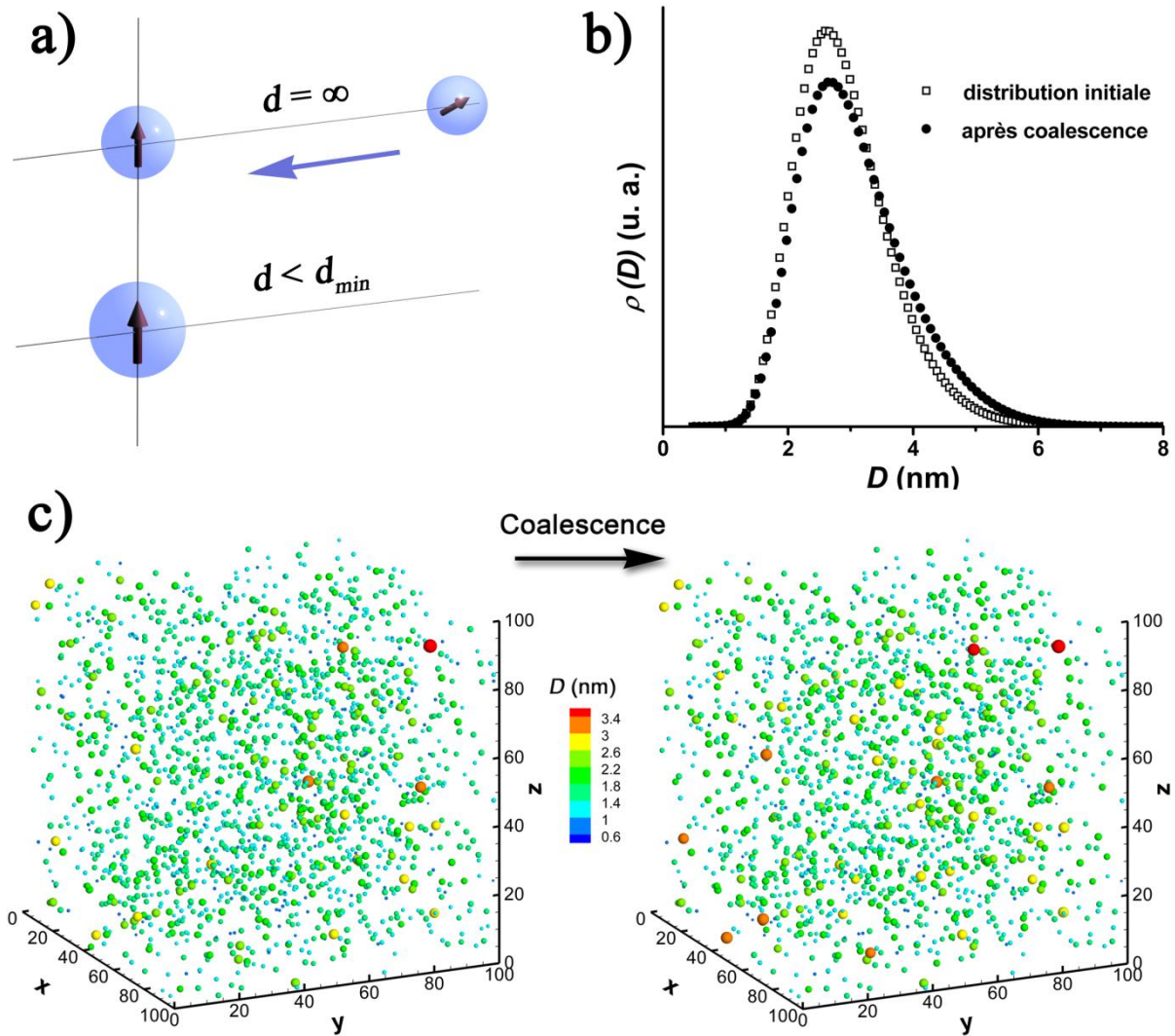
Dans un premier temps, nous appliquons un ajustement avec la loi de Vogel-Fulcher qui est une modification empirique de la loi de Néel-Brown avec un paramètre supplémentaire  $T_0$  qui permet de tenir compte des interactions. L'introduction de ce paramètre supplémentaire permet d'améliorer l'ajustement, le paramètre  $T_0$  augmente avec la concentration et passe de négatif à positif (cf. Tableau III-1). Le signe du paramètre  $T_0$  indique le comportement d'un ensemble de particules en interactions *i.e.* si les interactions sont magnétisantes ou démagnétisantes. Cependant la forte incertitude de ce paramètre ne permet pas d'expliquer convenablement nos résultats.





**Figure III-2 : Cycles d'aimantation à 300 K pour les échantillons composés de particules de Co noyées dans une matrice d'or diluées à 0,5 et 4%. Malgré des distributions de taille incidente identiques, les deux courbes ne se superposent pas.**

Une seconde analyse nous fait remarquer que les cycles d'aimantations à haute température ne se superposent pas malgré une distribution de taille incidente identique (*cf.* Figure III-2). La forme de la courbe étant uniquement dépendante de la distribution de taille si l'énergie d'interaction magnétique est négligeable devant l'énergie thermique, ceci amène à se poser la question si l'augmentation de la concentration a une influence sur la distribution de taille effective dans l'échantillon. La distribution théorique de distance bord-bord (prenant en compte la distribution en taille des particules) entre une particule et sa plus proche voisine est présentée sur la Figure III-4 (d) pour les différentes concentrations. Lorsque deux particules sont proches (distance inférieure au diamètre d'un atome, quelques Ångströms), la distribution de taille peut être modifiée par la formation de dimères *i.e.* deux particules incidentes qui coalescent [165]. Des simulations de coalescence ont été effectuées pour un échantillon 3D avec un seuil de coupure de  $1\text{ \AA}$ . Par exemple, dans un échantillon dilué à 3%, les particules coalescées représentent seulement 2% du nombre de particules et ne changent pas significativement la distribution de taille et donc les courbes magnétiques.



**Figure III-3 :** a) Evolution de l'orientation du moment du voisin en fonction de la distance entre les particules. Lorsque le voisin se trouve à l'infini, son aimantation est libre et selon son axe de facile aimantation. Quand les deux particules sont très proches, elles sont fortement couplées et peuvent avoir un retournement cohérent, ceci revient à considérer une seule particule de volume double. b) Evolution de la distribution de taille avant et après coalescence. c) Représentation 3D d'une simulation de la distribution de taille d'un échantillon avant et après coalescence. Les paramètres de simulations sont une distribution de taille lognormale avec un diamètre médian de 2,8 nm, une dispersion relative de 26%, une concentration de 3% vol. et une distance de coalescence bord-bord de 1,2 nm.

Cependant, les interactions entre les particules sont possibles sans contact. Les particules magnétiques sont sensibles à différents types d'interactions (dipolaire, RKKY, échange ...) qui dépendent fortement de la distance entre les agrégats. En présence d'un fort couplage dipolaire ou ferromagnétique, l'alignement des moments est la position de plus faible énergie d'un système constitué de deux spins. D'un point de vue magnétique, nous

### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

faisons l'hypothèse que les deux particules ont un retournement cohérent et par conséquent forment un ensemble unique avec un volume doublé : un « dimère magnétique » (cf. Figure III-3). On obtient donc les relations suivantes :

$$\begin{aligned} D_{dim} &\cong 1,26 D_{mono} \\ D_{tri} &\cong 1,44 D_{mono} \end{aligned} \quad \text{(III.5)}$$

À partir de cette hypothèse et en négligeant les effets collectifs, les données à plus forte concentration ont été ajustées en utilisant des dimères et trimères sans changer la distribution de taille initiale ni la constante d'anisotropie magnétique (cf. Figure III-4 et Tableau III-1). Les proportions ( $x$ ) de mono-, di- et tri-mères ne sont pas indépendantes, elles sont reliées entre elles par le paramètre  $\eta$  [165] :

$$\begin{aligned} x_{mono} &= 1 - \frac{\eta}{2} - \frac{\eta^2}{12} \\ x_{dim} &= \frac{\eta}{2} - \frac{\eta^2}{4} \\ x_{tri} &= \frac{\eta^2}{3} \end{aligned} \quad \text{(III.6)}$$

À partir de la proportion de dimères et trimères, on peut remonter à une distance d'interaction en dessous de laquelle deux particules sont fortement couplées. En effet, pour une distance donnée, la proportion de multimères est directement liée à la distance pour laquelle un dimère magnétique est formé. Pour des nanoparticules noyées dans une matrice d'or, nous estimons cette distance à l'aide du triple ajustement et de la proportion de dimères-trimères à  $1,2 \pm 0,2$  nm. En outre, cette longueur d'interaction dans l'échantillon à 0,5% conduit à la formation d'approximativement 2% de dimères magnétiques, ce qui ne modifie pas significativement la distribution de la taille.

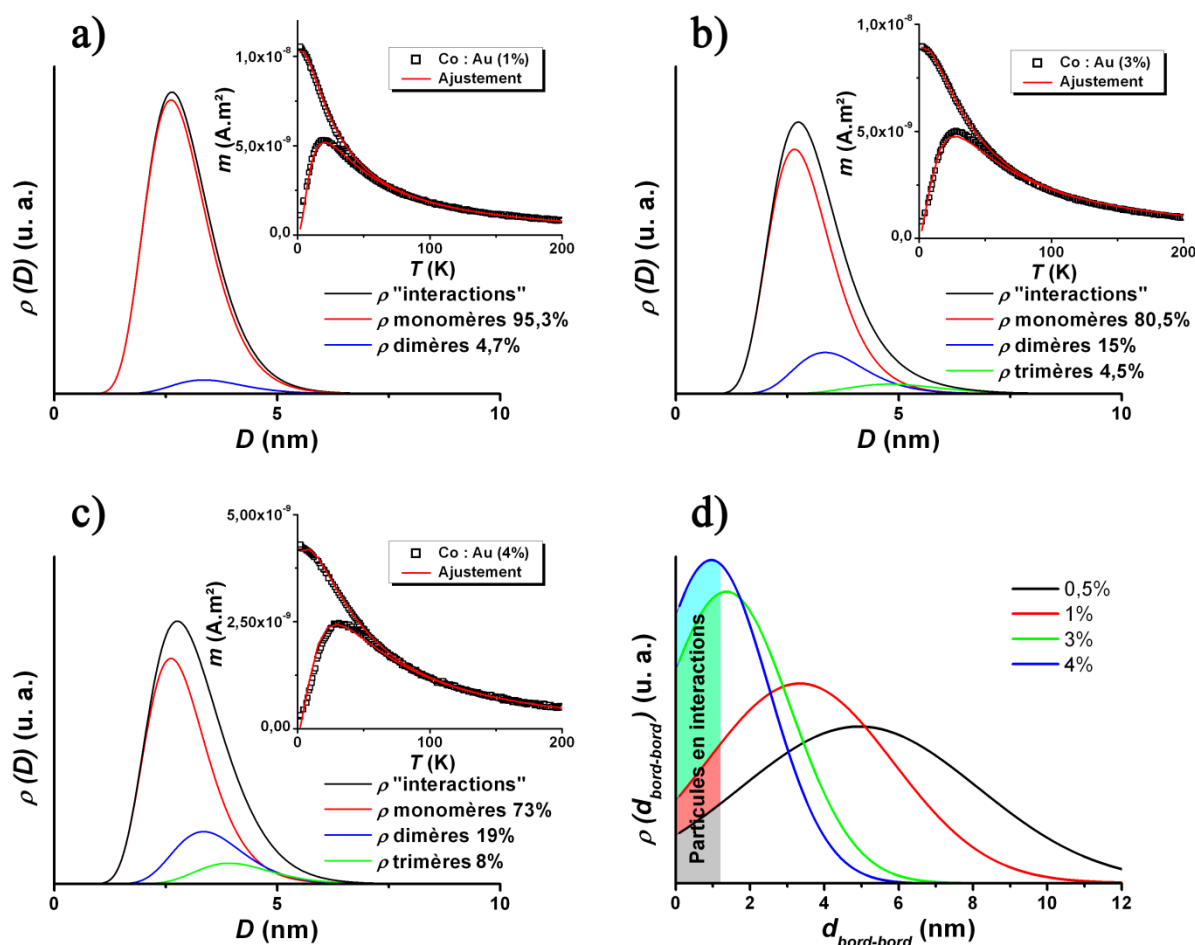


Figure III-4 : a), b), c) Distribution des diamètres magnétiques obtenu après ajustement avec des dimères et trimères magnétiques pour différentes concentrations volumiques. La distribution de monomère étant celle déduit de l'ajustement de l'échantillon Co: Au (0,5 %). d) Distributions des distances bord à bord pour différentes concentrations obtenues à partir de simulations numériques. Le domaine d'interaction est présenté par un aplat de couleur : dans une matrice d'or, les nanoparticules de Co séparées de moins de 1,2 nm sont fortement couplées.

Dans l'optique de confronter simulation et expérience, la Figure III-5 représente les distributions de tailles déduites du triple ajustement avec dimères et trimères et de la simulation de coalescence pour une concentration de 3% vol. Les distributions sont en complet accord et confortent l'utilisation de dimères magnétiques dans la modélisation de faibles interactions. Néanmoins, ce modèle simple se limite aux très faibles concentrations, au-delà, des effets collectifs entrent en jeu et doivent être expliqués par des modèles plus complexes.

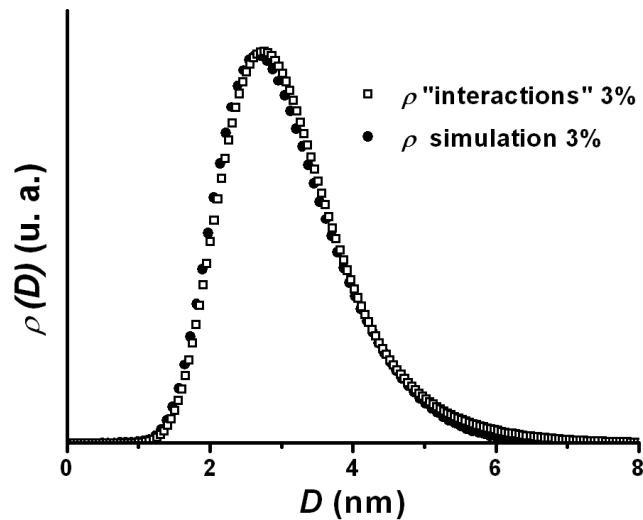


Figure III-5 : Distributions des diamètres magnétiques obtenues après ajustement des courbes magnétiques avec des dimères et trimères magnétiques et par simulation de coalescence pour une concentration volumique de 3%.

### III.3 - Dans les autres matrices

Une étude similaire a été effectuée dans les matrices de cuivre, carbone et germanium (cf. Figure III-6). Le comportement des courbes en fonction de la concentration reste significativement le même dans toutes les matrices. Les  $T_{max}$  des ZFC augmentent avec la concentration (cf. Tableau III-2, Tableau III-3 et Tableau III-4) signe d'une augmentation effective de l'EAM. En revanche, les maximums de la FC diminuent excepté dans le germanium. L'état rémanent est atteint pour un champ plus faible sur les courbes IRM et DcD laissant penser à une diminution de la constante d'anisotropie magnétique. Les rapports  $M_r/M_s$  sont inférieurs à 0,5 et diminuent avec la concentration. Les courbes  $\Delta m$  nous informent que les interactions sont plutôt démagnétisantes dans toutes les matrices ( $\Delta m < 0$ ) et que leur intensité augmente avec la concentration.

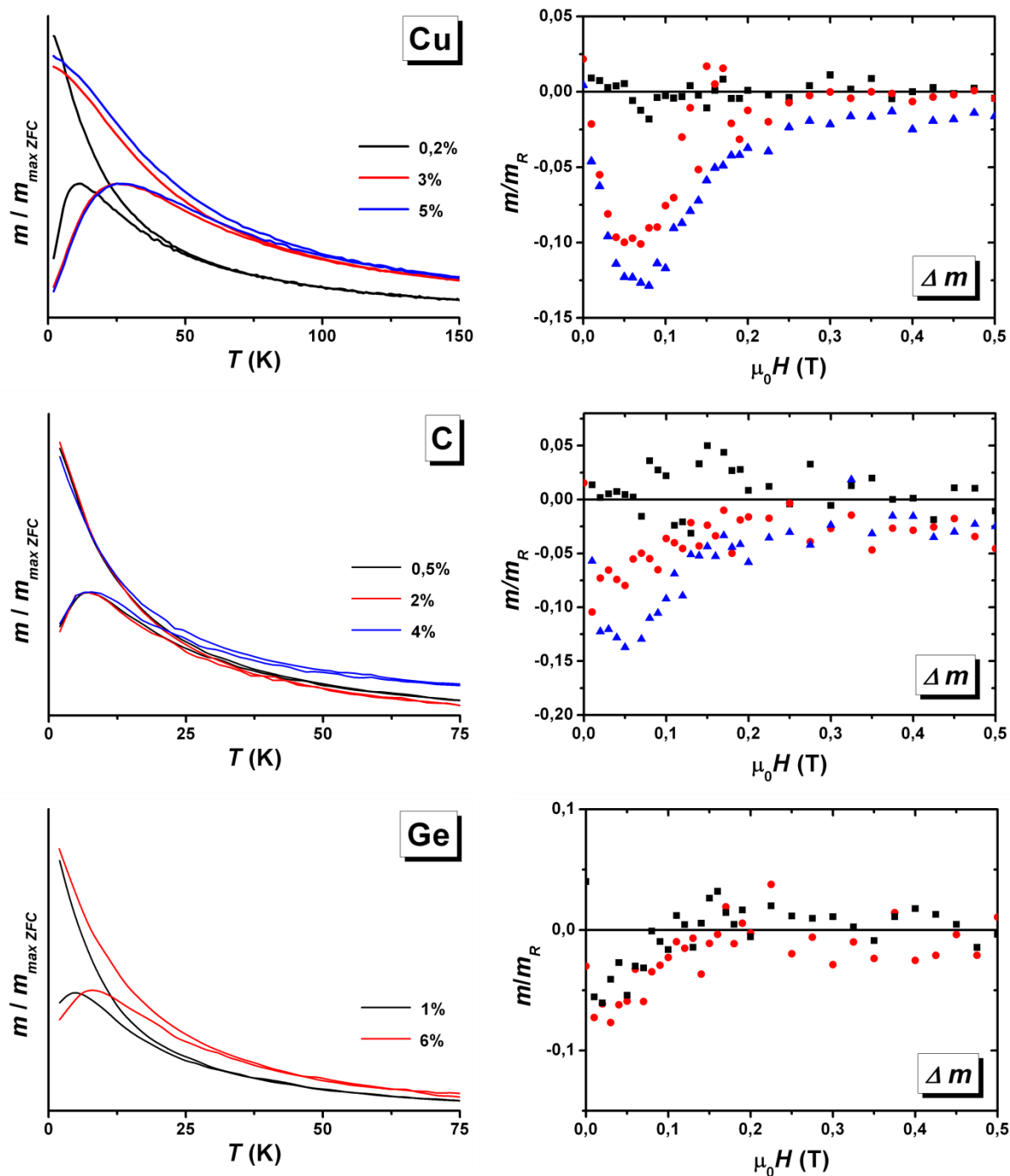


Figure III-6 : Courbes ZFC-FC et  $\Delta m$  à 2 K d'échantillons de nanoparticules de Co noyées dans des matrices de cuivre, carbone et germanium à différentes concentrations volumiques.

### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

Tableau III-2 : Maximums des courbes ZFC ( $T_{max}$ ), champs coercitifs et rapports du moment rémanent sur moment à saturation à basse température (2 K) pour des nanoparticules de Co dans une matrice de Cu à différentes concentrations. Paramètres déduits du triple fit en tenant compte des interactions à l'aide de « multimères magnétiques », les paramètres intrinsèques sont  $D_{m m} = 2,6$  nm,  $\omega = 0,28$  et  $K_{eff} = 160$  kJ.m<sup>-3</sup>.

Concentration volumique	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$M_r/M_s$	$x_{dim}$ (%)	$x_{trim}$ (%)
0,5 %	12	40	0,39	-	-
3 %	25	60	0,37	17 ± 2	6 ± 1
5 %	27	56	0,36	21 ± 4	12 ± 3

Tableau III-3 : Maximums des courbes ZFC ( $T_{max}$ ), champs coercitifs et rapports du moment rémanent sur moment à saturation à basse température (2 K) pour des nanoparticules de Co dans une matrice de C à différentes concentrations. Paramètres déduits du triple fit en tenant compte des interactions à l'aide de « multimères magnétiques », les paramètres intrinsèques sont  $D_{m m} = 2,0$  nm,  $\omega = 0,36$  et  $K_{eff} = 90$  kJ.m<sup>-3</sup>.

Concentration volumique	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$M_r/M_s$	$x_{dim}$ (%)	$x_{trim}$ (%)
0,5 %	6,5	25	0,36	-	-
2 %	7	30	0,34	0	0
4 %	7,5	20	0,32	4,7 ± 1	0

Tableau III-4 : Maximums des courbes ZFC ( $T_{max}$ ), champs coercitifs et rapports du moment rémanent sur moment à saturation à basse température (2 K) pour des nanoparticules de Co dans une matrice de Ge à différentes concentrations. Paramètres déduits du triple fit en tenant compte des interactions à l'aide de « multimères magnétiques », les paramètres intrinsèques sont  $D_{m m} = 1,9$  nm,  $\omega = 0,31$  et  $K_{eff} = 120$  kJ.m<sup>-3</sup>.

Concentration volumique	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$M_r/M_s$	$x_{dim}$ (%)	$x_{trim}$ (%)
1 %	4	24	0,39	-	-
6 %	8	20	0,38	14 ± 2	4 ± 1

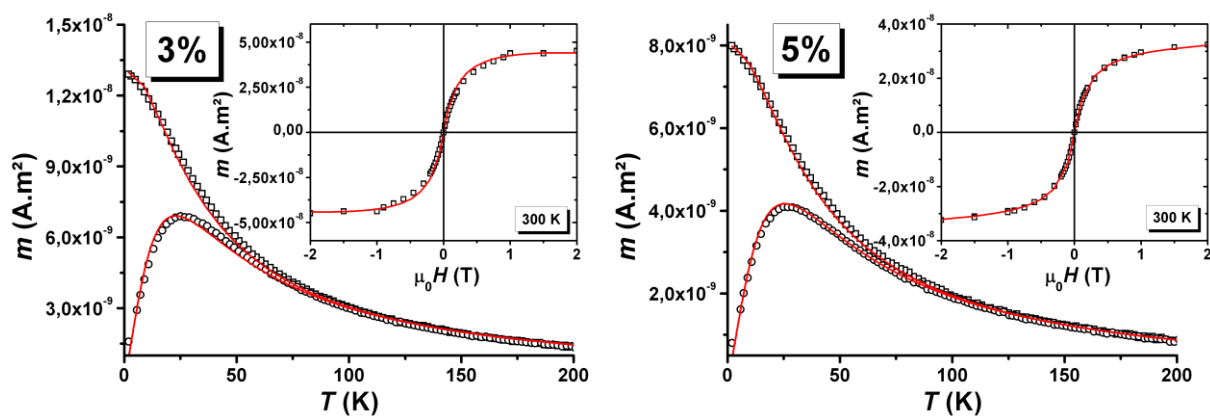


Figure III-7 : Ajustement des courbes ZFC-FC et du cycle d'aimantation à 300 K à l'aide de dimères magnétique (cf. Tableau III-2) pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans une matrice de Cu à différentes concentrations. Les particules séparées de moins de 1,3 nm sont fortement couplées.

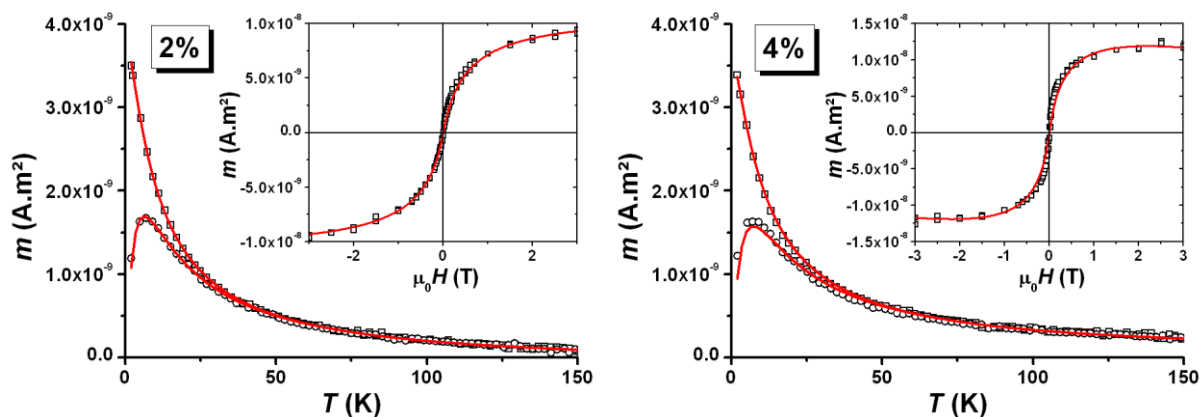


Figure III-8 : Ajustement des courbes ZFC-FC et du cycle d'aimantation à 300 K à l'aide de dimères magnétique (cf. Tableau III-3) pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans une matrice de C à différentes concentrations. Les particules séparées de moins de 1,3 nm sont fortement couplées.



### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

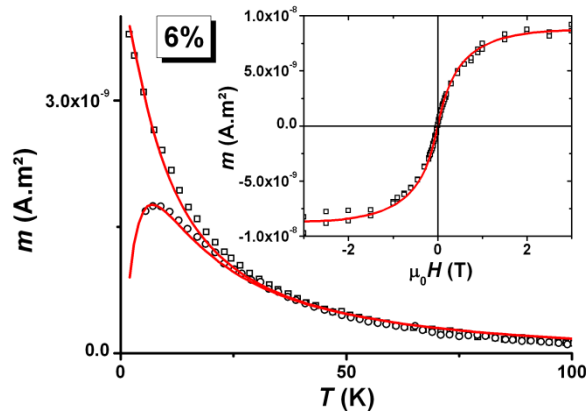


Figure III-9 : Ajustement des courbes ZFC-FC et du cycle d'aimantation à 300 K à l'aide de dimères magnétique (cf. Tableau III-3) pour des nanoparticules de Cobalt noyées dans une matrice de Ge à différentes concentrations. Les particules séparées de moins de 1,3 nm sont fortement couplées.

L'hypothèse des dimères magnétiques est appliquée pour les nanoparticules de Co diluées dans des matrices de Cu, C et Ge. Les résultats sont présentés sur la Figure III-7 et le Tableau III-2. Comme dans le cas de l'or, on peut remonter à une distance d'interaction en dessous de laquelle deux particules sont fortement couplées. On remarque deux comportements différents. Pour des nanoparticules noyées dans une matrice de cuivre, cette distance est de  $1,3 \pm 0,2$  nm, soit très similaire à celle trouvée dans la matrice d'or. Dans les matrices non métalliques (C et Ge), cette distance est de  $0,25 \pm 0,2$  nm dans le carbone et  $0,45 \pm 0,2$  nm dans la matrice de germanium. Or quel que soit la matrice, le  $\Delta m$  possède la même « intensité » ( $\sim 15\%$  de  $m_R$ ), mais les évolutions de  $T_{max}$  et de la proportion de dimères magnétiques sont totalement différentes que la matrice soit métallique ou non. Différents arguments peuvent expliquer cela. Les matrices de carbone et germanium entraînent la formation d'une couche portant un signal magnétique réduit, la concentration volumique magnétique est donc moindre que celle déduite par la balance à quartz augmentant ainsi les distances bord-bord. Une seconde hypothèse est une augmentation de la distance des interactions responsables de la formation de dimères magnétiques dans les matrices métalliques. On peut donc en déduire qu'il existe une compétition entre les interactions courtes et longues distance. Quel que soit la matrice, les interactions longues distances (dipolaires) sont toujours présentes comme l'affirme le pic du  $\Delta m$ . Cependant, les interactions ferromagnétiques à courte portée, à l'origine de la formation des dimères magnétiques, dépendent de la matrice.

### III.4 - Interactions, IRM, DcD et $\Delta m$

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés uniquement aux courbes ZFC-FC et au cycle d'aimantation à haute température où les interactions pouvaient être prises en compte par une modification de la distribution de taille. Ce modèle n'est pas applicable aux courbes IRM et DcD mais n'est pas non plus incompatible avec les modifications observées. En effet, les courbes ZFC-FC sont très sensibles à la distribution de taille, à l'inverse les courbes IRM et DcD à 0 K sont indépendantes de la distribution de taille. Les courbes IRM et DcD sont donc sensibles à un autre type d'interaction que ce type de couplage fort (dimères magnétiques). En outre, le  $\Delta m$  est clairement négatif et son intensité augmente avec la concentration. Ceci est le signe que les interactions sont démagnétisantes et plutôt de types dipolaires quel que soit la matrice utilisée. Par la suite, nous proposons un modèle simple constitué de deux macrospins en interaction afin de comprendre l'effet des interactions sur la barrière d'énergie d'une nanoparticule. Puis nous appliquerons et discuterons ce modèle sur les courbes IRM et DcD.

L'énergie d'interaction magnétique entre un moment  $m_i$  soumis à une induction magnétique  $B_j$  créée par un dipôle  $j$  est définie par :

$$E_{dip} = -\vec{m}_i \cdot \vec{B}_j \quad (\text{III.7})$$

avec  $B_j$ , le champ créé par un dipôle magnétique situé à une distance  $d_{ij}$  :

$$\vec{B}_j = \frac{\mu_0}{4\pi d_{ij}^3} (3\vec{r}_{ij}(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}) - \vec{m}_j) \quad (\text{III.8})$$

#### a. Cas à deux dimensions

Prenons dans un premier temps un cas simple à deux dimensions sans axe d'anisotropie pour nos deux macrospins. Le système est défini sur la Figure III-10 et l'énergie dipolaire devient :

$$E_{dip} = -\frac{\mu_0 m_i m_j}{4\pi d_{ij}^3} (2 \sin \varphi \sin \theta - \cos \varphi \cos \theta) \quad (\text{III.9})$$

### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

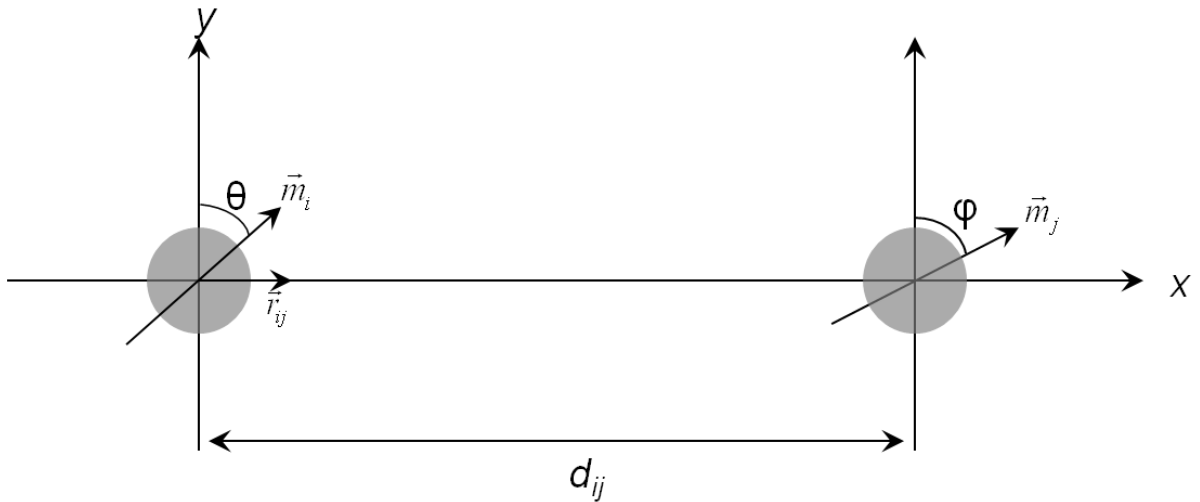


Figure III-10 : système d'axe utilisé dans les calculs.

Le paysage énergétique du système est représenté sur la Figure III-11, L'énergie dipolaire est minimale dans deux cas :  $\theta = \varphi = -\pi/2$  et  $\theta = \varphi = +\pi/2$ . Soit quand les moments des deux macrospins s'alignent (cf. Figure III-11), Ceci signifie que lorsque l'énergie dipolaire devient dominante (à courte distance), les moments tendent à s'aligner. Ce phénomène peut donc aussi très bien expliquer la formation à courtes distances de « dimères magnétiques » dans nos échantillons.

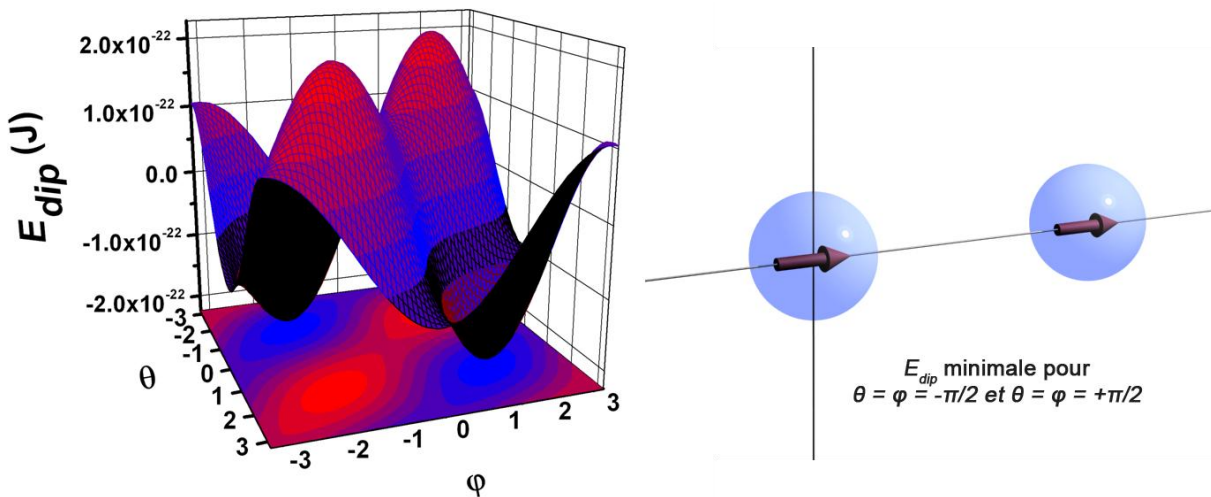


Figure III-11 : évolution de l'énergie dipolaire en fonction des angles  $\theta$  et  $\varphi$ . L'énergie dipolaire est minimale pour  $\theta = \varphi = -\pi/2$  et  $\theta = \varphi = +\pi/2$ , soit quand les moments des deux macrospins s'alignent.

Dans la réalité, les nanoparticules possèdent un axe d'anisotropie. L'énergie du système d'un agrégat avec un voisin s'écrit alors :

$$E = E_{ani} + E_{dip} \quad (\text{III.10})$$

soit

$$E = K_{eff}V \sin^2 \theta + E_{dip} \quad (\text{III.11})$$

Considérons que l'agrégat  $i$  possède un axe d'anisotropie selon  $y$  et que l'aimantation du voisin peut prendre n'importe quelle direction. Il faut alors calculer l'énergie dipolaire moyenne sur toutes les directions  $\varphi$  du voisin  $j$ .

$$\langle E_{dip} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} -\frac{\mu_0 m_i m_j}{4\pi d_{ij}^3} (2 \sin \varphi \sin \theta - \cos \varphi \cos \theta) d\varphi = 0 \quad (\text{III.12})$$

En moyenne, les interactions dipolaires n'ont pas d'effet sur la barrière d'énergie. Cependant les interactions diminuent la hauteur de la barrière d'énergie car en deux dimensions, il existe deux chemins de retournement pour  $\theta$  ( $0 \rightarrow \pi/2 \rightarrow \pi$  ou  $0 \rightarrow -\pi/2 \rightarrow \pi$ ). Afin de déterminer l'influence d'un voisin sur le retournement d'un macrospin, il faut intégrer sur tous les  $\varphi$  qui « aident » l'aimantation à se retourner selon un seul chemin soit de  $\varphi = 0$  à  $\varphi = \pi$  pour le chemin ( $0 \rightarrow \pi/2 \rightarrow \pi$ ).

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} E_{dip} d\varphi = -\frac{\mu_0 m_i m_j}{\pi^2 d_{ij}^3} \sin \theta \quad (\text{III.13})$$

La barrière d'énergie pour retourner l'aimantation de  $i$  est alors modifiée comme présentée sur la Figure III-12. Dans ce cas et en supposant que l'aimantation passe là où  $\Delta E$  est minimale, en particulier dans le cas d'un retournement thermiquement activé, la barrière d'énergie pour la particule  $i$  est diminuée.

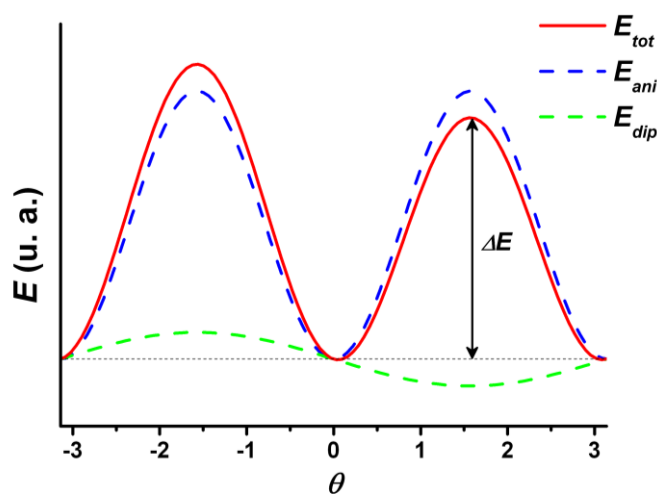


Figure III-12 : Schéma énergétique de la particule  $i$  ;  $E_{dip}$  est intégrée de  $\varphi = 0$  à  $\varphi = \pi$ .

### III Influence des interactions interparticules sur les mesures magnétiques

Avec cette modélisation très simple sur une mesure ZFC/FC, les interactions dipolaires devraient donc diminuer la température du maximum de la ZFC comme dans le modèle de Mørup [146] or celui-ci augmente expérimentalement.

#### **b. Généralisation à trois dimensions**

Les formules sont généralisables au cas 3D. Le voisin est alors situé aléatoirement dans l'espace, son axe d'anisotropie est aussi orienté aléatoirement. Quelques cas spécifiques sont présentés sur la Figure III-13. Selon la position du voisin et l'orientation de son axe de facile aimantation, plusieurs cas se présentent. Généralement, on observe une diminution de la barrière d'énergie selon une direction spécifique [cas b) et c)]. Dans les cas où l'axe de facile aimantation du voisin est colinéaire à celui de la particule, on observe en plus une dissymétrisation de la profondeur des puits de potentiels (une position d'équilibre sera plus favorable que l'autre). Néanmoins, dans le cas d'une intégration sur toutes les positions du voisin dans l'espace, ces cas se compensent et il en ressort juste un abaissement général de la barrière d'énergie.

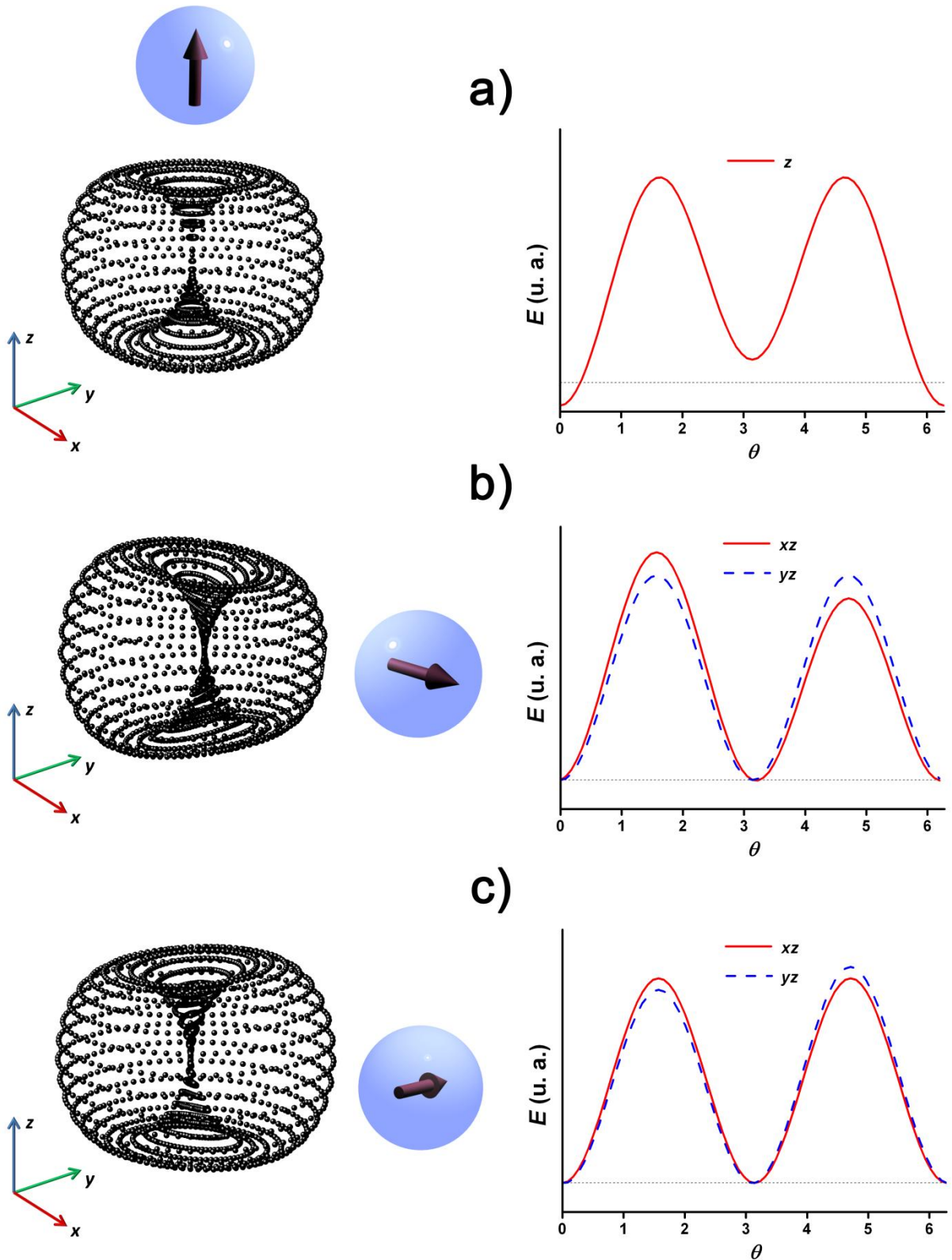


Figure III-13 : Représentation de la barrière d'énergie (gauche) d'une particule magnétique en fonction de la position de sa voisine (au-dessus a) ou dans le plan b) et c) ainsi que de l'orientation de son axe de facile aimantation (selon z a), x b) et y c) ). A droite sont représentés des coupes de la barrière d'énergie selon différents plans.

c. Applications aux courbes IRM-DcD

Dans le cas 3D, il n'existe pas de formule analytique permettant de calculer les bornes d'intégrations facilitant un chemin en fonction de l'orientation de l'aimantation du voisin. Dans cette optique, nous nous sommes penchés sur le calcul du champ dipolaire moyen quel que soit la position du voisin dans l'espace. Le problème apparu lors de ces simulations fut centré autour du  $\Delta m$  : comment pourrait-il y avoir une différence, donc un  $\Delta m$ , entre les courbes IRM et DcD si toutes les particules ressentent le même champ dipolaire moyen ? La réponse provient du processus de mesure de l'IRM et de la DcD. Tout au long de la mesure DcD, l'aimantation du voisin  $j$  est obligatoirement située dans un demi-espace qu'elle se soit déjà retournée ou non. À l'inverse, au début de la mesure IRM, l'aimantation du voisin  $j$  est aléatoirement distribuée dans tout l'espace puis cette distribution va tendre vers un demi-espace au cours de la mesure. Nous nous sommes rendu compte que cette spécificité a un impact sur le champ dipolaire moyen, et donc il en résulte que lorsque l'aimantation des particules est confinée dans un demi-espace, ce champ est plus intense que dans le cas où l'aimantation est distribuée dans tout l'espace. Ceci implique alors une hauteur de barrière d'énergie différente dans ces deux cas (cf. Figure III-14).

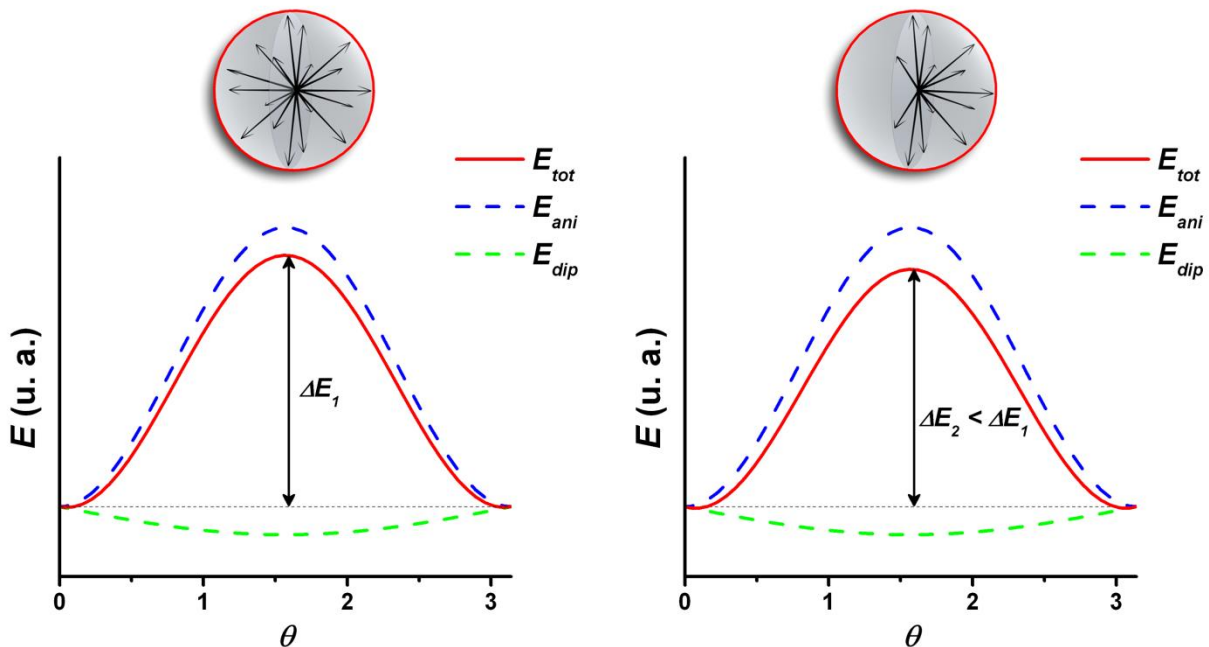


Figure III-14 : Représentation schématique en 2D de l'énergie dipolaire moyenne selon que l'aimantation du voisin  $j$  soit comprise dans l'espace entier (gauche) ou dans un demi-espace (droite).

En partant de là, il est possible d'introduire ce paramètre dans les simulations d'IRM développées au paragraphe IV.3 - . Le schéma retenu, afin de prendre en compte le retournement progressif de l'aimantation des particules au cours de la mesure, est le suivant :

- Pour l'IRM :
  - o Si, au cours de la mesure, l'aimantation du voisin ne s'est pas encore retournée, elle peut être alors dans toutes les directions de l'espace.
  - o Si l'aimantation du voisin s'est retournée, alors elle est forcément comprise dans une demi-sphère.
- Pour la DcD, que l'aimantation du voisin se soit retournée ou non, elle est obligatoirement comprise dans une demi-sphère.

La Figure III-15 présente les courbes IRM, DcD et  $\Delta m$  à 2 K pour une distribution de taille gaussienne centrée sur 3 nm avec une dispersion relative de 10% et une distribution de constante d'anisotropie centrée sur  $200 \text{ kJ.m}^{-3}$  avec une dispersion relative de 30% pour différentes valeurs de la distance avec le premier voisin. La modification induite par notre modèle est très minime. Pour observer de forts effets, il faut réduire nettement la distance entre voisins, ce qui impliquerait que la distance entre voisins soit plus courte que le diamètre dudit voisin, ceci n'étant alors plus physique. Néanmoins, on retrouve un comportement similaire aux échantillons réels, à savoir un déplacement vers les faibles champs de la transition vers l'état rémanent pour l'IRM et la DcD et un « creusement » du  $\Delta m$  avec l'augmentation de l'intensité des interactions (*i.e.* diminution de la distance entre voisins). On note également une diminution (non visible sur les courbes) de la valeur du moment à rémanence avec les interactions.

Ce modèle n'a de valeur qu'uniquement qualitative, les faibles modifications des courbes ainsi que les faibles valeurs de  $\Delta m$  ne permettant pas de l'appliquer à des données réelles. Les nombreuses approximations effectuées expliquent aisément ce fait. Cependant, il s'agit de la première modélisation avec interactions des courbes IRM, DcD et  $\Delta m$ . Intégrer les interactions dans nos simulations ne peut pas se faire avec un modèle simple à deux particules. Une prochaine étape, dans le but de se rapprocher d'un modèle qualitatif, serait d'effectuer des simulations Monte Carlo et ainsi prendre en compte les effets collectifs.



## IV Conclusion

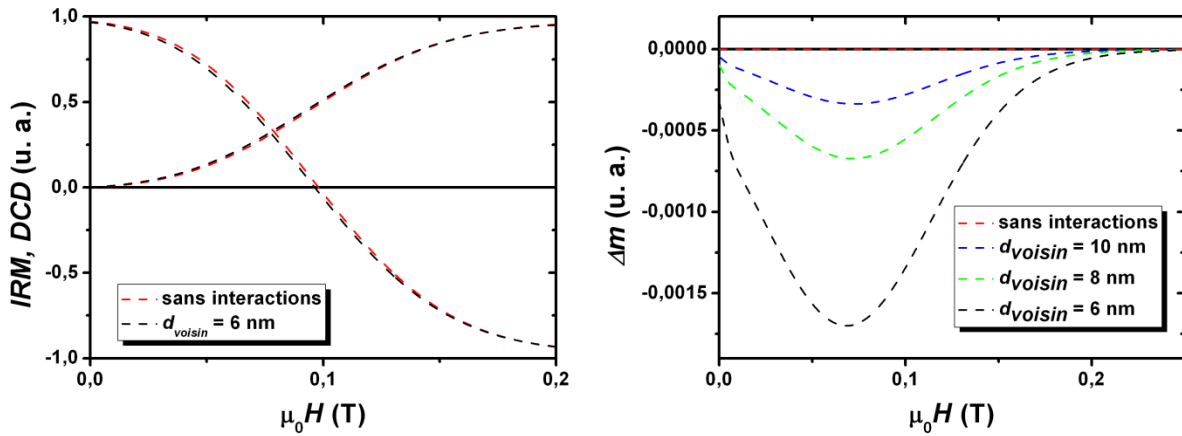


Figure III-15 : Courbes IRM, DcD et  $\Delta m$  simulées en tenant compte des interactions dipolaires à  $T = 2$  K pour une assemblée de particules et pour différentes distances de premier voisin. Les paramètres de simulations sont une distribution gaussienne de diamètre centrée sur 3 nm de dispersion relative 10% et une distribution gaussienne de constante d'anisotropie centrée sur 200 kJ.m<sup>-3</sup> avec une dispersion relative de 30% .

## IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié précisément le magnétisme d'une assemblée de nanoparticules de Co. Les différents protocoles de mesures SQUID (ZFC-FC, cycle et IRM-DcD) ainsi que leurs exploitation ont été détaillés. Nous retiendrons principalement l'application d'un modèle progressif pour décrire la transition bloqué-superparamagnétique dans les mesures ZFC-FC, la prise en compte de termes d'anisotropie supérieures lors de la description des cycles d'aimantations à basse température et des courbes IRM ainsi que la très forte sensibilité du  $\Delta m$  aux faibles interactions. Expérimentalement, il a été prouvé la présence d'une anisotropie biaxiale ainsi qu'une distribution des valeurs de constantes d'anisotropie dans des nanoparticules de Co dans différentes matrices. L'évolution des courbes magnétiques en fonction de la concentration en nanoparticules a également été discutée et des modèles simples de prises en compte des interactions à faible concentration ont été proposés.



# Chapitre V

## Chapitre V. Nanoparticules bimétalliques

### I. Introduction

Dans les chapitres précédents, l'étude des nanoparticules de Co a permis de mieux caractériser et d'affiner la compréhension des mesures magnétiques. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux nanoparticules bimétalliques pour optimiser les propriétés magnétiques. Il s'agit d'appliquer la théorie développée sur un système modèle (Co) à des systèmes possédant un intérêt pour les applications technologiques ainsi que pour la physique fondamentale. Plusieurs thèses dans l'équipe ont traitées de systèmes bimétalliques notamment à base de Co : M. Négrier sur le CoSm [166], L. Favre sur le CoAg [167] et N. Blanc sur le CoPt [168]. Le Co ayant été classé récemment dans les matériaux couteux et donc à proscrire [169] et dans le but de diversifier les systèmes étudiés, nous nous sommes penché sur des systèmes bimétalliques à base de fer. Parmi les différents systèmes de nanoparticules bimétalliques décrits dans le chapitre introduction, deux études ont été menées sur les nanoalliages FeRh et FeAu :

- Le système FeRh qui combine un métal magnétique *3d* avec un métal *4d*. En effet, suivant la composition et l'ordre chimique dans la nanoparticule, la polarisation du Rh peut être induite par effet d'alliage, et des phénomènes de synergie magnétique peuvent être obtenus. En dessous d'une taille critique ( $< 13$  atomes) le Rh devient ferromagnétique [170]. Comme nous allons le voir par la suite, le diagramme de phase FeRh est très riche en structures cristallines et en phases magnétiques à l'état massif [171]. De plus, le moment porté par les atomes de Fe est plus élevé dans le système FeRh que dans le Fe seul. En revanche, le magnétisme du FeRh est très sensible aux propriétés structurales (distance inter-atomique et structure cristalline) et peut très facilement adopter des moments magnétiques locaux faibles ou des arrangements de spins antiferromagnétiques ;
- Le FeAu. De nos jours, les nanoparticules magnétiques jouent un rôle important dans les applications biomédicales, telles la livraison ciblée de médicaments, la détection biochimique, et en tant qu'agent de contraste dans l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. Deux conditions sont nécessaires pour les applications : la non-toxicité et une grande facilité à y coupler ligands, anticorps,

etc. La première condition oblige donc à éviter les matériaux dangereux tel que le Co ou les terres rares. C'est pourquoi de nombreuses études portent sur les nanoparticules d'oxydes de fer mais celles-ci ne portant qu'un faible moment, cela oblige à utiliser de grandes quantités de nanoparticules. Plusieurs auteurs proposent de passiver la surface de nanoparticules magnétique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Co, Fe,...) par une enveloppe inerte ( $\text{SiO}_2$ , or, argent, polymère) [172–177]. Cependant, une couche diamagnétique peut potentiellement réduire les propriétés magnétiques du noyau magnétique des nanoparticules. L'or est devenu un revêtement très étudié en raison de sa biocompatibilité et de la facilité à fonctionnaliser sa surface pour des traitements ultérieurs à l'aide d'agents chimiques. L'or protège également le noyau magnétique contre l'oxydation, sans réduction drastique des propriétés magnétiques. Les nanoparticules cœur/coquille fer/or sont également présentées comme un matériau à fort potentiel dans la magnéto-plasmonique avec une grande constante diélectrique.

Nous présenterons dans ce chapitre les systèmes FeRh et FeAu. La première partie sera un rapide état de l'art des recherches sur ces systèmes de l'état massif jusqu'aux nanoparticules en passant par les couches minces. La seconde partie traitera de la structure et de l'organisation chimique de ces systèmes à l'échelle nanométrique. Cette étude s'appuiera sur des images MET haute résolution. Enfin, dans la dernière partie, nous étudierons les effets des transitions de phase sur les propriétés magnétiques des particules, à l'aide de mesures XMCD et de magnétométrie à SQUID.

## **II. Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh**

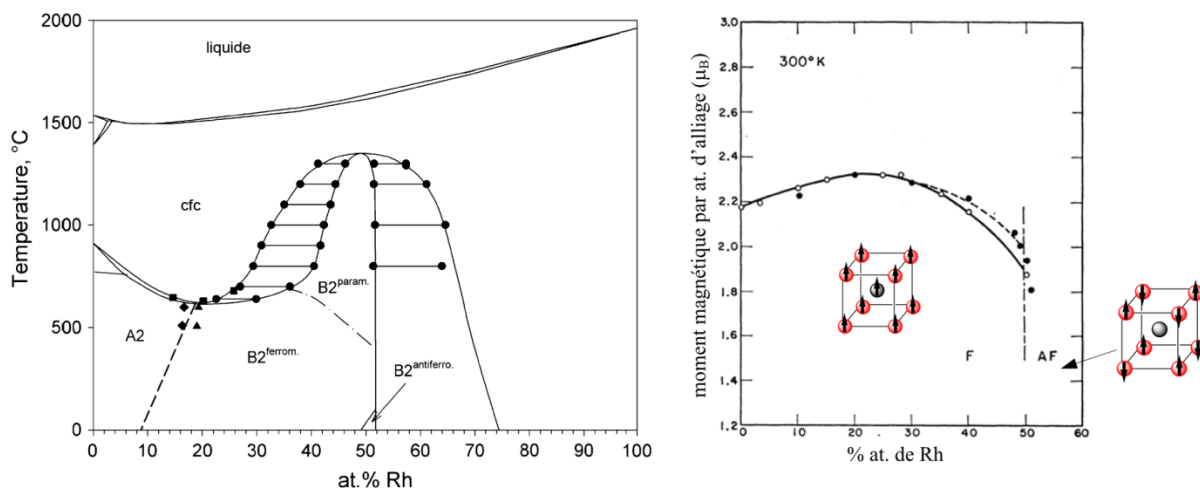
### **II.1 - Etat de l'art**

#### **a. Dans la phase massive...**

À température ambiante, une structure cubique centrée (*cc*) est adoptée par l'alliage FeRh massif contenant jusqu'à 52% at. de Rh et 48% at. de Fe (*cf.* Figure II-1). Entre 10% et 52% at. de Rh, un ordre chimique apparaît de type B2. En dessous de cette composition, l'alliage est chimiquement désordonné. Pour des compositions riches en Rh, l'alliage adopte une structure cubique à faces centrées (*fcc*), celle-ci étant également adoptée à haute

## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

température pour des compositions riches en Fe. Dans la phase ordonnée, il existe deux sites Fe, pour les atomes situés aux sommets de la maille cubique et pour les atomes situés au centre. Ce dernier site est occupé aléatoirement par les atomes de Rh et de Fe en fonction de la concentration en Rh.



**Figure II-1 : Diagramme de phase de l'alliage FeRh (gauche) [178]; évolution du moment magnétique de l'alliage FeRh en fonction de la teneur en Rh (droite) [179].**

Le comportement magnétique de cet alliage est très intéressant car le moment magnétique moyen de l'alliage de structure *cc* augmente avec la teneur en Rh jusqu'à une valeur maximale atteinte pour une composition de 25% at. de Rh (*cf.* Figure II-1). Dans l'alliage ordonné, pour des compositions proches de 50% at. de Rh, une transition de phase magnétique a lieu d'un état fondamental antiferromagnétique (AF) vers un état ferromagnétique (FM) au-dessus de 50°C (*cf.* Figure II-1). Les moments magnétiques pour la composition équimolaires pour les phases AF et FM sont donnés dans le Tableau II-1. Cette transition AF-FM s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille, mais sans changement structural. De plus, elle a été observée seulement dans une gamme très étroite de concentrations, environ 5% autour de la composition équimolaire. Néanmoins, le mécanisme physique de cette transition reste encore un sujet de débat. D'un point de vue historique, Kittel a proposé un modèle basé sur l'expansion de la maille responsable de cette inversion [180]. La capacité calorifique électronique [181], les fluctuations de spin [182] et récemment la concurrence entre les interactions d'échanges ferromagnétiques Fe-Rh et antiferromagnétiques Fe-Fe [183] ont également été discutées.

Tableau II-1 : Valeurs du moment magnétique local des atomes de Fe et Rh, dans un alliage de composition équimolaire dans les phases AF et FM [184].

FeRh (50 at. Rh)	$T < T_{F-AF}$ (phase AF)	$T_{F-AF} < T < T_C$ (phase FM)
$\mu_S + \mu_L \text{ Fe } (\mu_B/\text{at.})$	3	3
$\mu_S + \mu_L \text{ Rh } (\mu_B/\text{at.})$	0	0,9

La température de Curie ( $T_C$ ) pour l'alliage de composition équimolaire dans la phase ferromagnétique est d'environ 367°C. Dans la phase FM, les deux métaux portent un moment magnétique orienté dans la même direction, alors que dans la phase AF, les plans (111) de fer sont couplés antiferromagnétiquement sans moment induit sur les atomes de Rh. Dans la structure *cfc*, l'alliage est décrit comme étant paramagnétique [178].

### b. Couches minces

Des calculs *ab initio* pour 1 monocouche de Fe/Rh (100) ont mis en évidence un état AF favorisé énergétiquement dû à une très forte hybridation entre la couche et le substrat [185]. Toutefois, pour des films plus épais, la frustration induite par le substrat diminue et la température d'ordre magnétique diminue alors fortement avec l'épaisseur du film. Expérimentalement, les deux premières monocouches de Fe obtenues par croissance épitaxiale sur des surfaces de Rh (100) et (001) se sont révélées magnétiquement mortes pour des mesures XMCD à température ambiante et à 350 K [186]. Dans le cas contraire (atomes de Rh sur une surface de Fe(100)), il a été montré que les trois premières couches de Rh sont polarisées et que le moment magnétique porté par les atomes de Rh est couplé parallèlement à celui du Fe [187]. Contrairement au système précédent, la croissance du Rh ne suit plus un processus parfaitement pseudomorphique couche par couche. Dans ce cas, des effets de mélange entre atomes de Fe et de Rh et des effets de ségrégation partielle du Fe ont été observés.

Au-delà de l'intérêt que représente l'étude du magnétisme de ce matériau pour la physique fondamentale, le choix du FeRh est d'un intérêt particulier pour les applications technologiques. Par exemple, il a été récemment proposé d'utiliser des bicouches de FePt/FeRh couplées par interaction d'échange pour l'enregistrement magnétique thermiquement assisté (TAR) [188–192]. La transition métamagnétique AF/FM du FeRh est utilisée pour abaisser le champ coercitif de la couche à forte anisotropie de FePt. Ainsi, au-dessus de  $T_{F-AF}$ , la couche de FeRh aide au retournement de l'aimantation de la couche de

## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

FePt. Les données sont ensuite stockées à une température  $< T_{F-AF}$  où le FeRh est dans son état antiferromagnétique, et la stabilité thermique de l'aimantation est déterminée essentiellement par la couche de FePt d'anisotropie élevée.

### **c. Nanoparticules**

Contrairement au grand nombre de publications disponibles sur l'alliage massif et sur les couches minces de FeRh, il existe très peu de données sur la synthèse de nanoparticules de FeRh et par conséquent sur leurs propriétés structurales et magnétiques. À notre connaissance, seule la synthèse chimique a été rapportée dans la littérature. Leurs tailles moyennes varient entre 2 et 5 nm et, dans les deux cas, les nanoparticules présentent une structure *fcc* désordonnée voire un système cœur/coquille [193]. De l'ordre chimique a été observé sur des particules recuites mais entraînant hélas une forte coalescence dans l'échantillon [194].

## **II.2 - Étude structurale**

Dans ce paragraphe, les nanoparticules étudiées ont été produites dans la source triée en taille sous une tension de 300 V. Elles sont déposées sur une surface de carbone amorphe pour une observation au MET. Enfin, elles sont protégées de l'oxydation par une fine couche de carbone amorphe (1 à 2 nm) synthétisée par un flash de carbone (tresse). Afin de promouvoir l'ordre chimique, les nanoparticules ont été recuites sous vide ( $10^{-7}$ -  $10^{-8}$  mbar) à 970 K pendant une heure. La matrice de carbone a aussi comme second avantage d'empêcher la coalescence des particules lors du recuit et donc de conserver une distribution de taille étroite.

### **a. Microscopie électronique classique**

La Figure II-2 présente les clichés MET des échantillons d'agrégats de FeRh recouvert de carbone amorphe avant et après recuit. D'après le processus de tri en masse des nanoparticules, la distribution en taille des particules est gaussienne (*cf.* Chapitre II.I.3 - ).

Avant recuit, les nanoparticules présentent un diamètre moyen de 3,3 nm et une dispersion relative d'environ 10%. On note aussi la présence d'un pic de dimère dû à la forte densité de particules présentes sur cet échantillon. Ces dimères ne seront pas retrouvés dans les échantillons 3D (plus dilués) préparés pour les mesures magnétiques (*cf.* Chapitre V.II.3 - ). Par contre, les particules présentent des formes allongées.

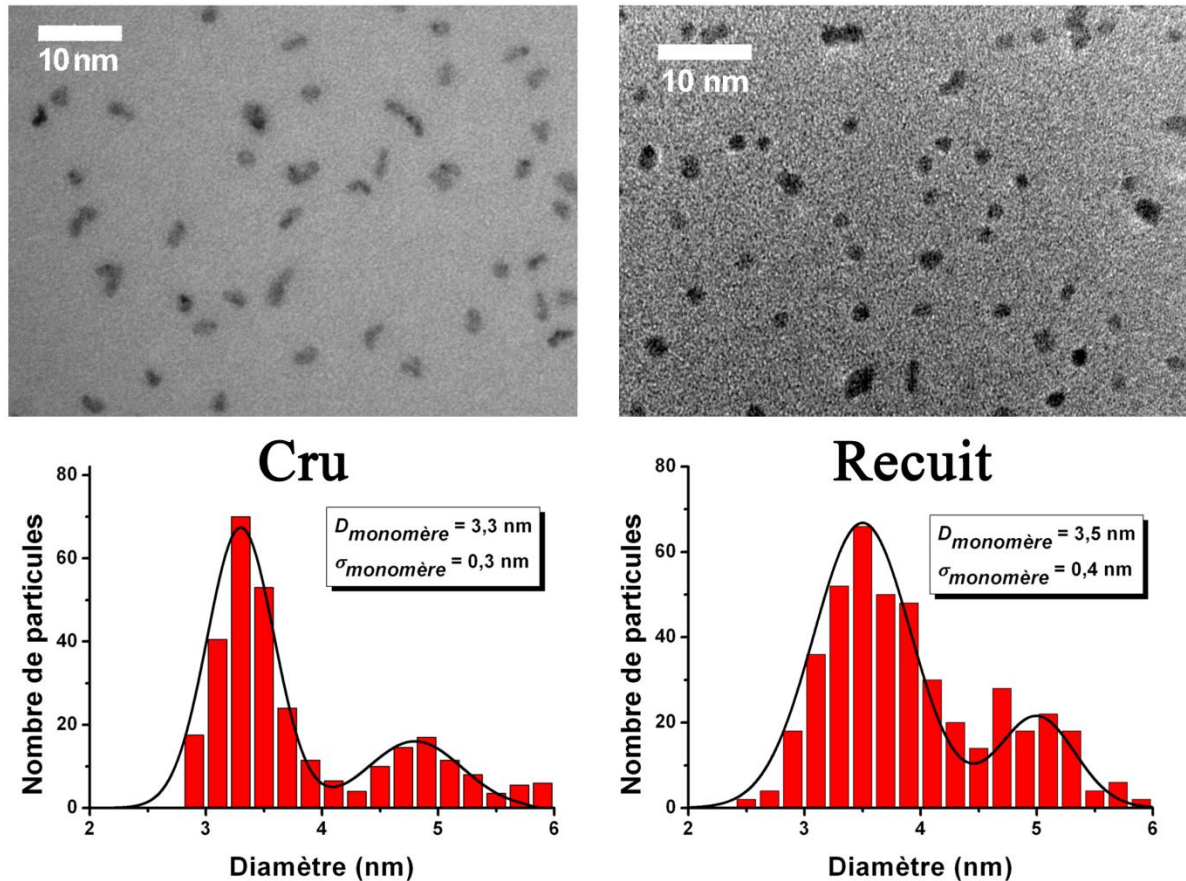


Figure II-2 : Clichés MET et histogrammes de diamètres correspondants avant et après recuit.

Après un recuit de 1 h à 970 K, la sphéricité des particules est améliorée. L'histogramme de taille donne un diamètre médian de 3,5 nm et une dispersion relative d'environ 10%. La faible différence des diamètres médians ne paraît pas significative au vu de l'incertitude sur la méthode de mesure. En conclusion, on peut affirmer qu'il n'y a ni coalescence ni diffusion des nanoparticules lors du recuit.

### b. EDX

Des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) ont été effectuées sur plusieurs nanoparticules présentes sur la grille de microscopie. Pour toutes les nanoparticules sondées nous avons détecté les deux métaux, ce qui confirme leur caractère bimétallique. Des exemples sont présentés sur la Figure II-3 où le pourcentage de Rh dans la particule varie de 49 à 51%. Cependant, compte tenu de la petite taille des objets, la question de l'homogénéité de la composition chimique entre nanoparticules reste ouverte à ce stade.



## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

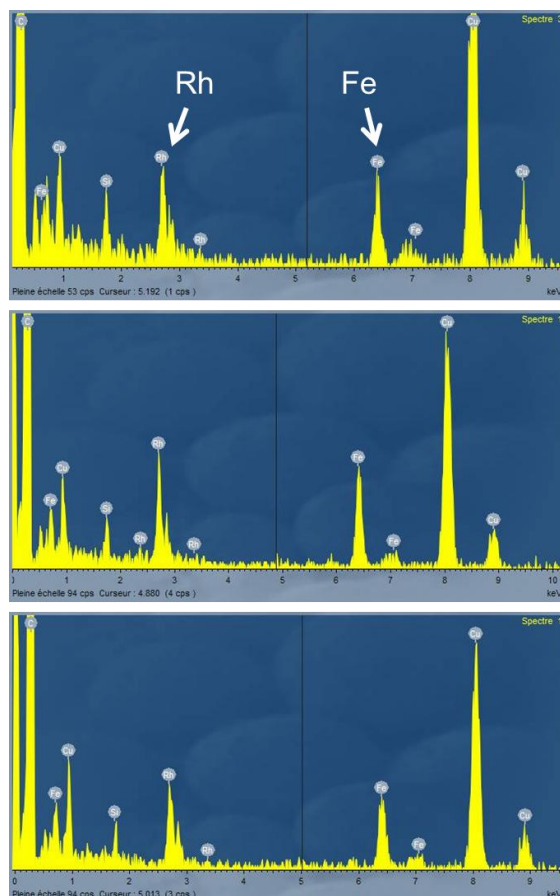
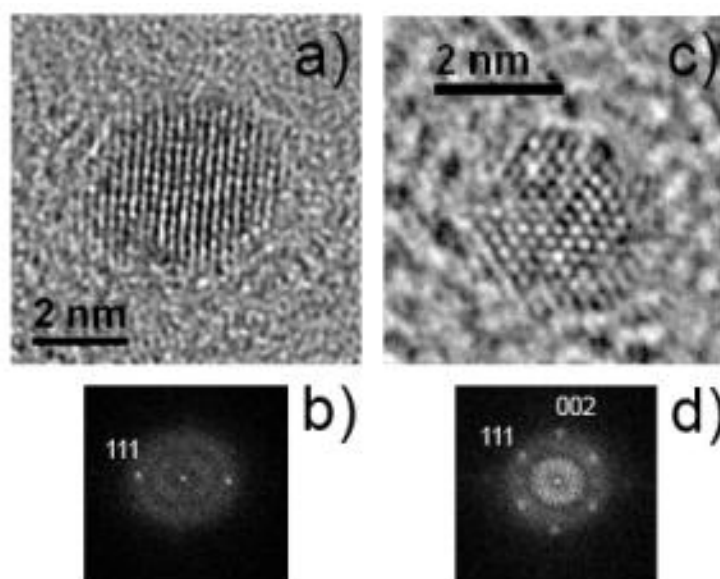


Figure II-3 : Exemple d'analyses EDX effectuées sur des particules de FeRh ; la composition en Rh est respectivement de 51%, 49% et 51%.

### c. Microscopie haute résolution

Dans l'optique de déterminer la structure de nos particules, des observations MET haute résolution ont été effectuées au centre lyonnais de microscopie (CLYM) ainsi qu'au Japon par le biais d'une collaboration avec K. Sato de l'université de Tohoku. Cette collaboration nous a permis l'accès à un microscope FEI Titan corrigé en aberration sphérique de la lentille objectif en vue d'observer ou non des structures ordonnées dans nos nanoparticules. En effet, la mise en ordre dans un alliage peut s'identifier par l'abaissement de symétrie qui conduit à l'apparition de réflexions supplémentaires en diffraction (raies de surstructure).

*c.1 - Échantillon cru*

**Figure II-4 :** Cliché METHR de particule de FeRh avant recuit a) et c) et figures de diffractions correspondantes b) et d) ; les particules sont cristallisées dans une structure *cfc* sans mise en ordre chimique.

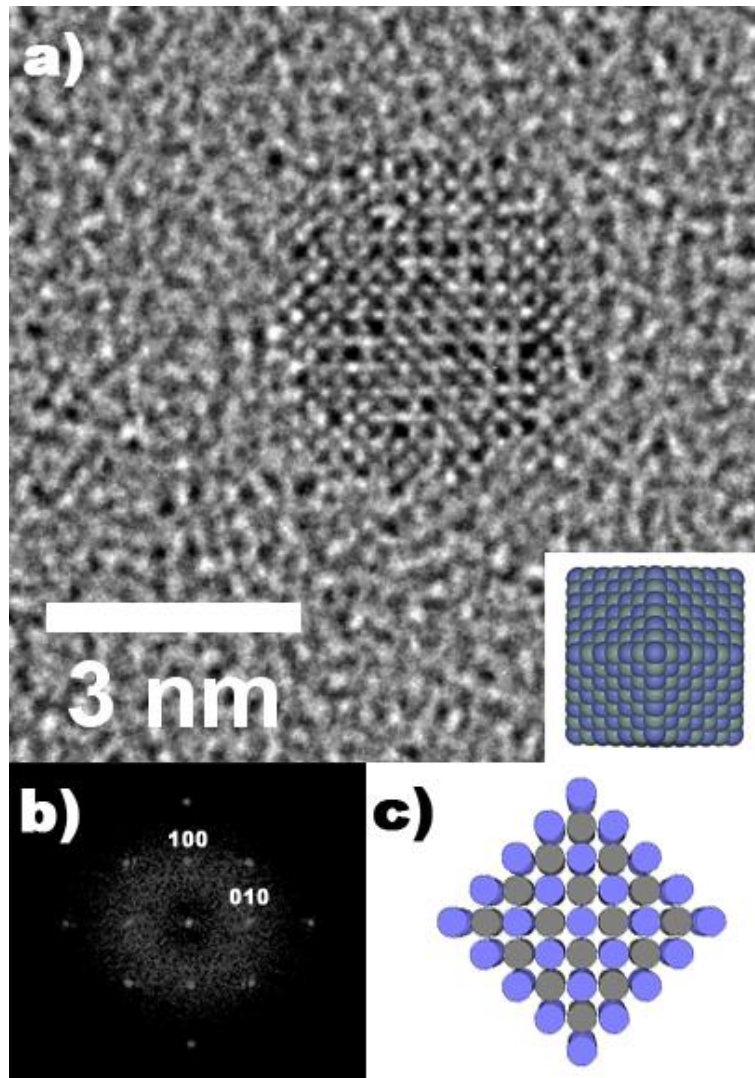
La Figure II-4 présente une sélection de clichés de nanoparticules avant traitement thermique. Comme on l'attend d'une synthèse hors équilibre, les nanoparticules ne cristallisent pas dans la structure *cc* prévu par le diagramme de phase du massif. Les particules exhibent plutôt une structure *cfc* avec un paramètre de maille d'environ 3,7 Å. Celui-ci est compris entre les paramètres de mailles du Rh massif ( $a = 3,80 \text{ \AA}$  [178]) et celui du Fe massif dans la structure *cfc* ( $a = 3,66 \text{ \AA}$  [178]). Il est donc en accord avec une Loi de Vegard. De plus, aucun contraste d'ordre chimique ni d'effets de ségrégation ne sont observés.

*c.2 - Échantillon recuit*

Après un recuit sous vide d'une heure à 970 K, toutes les particules présentent une structure *cc*. L'ordre chimique correspondant à l'alternance de plan de Fe et de Rh est observé sur toutes les particules présentant une orientation favorable à son observation (*i.e.* autre que la direction (111)) (*cf.* Figure II-5, Figure II-6, Figure II-7 et Figure II-8). Le paramètre de maille moyen déduit des clichés est d'environ 3 Å, soit identique à celui du massif ordonné chimiquement dans la phase B2. Il apparaît donc que le recuit est nécessaire à la promotion de l'ordre chimique dans les nanoparticules. À notre connaissance, il s'agit des premières

## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

observations d'un ordre chimique sur des nanoparticules de FeRh de cette taille. Enfin, l'apparition aussi nette des pics de surstructures sur de nombreuses particules confirme le caractère équimolaire des particules.



**Figure II-5** : Cliché METHR d'une particule de FeRh dans la phase B2 vue selon la direction (001) (a) ; on remarque dans son diffractogramme la présence des ondes de surstructures (100) et (010) typiques de la phase B2 (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : le dodécaèdre (insert).

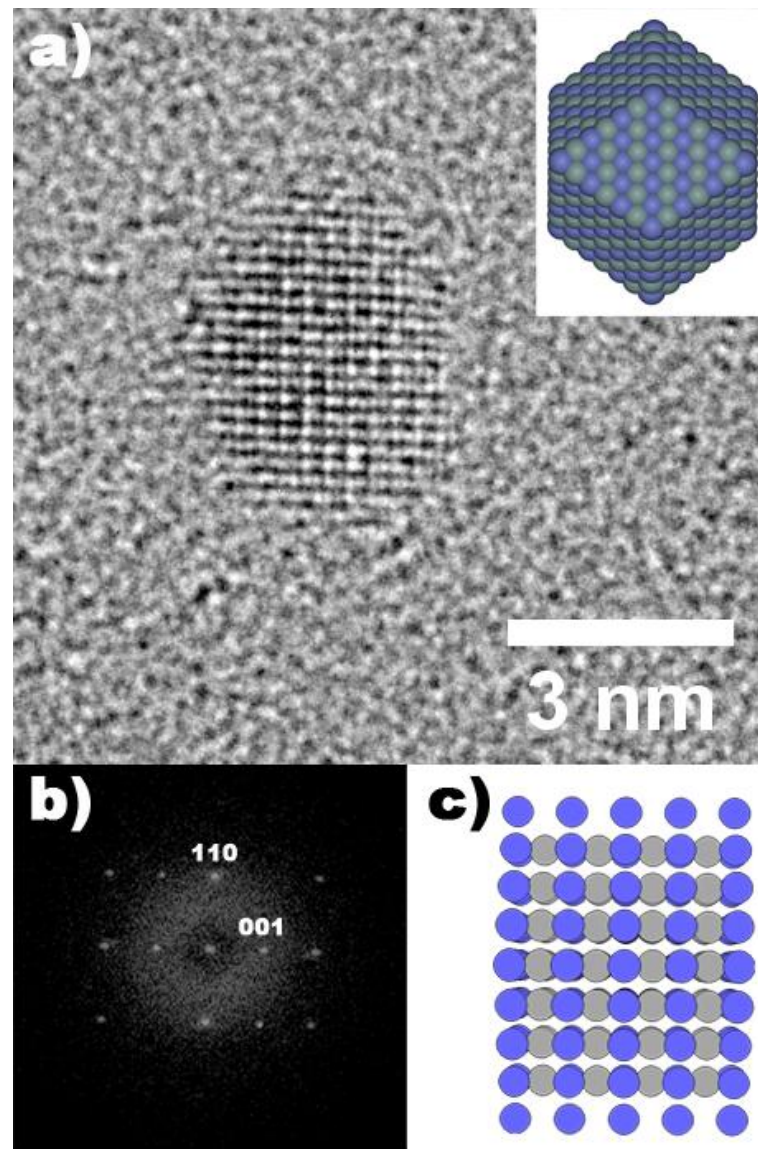


Figure II-6 : Cliché METHR d'une particule de FeRh dans la phase B2 vue selon la direction (1-10) (a) ; on remarque dans son diffractogramme la présence de l'onde de surstructure (001) typique de la phase B2 (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : le dodécaèdre (insert).

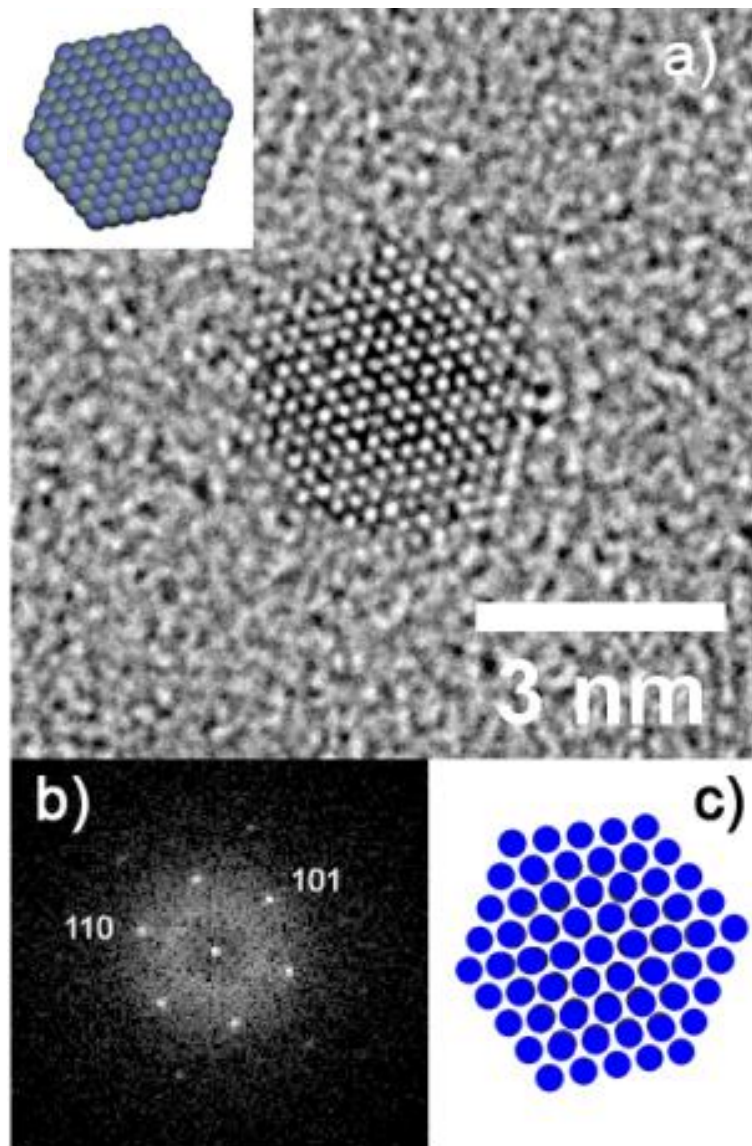


Figure II-7 : Cliché METHR d'une particule de FeRh vue selon la direction (-111) ne permettant pas de détecter l'ordre chimique (a) ; diffractogramme correspondant (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : le dodécaèdre (insert).

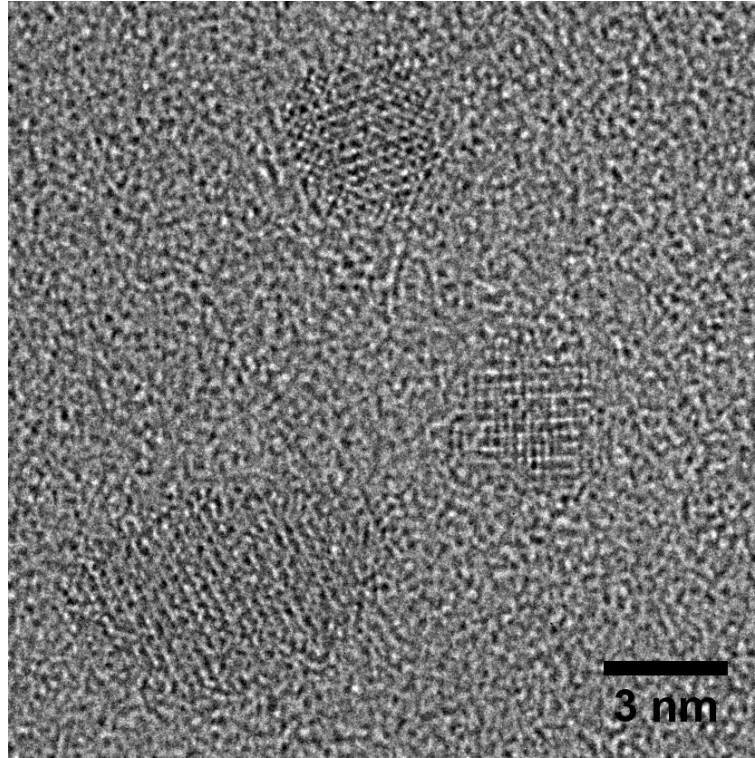


Figure II-8 : Exemple de cliché METHR présentant plusieurs nanoparticules de FeRh chimiquement ordonnées.

### II.3 - Propriétés magnétiques

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'identification des effets induits par la mise en ordre chimique sur les propriétés magnétiques des particules de FeRh.

#### a. Mesures de dichroïsme circulaire magnétique

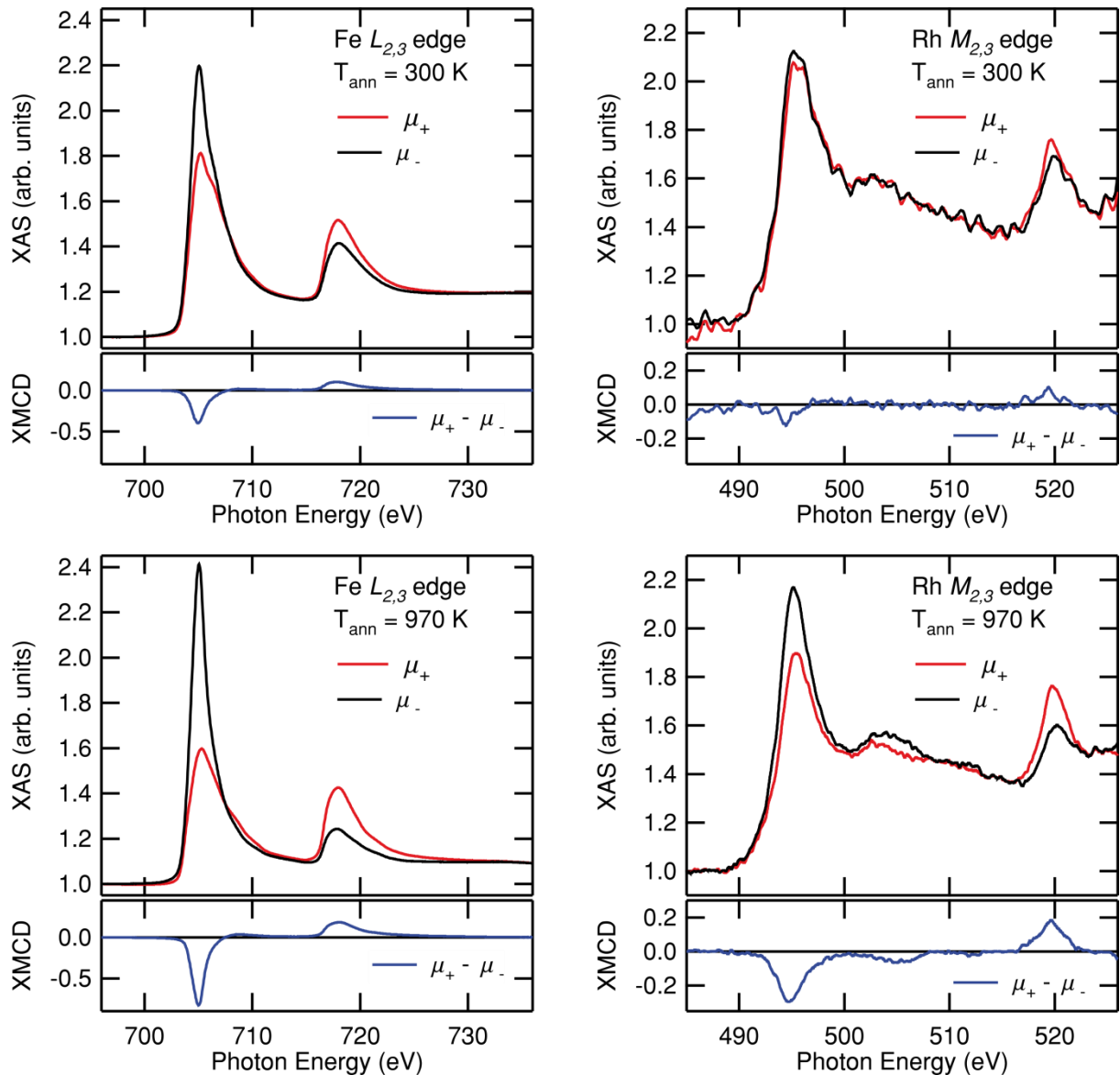
Des mesures aux seuils  $L_{3,2}$  du Fe et  $M_{3,2}$  du Rh ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de H. Brune et S. Rusponi de l'EPFL et de C. Piamonteze du synchrotron SLS en Suisse sur la ligne de lumière polarisée circulairement X-TREME. Le principe général de la mesure XMCD est expliqué au Chapitre II.III. Dans les matériaux magnétiques, il y a une différence entre la population de spins *up* et de spin *down* au niveau de Fermi. Ainsi la bande *d* agit comme un détecteur de spin : la probabilité que les électrons *p* soient absorbés dans la bande *d* dépend de leur spin, ce qui donne lieu au dichroïsme. La différence des spectres d'absorption enregistrés en polarisation gauche et droite correspond au signal XMCD qui est proportionnel au moment magnétique de l'élément sondé. Toutefois, la proportionnalité entre le signal XMCD et le moment magnétique est approximative. L'erreur introduite dans la

## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

détermination du moment magnétique par XMCD est approximativement de 10-20% dans le cas du Fe et peut atteindre 30% dans le cas du Rh [195]. Un signal XMCD est également obtenu si une seule direction de polarisation est utilisée et si l'échantillon est soumis à des champs magnétiques de directions opposées. Le protocole expérimental retenu est l'enregistrement de quatre spectres pour chaque polarisation et orientation du champ magnétique appliqué (soit 16 spectres en tout). Les mesures sont effectuées sous ultra haut vide (environ  $10^{-10}$  mbar), à 3 K avec un champ appliqué de  $\pm 5$  T. L'intensité d'absorption est normalisée par rapport à une grille d'or mesurée en parallèle à l'échantillon. Lors du calcul des moments avec les règles de somme, puisque les échantillons sont constitués de nanocristallites orientées de façon aléatoire, le terme de dipôle magnétique, qui reflète l'asphéricité de la distribution du moment de spin autour de l'atome absorbant, s'annule. Les valeurs absolues sont calculées en utilisant les nombres de trous  $d$  théoriques :  $n_d = 3,51$  pour le Fe [196] et  $n_d = 2,4$  pour Rh [197], [198] à la fois pour les états chimiquement désordonnés et ordonnés.

Un échantillon de particules triées en taille de 3,3 nm de diamètre (300 V) a été préparé pour cette étude. L'échantillon a été recuit sur place à 970 K pendant une heure.

La Figure II-9 montre les spectres d'absorption et d'XMCD pour le Fe et le Rh aux seuils  $L_{2,3}$  et  $M_{2,3}$  respectivement. Pour le Fe, l'absorption a lieu pour les transitions  $2p_{1/2}$  ( $L_2$ , 719,9 eV) et  $2p_{3/2}$  ( $L_3$ , 706,8 eV) vers la bande de valence. Pour le Rh, l'absorption se produit pour les transitions  $3p_{1/2}$  ( $M_2$ , 521,3 eV) et  $3p_{3/2}$  ( $M_3$ , 496,5 eV) vers la bande de valence. Les moments magnétiques des atomes de Rh et de Fe sont alignés ferromagnétiquement puisque leurs signaux XMCD ont le même signe. Nous remarquons que les spectres absorption du Rh présentent une composante supplémentaire à 503 eV comme dans ces articles [196], [197]. En contraste avec les articles cités, nous observons également un petit signal dichroïque pour ce pic. L'importance de ce signal dans les règles de somme n'est pas claire, il a donc été considéré comme contribuant à l'incertitude sur les estimations des moments magnétiques du Rh. Nous concluons cette section sur la raie d'absorption du Fe, et en particulier sur l'épaule observée à +1,6 eV au seuil  $L_3$ . Cette composante peut être due à une modification de l'environnement chimique du Fe à l'interface avec le carbone ; lors du recuit il disparaît, comme dans le cas rapporté ici [125].



**Figure II-9 :** Spectres XMCD à 3 K aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe (gauche) et  $M_{2,3}$  du Rh (droite) avant (haut) et après recuit (bas) pour des particules de 3.3 nm triées en taille.

Les moments magnétiques orbitaux et de spin déduits des spectres sont présentés dans le Tableau II-2. Après recuit, les moments magnétiques orbitaux et de spin augmentent considérablement. La valeur de  $\mu_S$  augmente par un facteur deux pour le Fe et trois pour le Rh. Le rapport entre  $\mu_S(\text{Rh}) / \mu_S(\text{Fe})$  augmente également de  $0,22 \pm 0,05$  à  $0,37 \pm 0,09$ . Les moments totaux portés par des atomes de Fe et Rh après recuit sont équivalents à l'état massif ordonné chimiquement (B2) dans la phase ferromagnétique. Cela indique que la plupart des nanoparticules présentent un ordre ferromagnétique normalement observé dans les échantillons à l'état massif au-dessus de 340 K. La Figure II-10 présente les cycles d'aimantation mesurés par XMCD aux seuils du Fe et du Rh avant et après recuit (le cycle au



## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

seuil du Rh avant recuit n'est pas présent en raison du faible signal dû à la faible polarisation du Rh dans la phase désordonnée). L'augmentation des moments après recuit est frappante et dans l'ordre de grandeurs des mesures XMCD déduits des spectres d'absorptions.

Tableau II-2 : Moments orbital et de spin des atomes de Fe et de Rh avant et après recuit pour des agrégats de FeRh triés en taille de 3,3 nm.

	$T_{rec}$ (K)	$\mu_L$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_L + \mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$r = \mu_L / \mu_S$
<b>Fe</b>	300	$0,08 \pm 0,02$	$1,19 \pm 0,13$	$1,27 \pm 0,14$	$0,06 \pm 0,02$
<b>Fe</b>	970	$0,25 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,5$	$0,09 \pm 0,03$
<b>Rh</b>	300	$0,0 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,05$
<b>Rh</b>	970	$0,19 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,11$

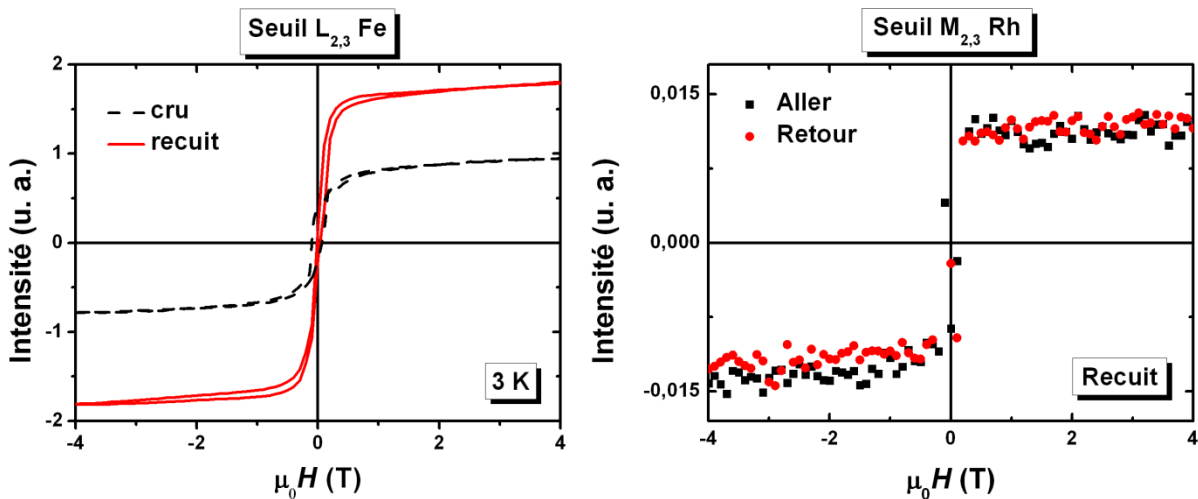


Figure II-10 : Courbes d'aimantation d'un échantillon de nanoparticules de FeRh avant et après recuit mesurées par XMCD aux seuils du Fe (gauche) et du Rh (droite).

En accord avec les observations MET, nous pouvons prétendre que cette évolution frappante est une signature de la transition structurale de la phase désordonnée chimiquement vers la phase B2 dans les nanoparticules de FeRh. Un échantillon supplémentaire à 150 V de tension de déviation a été préparé pour cette étude et des résultats similaires sont obtenus, laissant penser à une mise en ordre pour des tailles de particules encore plus petites. Néanmoins, aucun effet de taille (exacerbation des moments) n'est observé.

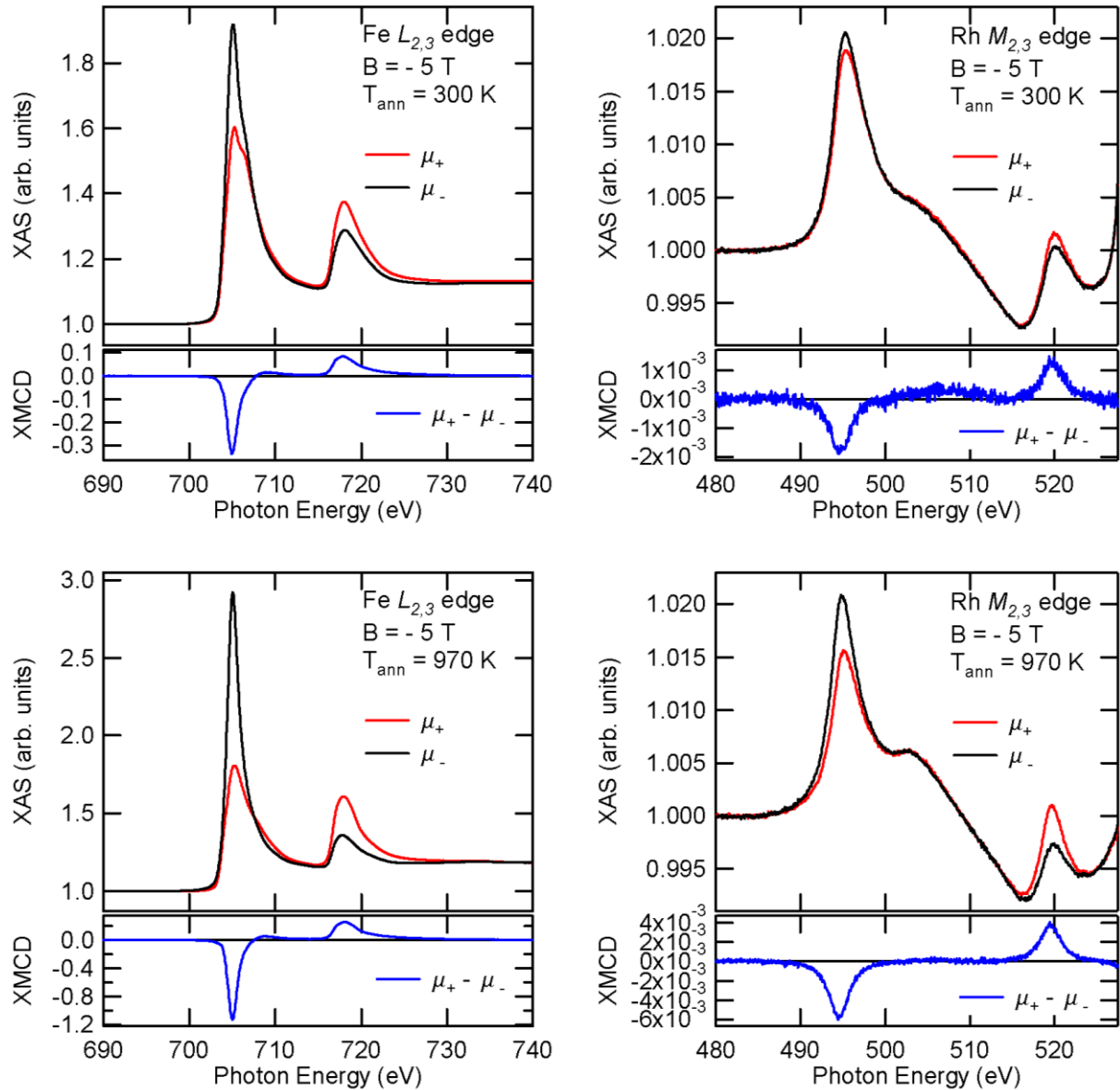


Figure II-11 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe (gauche) et  $M_{2,3}$  du Rh (droite) avant (haut) et après recuit (bas) pour des particules triées en taille 150 V.

Tableau II-3 : Moments orbital et de spin des atomes de Fe et de Rh avant et après recuit pour des agrégats de FeRh triés en taille 150 V.

	$T_{rec}$ (K)	$\mu_L$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_L + \mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$r = \mu_L / \mu_S$
<b>Fe</b>	300	$0,09 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,12$	$1,39 \pm 0,14$	$0,07 \pm 0,02$
<b>Fe</b>	970	$0,16 \pm 0,04$	$2,81 \pm 0,15$	$2,97 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,02$
<b>Rh</b>	300	$0,0 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,2$	$0,29 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,05$
<b>Rh</b>	970	$0,1 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,11$

### **b. SQUID**

Au regard de l'augmentation des moments orbitaux et de spin après mise en ordre chimique, on s'attend à une nette modification des courbes SQUID ainsi que de la constante d'anisotropie effective après recuit. Seul un échantillon à 300 V 3D épais dans une matrice de carbone a été préparé pour cette étude. En effet, l'étude SQUID nécessite une quantité de matière magnétique importante et donc de très longs temps de dépôt sur la source triée en taille.

Avant et après recuit, le cycle d'aimantation à 100 K ne présente pas de champs coercitif ce qui est caractéristique d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques. L'effet de la mise en ordre chimique est immédiatement visible sur le moment à saturation qui augmente d'un facteur deux. S'agissant du même échantillon avant et après recuit (i.e. même quantité de matière magnétique), ceci signifie que les moments portés par le Fe et le Rh augmentent dans les mêmes proportions que lors des mesures XMCD. Les courbes de susceptibilités ZFC-FC présentent la transition du régime bloqué vers le régime superparamagnétique autour de la température  $T_{max}$  (qui reste sensiblement la même avant et après recuit). L'échantillon avant et après recuit a été analysé via la procédure classique (triple ajustement, *cf.* Chapitre III.II.5 - ). L'ajustement révèle une taille magnétique proche de celle trouvée en microscopie, même pour l'échantillon recuit, ce qui confirme l'hypothèse de l'absence de coalescence pendant le recuit. D'un autre côté, il n'y a pas de forte modification de la constante d'anisotropie avec la mise en ordre chimique.

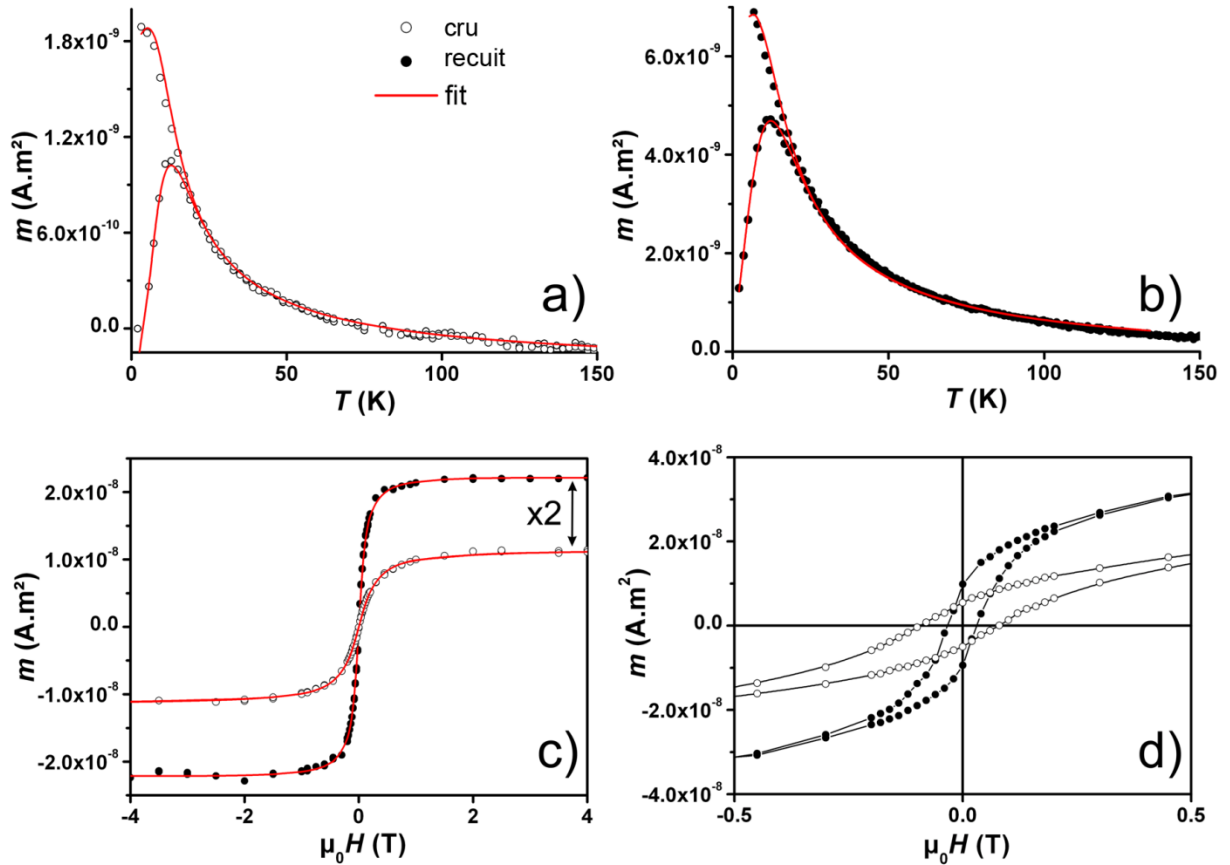


Figure II-12 : Courbes ZFC-FC des échantillons crus et cuits de nanoparticules triées en taille (300 V) de FeRh. Les lignes rouges correspondent aux ajustements via le triple ajustement. (Les paramètres déduits sont dans le Tableau II-4). Cycles d'aimantation à 100 K (c) et 2 K (d) de l'échantillon avant et après recuits.

Si on considère maintenant les cycles d'aimantation à différentes températures, le moment à saturation augmente lors du recuit (*cf.* Figure II-12 (c)) tandis que le champ coercitif diminue dans la même proportion à basse température (*cf.* Figure II-12 (d)). Cet effet est lié au fait qu'à basse température, le champ coercitif est proportionnel au rapport  $K_{eff}/M_S$  (*cf.* Chapitre III.III). Or  $M_S$  a augmenté comme l'ont confirmé à la fois les mesures XMCD et SQUID, alors la constante d'anisotropie  $K_{eff}$  est restée quasiment constante. On remarque également un élargissement de la distribution de constante d'anisotropie, le recuit ayant peut-être favorisé l'apparition d'un plus grand nombre de facettes incomplètes.

## II Propriétés structurales et magnétiques du système FeRh

Tableau II-4 : Maximum de la courbe ZFC ( $T_{max}$ ), Champs coercitifs à basse température (2 K), et paramètres magnétiques (distribution de taille magnétique et constante d'anisotropie magnétique) déduits de l'ajustement des mesures SQUID pour les échantillons crus et cuits de nanoparticules de FeRh triées en taille.

	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$D_{mm}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_{eff}$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\omega_K$
<b>FeRh cru</b>	12	80	3,3 ± 0,2	0,15 ± 0,05	127 ± 15	0,25 ± 0,1
<b>FeRh recuit</b>	12	35	3,3 ± 0,2	0,15 ± 0,05	133 ± 15	0,40 ± 0,1

Cependant, nos résultats révèlent que, même à basse température, les nanoparticules de FeRh équimolaires et chimiquement ordonnées ne présentent pas de comportement antiferromagnétique comme le massif. Sur la base de récents calculs théoriques [183], la transition AFM / FM a été trouvée dépendante de la concurrence entre les interactions d'échange antiferromagnétique entre les atomes Fe-Fe et celles ferromagnétiques entre les atomes Fe-Rh. Comme l'interaction Fe-Fe est très sensible aux paramètres de maille du cristal, la transition AFM / FM est accompagnée d'une expansion de réseau isotrope. Très récemment, nous avons montré que la relaxation structurale (due à la petite taille) dans des nanoparticules de CoPt peut conduire à une modification progressive du paramètre de maille local. Un tel effet peut être à l'origine de la disparition du régime AFM à l'échelle nanométrique dans les nanoparticules de FeRh.

En résumé, nous avons étudié la structure et les propriétés magnétiques de nanoparticules de FeRh de 3,3 nm synthétisés par LECBD. La transition de la phase désordonnée A1 vers la phase chimiquement ordonnée B2 a lieu lors du recuit, sans coalescence des particules. Les mesures XMCD ont montré que le recuit induit une nette augmentation à la fois des moments magnétiques du Fe et du Rh qui a été confirmée par des mesures de magnétométrie SQUID en accord avec la transition de phase. Enfin, nous avons démontré que les nanoparticules de FeRh sont pour la plupart ferromagnétiques même à basse température contrairement à l'état massif (des expériences XMLD ou à très fort champ magnétique permettrait de clarifier s'il existe des particules dans l'état antiferromagnétique). Ceci peut être lié à une relaxation du réseau cristallin en raison de la faible taille des nanoparticules. Des mesures EXAFS sont en cours pour vérifier si l'état FM à l'échelle nanométrique peut être expliqué par cette hypothèse.

### III. Propriétés structurales et magnétiques du système FeAu

#### III.1 - État de l'art

##### a. État massif

À température ambiante, le système Fe-Au est totalement immiscible (voir Figure III-1) [199]. Seules quelques solutions solides sont stables à haute température et peuvent être observables à température ambiante après trempe.

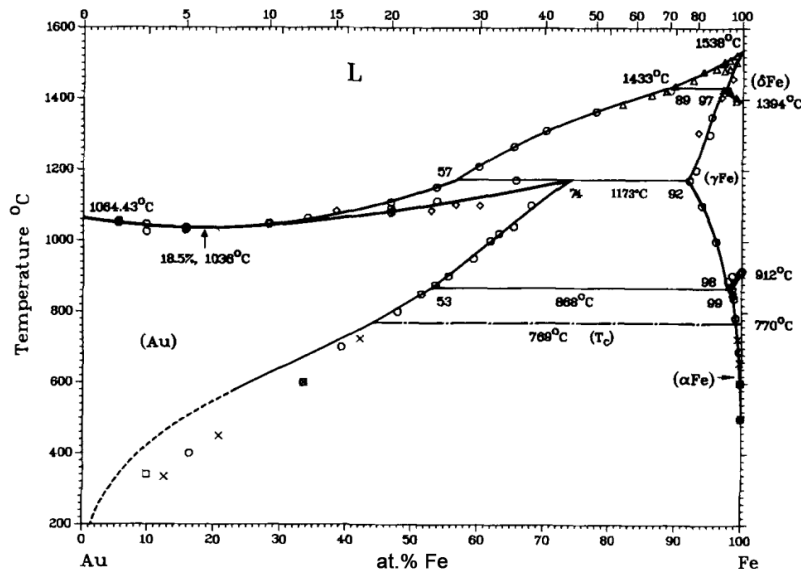


Figure III-1 : Diagramme de phase du système FeAu.

##### b. Couches minces

Ces dernières années, de nombreuses études ont ciblé les systèmes comprenant une ou plusieurs couches Fe-Au. Depuis la découverte de l'anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) [200] et de la magnétorésistance géante (GMR) [4] dans les multicouches ferromagnétiques, le système FeAu a attiré beaucoup d'attention notamment dans le couplage magnétique d'échange [201], la magnéto-optique à effet Kerr [202–204], la magnétorésistance géante [205], le transport [206], [207] et dans les recherches sur l'anisotropie magnétique dans et hors plan [204], [208–211]. Théoriquement, des calculs prédisent une exaltation des

### III Propriétés structurales et magnétiques du système FeAu

moments ainsi qu'une forte anisotropie hors plan dans les monocouches Fe/Au en raison de la réduction du nombre de voisins [212–214]. Les propriétés magnétiques des multicouches Fe/Au varient beaucoup en fonction des épaisseurs des couches de Fe et d'Au. La transition de l'axe facile hors du plan se fait pour des épaisseurs de la couche de fer de moins de 1 nm. D'autre part, la rugosité au cours des dépôts a fait l'objet d'un vif intérêt en raison de son importance dans l'étude des couches minces FeAu. Notamment, la rugosité à l'interface est censée jouer un rôle important dans les propriétés de transport à travers les multicouches métalliques.

#### **c. Nanoparticules**

La bibliographie sur les nanoparticules de FeAu est très riche notamment sur les systèmes cœur/coquille. Le revêtement d'or améliore la biocompatibilité et fournit une plateforme pour les particules magnétiques fonctionnalisées avec des groupes thiols. Ce traitement permet la liaison de ligands fonctionnels qui peuvent rendre les matériaux appropriés pour les applications catalytiques et optiques. Ceci est aussi une propriété souhaitable dans la livraison de médicament et le traitement par hyperthermie. La biocompatibilité de l'or et les propriétés magnétiques du fer permettent aux biologistes de mieux sonder l'intérieur d'organismes vivants.

Du point de vue magnétique, le revêtement d'or empêche l'oxydation et préserve le fort moment magnétique du fer. Par conséquent, l'épaisseur de la coquille d'or a un effet sur la distribution du moment induit dans les coquilles d'or, mais a peu d'effet sur le moment magnétique du noyau de fer. De même, une couche d'or sur une particule de fer améliore l'anisotropie, un phénomène attribué à la formation d'alliage avec l'or [215].

La synthèse de particules de FeAu se fait principalement par voie chimique. De nombreuses méthodes de préparation sont présentes dans la littérature : la microémulsion, micelles inverses, réaction d'oxydo-réduction ou des combinaisons entre chimie et irradiation.

### **III.2 - Etude structurale**

Dans ce paragraphe, les nanoparticules étudiées ont été produites dans la source classique. Elles sont déposées sur une surface de carbone amorphe pour une observation au MET. Enfin, elles sont protégées de l'oxydation par une fine couche de carbone amorphe (1 à 2 nm) synthétisée par un flash de carbone (tresse). Afin de promouvoir l'ordre chimique, les nanoparticules ont été recuites sous vide ( $10^{-7}$ -  $10^{-8}$  mbar) à 770 K pendant une heure.

### a. TEM

La Figure III-2 présente un cliché MET des agrégats de FeAu recouvert de carbone amorphe avant recuit. D'après le processus de synthèse des particules, la distribution en taille des particules est lognormale (*cf.* Chapitre II.I.2 - ). Les nanoparticules présentent un diamètre moyen de 2,6 nm et une dispersion relative d'environ 38%. Comme pour les études précédentes, la matrice de carbone conserve la distribution de taille après recuit.

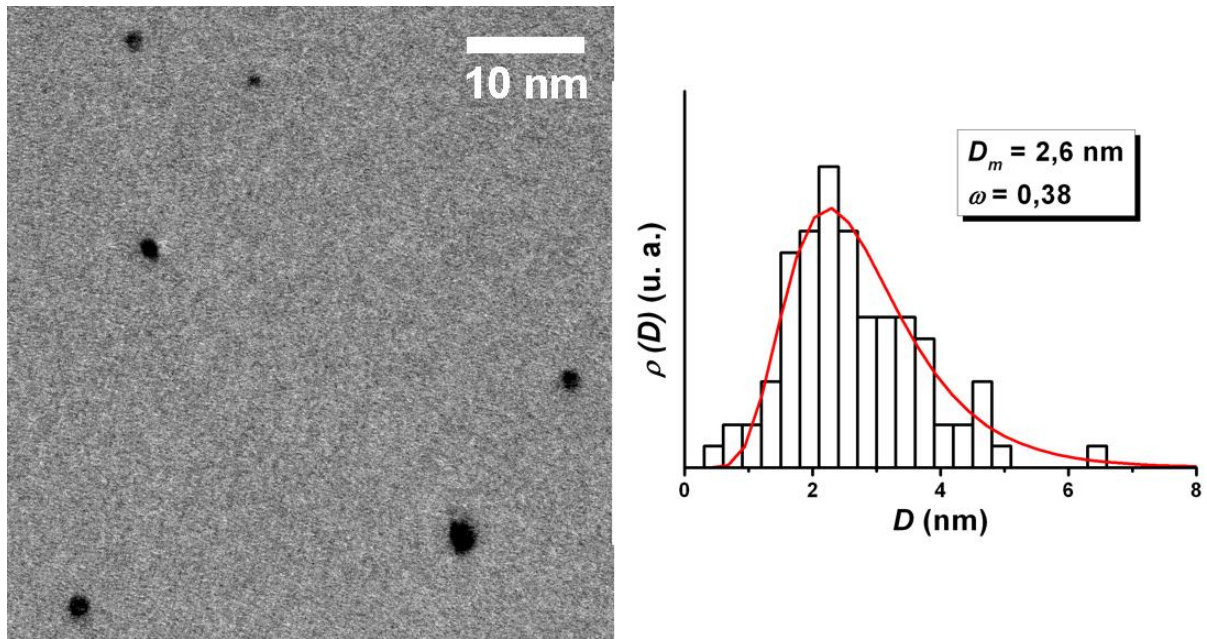


Figure III-2 : Cliché MET de particules de FeAu et histogramme de diamètres correspondant avant recuit.

### b. EDX

Des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) ont été effectuées sur plusieurs nanoparticules présentes sur la grille de microscopie avant et après recuit. Pour toutes les nanoparticules sondées nous avons détecté la présence des deux métaux, ce qui confirme leur caractère bimétallique. Avant recuit, le ratio moyen (sur une trentaine de spectre) est de 50/50 cependant l'écart type par rapport à la concentration équimolaire est assez important contrairement au FeRh. En effet, des ratios 35/65 sont observés en faveur de l'or ou du fer. L'effet du recuit sur la concentration est assez frappant avec une nette baisse de la proportion de fer qui descend à 20% (*cf.* Figure III-3). Cependant, cette évolution après recuit est à



### III Propriétés structurales et magnétiques du système FeAu

mettre en contraste avec des mesures NEXAFS au synchrotron Bessy II à Berlin (*cf.* Annexe D) qui révèle une concentration équimolaire.

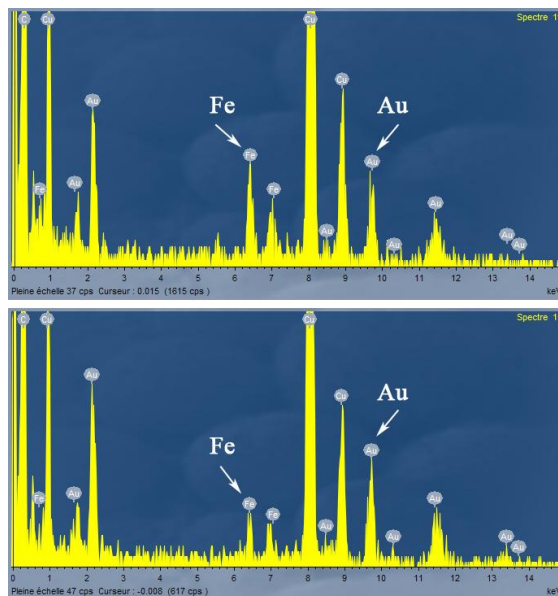
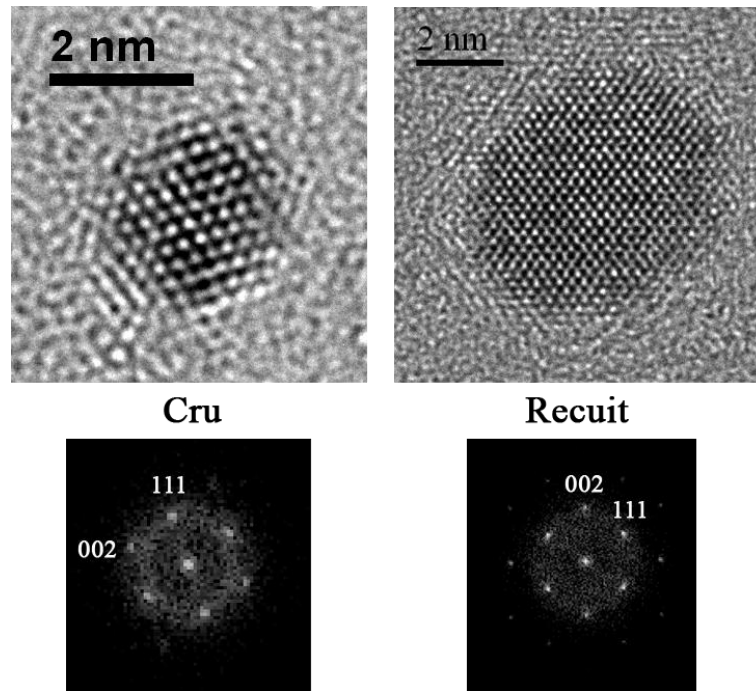


Figure III-3 : Analyse EDX effectuée sur des particules de FeAu après recuit ; la composition en Fe est respectivement de 45% et 22%.

#### c. HRTEM

Les nanoparticules cristallisent dans une structure *cf*c (*cf.* Figure III-4) avec un paramètre de maille d'environ 3,7 Å. Celui-ci est compris entre les paramètres de mailles du Au massif ( $a = 4,07$  Å) et celui du Fe massif dans la structure *cf*c ( $a = 3,66$  Å). Le recuit n'engendre aucun changement structural. Les particules ne semblent pas exhiber une forte tendance à la ségrégation ou à la mise en ordre chimique sous l'influence du recuit.



**Figure III-4 :** Clichés METHR de particule de FeAu avant et après recuit et figures de diffractions correspondantes ; les particules sont cristallisées dans une structure *cfc* sans mise en ordre chimique.

Néanmoins une particule ayant subi le traitement thermique présente un ordre chimique  $L1_0$  (cf. Figure III-5). Cette particularité est assez inattendue mais déjà observée [210] prouve que la phase ordonnée peut exister à l'échelle nanométrique. Par la suite, il serait intéressant de voir si cet effet est quantifiable et reproductible par exemple en augmentant la température ou la durée du recuit.

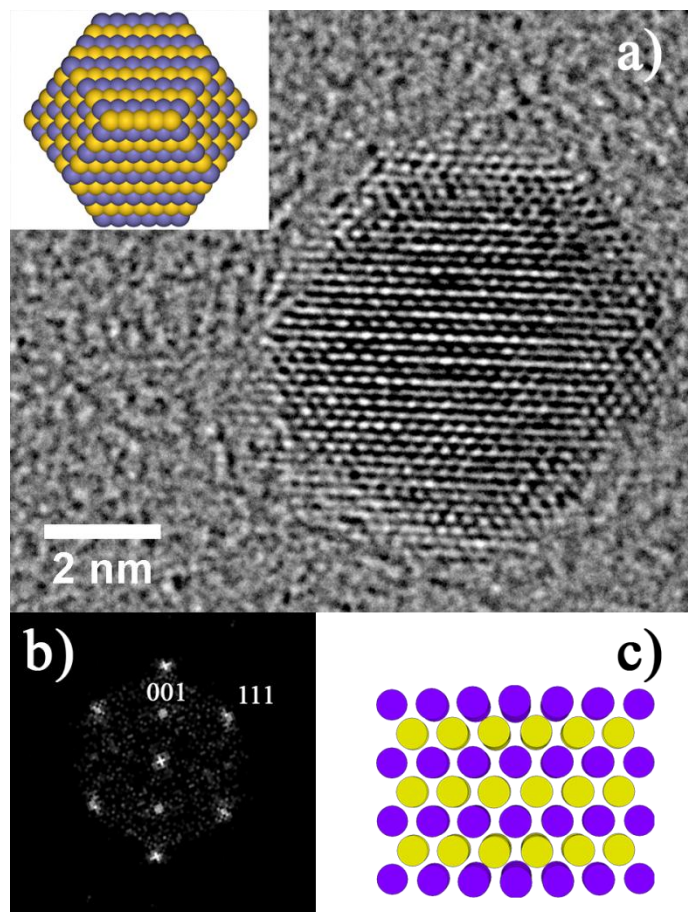


Figure III-5 : Cliché METHR d'une particule de FeAu dans la phase  $L1_0$  vue selon la direction (1-10) (a) ; Le diffractogramme exhibe la présence de l'onde de surstructure (001) typique de la phase  $L1_0$  (b) ; représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction (c) ; représentation 3 D du polyèdre de Wulff correspondant : l'octaèdre tronqué (insert).

### III.3 - Propriétés magnétiques

#### a. XMCD

Des mesures aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de H. Brune et S. Rusponi de l'EPFL et de C. Piamonteze du synchrotron SLS en Suisse sur la ligne de lumière polarisée circulairement X-TREME. Les seuils  $L_{2,3}$  de Au ont été mesurés en collaboration avec A. Rogalev et F. Wilhelm à l'ESRF sur la ligne ID 12.

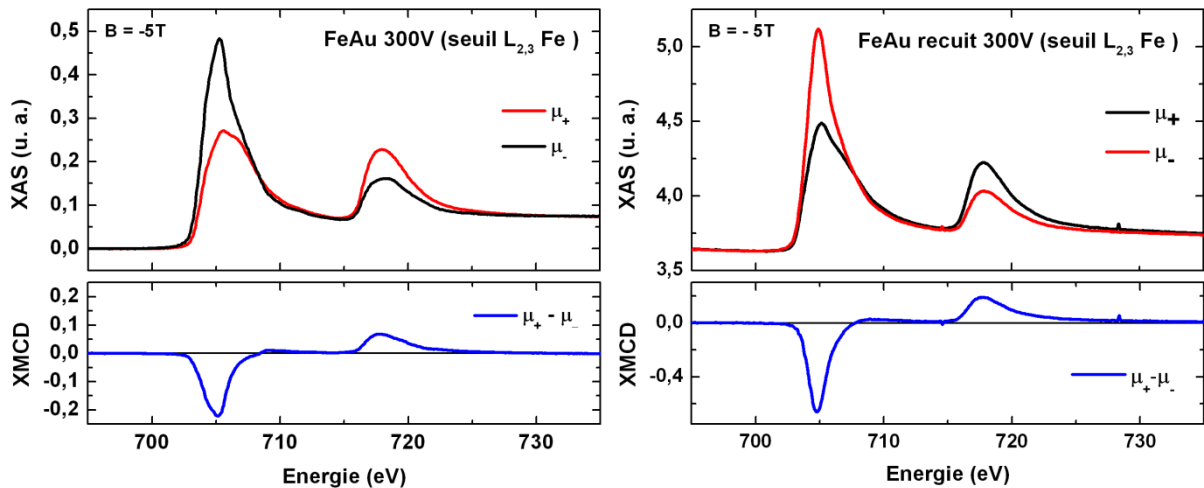


Figure III-6 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe avant (gauche) et après recuit (droite) pour des particules de FeAu triées en taille.

Les mesures ont été effectuées sous ultra haut vide (environ  $10^{-10}$  mbar), à 3 K pour le fer et 7 K pour l'or avec un champ appliqué de  $\pm 5$  T. Lors du calcul des moments avec les règles de somme, puisque les échantillons sont constitués de nanocristallites orientées de façon aléatoire, le terme de dipôle magnétique, qui reflète l'asphéricité de la distribution moment de spin autour de l'atome absorbant, s'annule. Les valeurs absolues ont été calculés en utilisant les nombres de trous  $d$  théoriques :  $n_d = 4$  pour le Fe [216] et  $n_d = 0.688$  pour Au [217].

Un échantillon trié en taille (de diamètre moyen  $\approx 3$  nm) a été préparé pour cette étude. L'échantillon a été recuit à 770 K pendant une heure.

Les figures Figure III-6 et Figure III-7 montrent les spectres d'absorption et d'XMCD pour le Fe et l'Au aux seuils  $L_{3,2}$  de l'échantillon. L'absorption a lieu pour les transitions  $2p_{1/2}$  ( $L_2$ , 719,9 eV) et  $2p_{3/2}$  ( $L_3$ , 706,8 eV) vers la bande de valence pour le Fe. L'absorption a lieu pour les transitions  $5d_{3/2}$  ( $L_2$ , 11,928 keV) et  $5d_{5/2}$  ( $L_3$ , 13,747 keV) vers la bande de valence pour l'Au. Aucune différence notable n'est visible avant et après recuit excepté une légère modification de la forme des spectres mais il est difficile de savoir précisément à quel phénomène elle peut être attribuée (moins d'oxydation ou légère mise en ordre chimique).

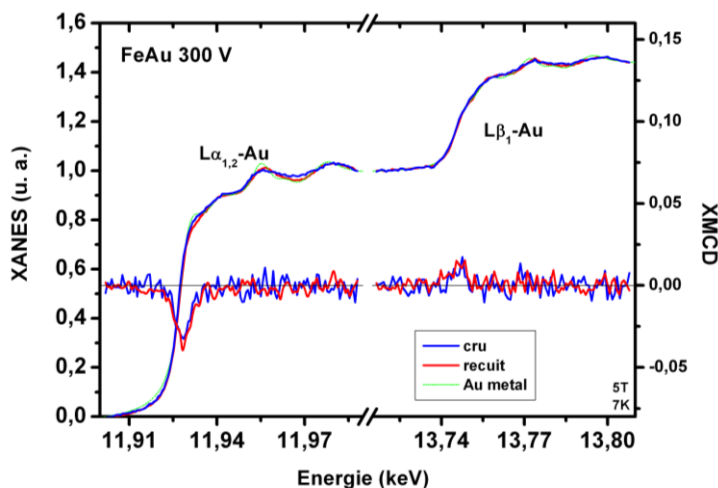


Figure III-7 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils  $L_{1,2}$  de l'or avant et après recuit pour des particules de FeAu triées en taille.

Les moments magnétiques orbitaux et de spin déduits des spectres sont présentés dans le Tableau III-1. Après recuit, les moments orbitaux et magnétiques restent sensiblement les mêmes. Les atomes d'au sont peu polarisés par les atomes de fer voisins contrairement à ce que l'on peut observer sur le système FePt (*cf.* annexe C). Les moments totaux portés par les atomes de Fe avant et après recuit sont dans la même plage que dans l'état massif contrairement aux observations sur des multicouches Fe/Au où le moment sur le fer est exacerbé. En accord avec les observations MET, nous n'observons aucune évolution notable après recuit.

Tableau III-1 : Moments orbital et de spin des atomes de Fe et d'au avant et après recuit pour des agrégats de FeAu triés en taille.

	$T_{rec}$ (K)	$\mu_L$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_L + \mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$r = \mu_L / \mu_S$
Fe	300	$0,02 \pm 0,02$	$2,07 \pm 0,3$	$2,09 \pm 0,3$	$0,01 \pm 0,02$
Fe	770	$0,08 \pm 0,05$	$2,04 \pm 0,3$	$2,12 \pm 0,3$	$0,04 \pm 0,03$
Au	300	$0,02 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$
Au	770	$0,02 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,1$

#### b. SQUID

Seuls des échantillons non triés en taille dans une matrice de carbone ont été préparés pour cette étude (un cru et un recuit). En effet, l'étude SQUID nécessite une quantité de matière magnétique importante or quasiment seul le Fe qui compose 50% des particules possède un signal magnétique.

Avant et après recuit, les courbes à haute température ne présentent pas de champs coercitif ce qui est caractéristique d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques (cf. Figure III-8). Les courbes de susceptibilités ZFC-FC présentent la transition du régime bloqué vers le régime superparamagnétique autour de la température  $T_{max}$  de la ZFC (qui reste similaire avant et après recuit). L'échantillon avant et après recuit a été analysé via la procédure classique (triple ajustement, cf. Chapitre III.II.5 - ). L'ajustement des courbes permet de remonter à une taille magnétique proche de celle trouvée en microscopie, même pour l'échantillon recuit, ce qui confirme de l'absence de coalescence pendant le recuit. D'un autre côté, il n'y a pas de modification de la constante d'anisotropie avec le recuit (cf. Tableau III-2).

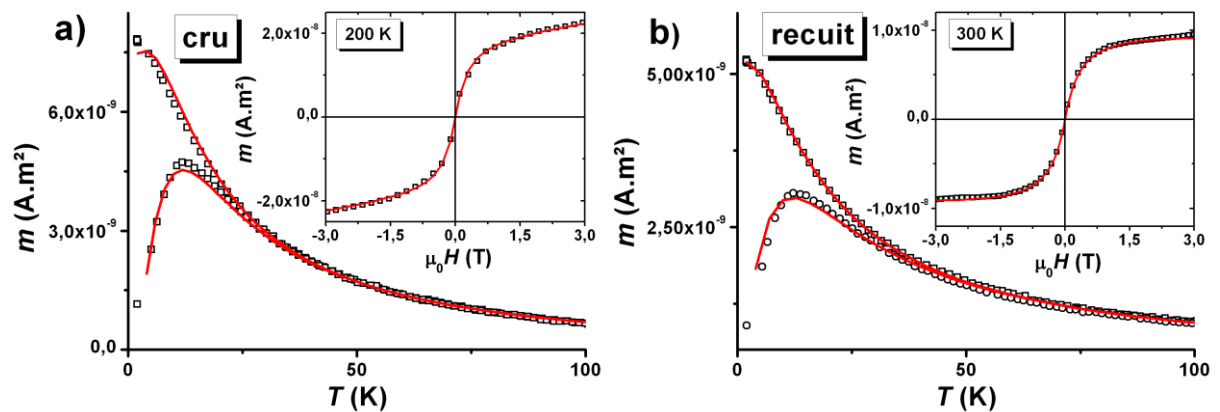
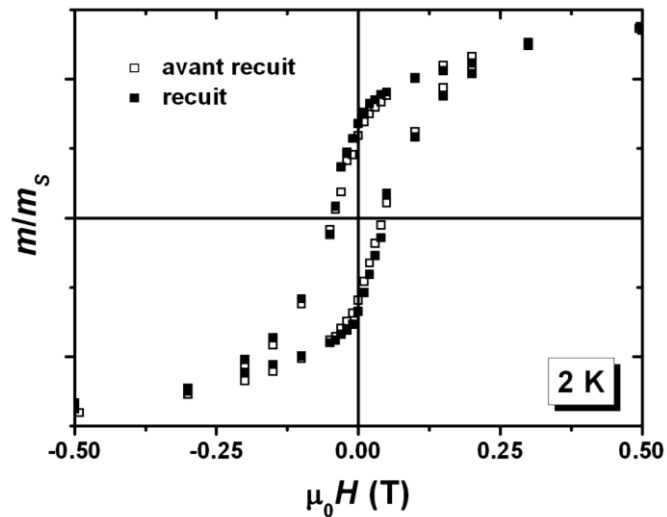


Figure III-8 : Courbes ZFC-FC et cycles d'aimantation à haute température des échantillons cru (a) et recuit (b) de nanoparticules de FeAu. Les lignes rouges correspondent aux ajustements via le triple ajustement. (Les paramètres déduits sont présentés dans le Tableau III-2).

Tableau III-2 : Maximum de la courbe ZFC ( $T_{max}$ ), Champs coercitifs à basse température (2 K), et paramètres magnétiques (distribution de taille magnétique et de constante d'anisotropie magnétique) déduits de l'ajustement des mesures SQUID des échantillons de nanoparticules de FeAu.

	$T_{max}$ (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)	$D_{m m}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_{eff}$ (kJ.m <sup>-3</sup> )
FeAu cru	12	45	2,9 ± 0,2	0,24 ± 0,02	105 ± 16
FeAu recuit	12	45	2,8 ± 0,2	0,29 ± 0,03	95 ± 13



**Figure III-9 :** Cycles d'aimantation à 2 K des échantillons avant et après recuit de nanoparticules de FeAu.

Si on considère maintenant les cycles d'aimantation à basse température, le champ coercitif, le rapport  $m_R/m_S$  reste constant (*cf.* Figure III-9). Comme lors des mesures XMCD, le recuit ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés magnétiques des particules de FeAu.

En résumé, nous avons étudié la structure et les propriétés magnétiques de nanoparticules de FeAu synthétisés par LECBD. Les observations TEM ont présentées des particules alliées avant et après recuits. Cependant, aucune transition de phase ou d'impact sur les propriétés magnétiques n'ont été mis en évidence après recuit par les mesures SQUID et XMCD. Les nanoparticules de FeAu restent stable à haute température même si quelques mises en ordre ( $L1_0$ ) ont été observées par MET.





## *Conclusion générale*

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques de systèmes modèles d'assemblées de nanoparticules de Co noyées en matrice ainsi que de deux systèmes bimétalliques de taille nanométrique : l'un combinant les propriétés d'un métal magnétique (Fe) et celles d'un métal magnétiquement polarisable (Rh) et un second contenant en plus du métal magnétique (Fe) un élément à fort potentiel biologique et optique (Au). Pour ce faire, nous avons combiné la technique de synthèse LECBD avec des mesures de microscopie haute résolution, de magnétométrie à SQUID et d'XMCD.

Les propriétés magnétiques de nanoparticules de Co diluées très fortement dans différentes matrices ont été caractérisées afin de remonter le plus précisément possible aux propriétés de systèmes sans interactions. L'extraction des propriétés magnétiques a été effectuée par l'ajustement global des courbes, ZFC-FC, IRM et d'aimantation à 2 et 300 K. La matrice s'est avérée avoir une grande importance sur la taille magnétique ainsi que sur l'anisotropie magnétique. Ensuite, nous nous sommes penchés sur des systèmes plus concentrés. Les interactions dipolaires influent fortement sur les propriétés magnétiques des nanoparticules. Ces interactions varient en fonction de la distance interparticules et ont pour chaque matrice un effet démagnétisant ( $\Delta m < 0$ ). Cependant, l'évaluation de l'intensité des interactions est difficilement quantifiable. Les effets les plus spectaculaires sont l'augmentation de la température de blocage des nanoparticules ainsi que le « creusement » de  $\Delta m$  avec l'augmentation de la concentration. Nous avons également proposé deux modèles simples pour comprendre et simuler les interactions. Un premier pour les courbes de susceptibilités ZFC-FC à l'aide de dimères magnétiques et un second pour la modélisation du  $\Delta m$  via la modification de la barrière d'énergie d'une particule par son plus proche voisin. Ces deux approches ont permis de mettre en lumière une compétition entre les interactions longues distances (dipolaires) et courtes distances (responsable de la formation de dimères magnétiques) selon la matrice utilisée.

En ce qui concerne les alliages bimétalliques, nous avons également clairement mis en évidence une transformation structurale et magnétique lors du recuit de nanoparticules de FeRh, ceci en évitant tout effet d'interactions, de coalescence ou de pollution. Ces transformations ont montré une mise en ordre chimique vers la phase B2 des nanoparticules de FeRh. Dans un premier temps, cette transformation a été observée par microscopie électronique à transmission avec de nombreux clichés présentant les pics de surstructures

caractéristiques de la phase B2. De même, elle a été confirmée par des mesures XMCD présentant des valeurs du moment de spin du Fe et du Rh proches du massif ordonné dans la phase B2. Néanmoins, les propriétés des nanoparticules de FeRh diffèrent de celles de l'état massif par l'absence d'antiferromagnétisme à basse température ce qui pourrait être dommageable pour de futures applications. Finalement, ce travail démontre qu'il est possible de contrôler l'ordre chimique dans les nanoparticules bimétalliques. À l'inverse, les résultats préliminaires sur les particules de FeAu ne semblent pas montrer d'évolution structurale ou magnétique après recuit. Enfin, les résultats obtenus pourront servir comme point de comparaison pour des calculs théoriques sur ces systèmes afin de mieux comprendre la relation entre leurs propriétés magnétiques et les facteurs structuraux et chimiques.



## Annexe A :

### *Lien entre l'IRM et la courbe de première aimantation*

La courbe de première aimantation, tout comme l'IRM, part d'un état désaimanté. Ainsi, lorsqu'on effectue le premier point de mesure de l'IRM, à un champ  $H_1$ , on suit la courbe de première aimantation  $m_{ini}(H)$  jusqu'à un point A. La courbe correspond alors à une composante réversible (déplacement des minimum d'énergie) et à une partie irréversible (retournement de certains macrospins) :  $m_{ini}(H) = m_{rev}(H) + m_{irr}(H)$ . Lorsqu'on revient à rémanence pour mesurer  $IRM(H_1)$  (point B), l'aimantation parcourt un autre chemin qui correspond à la partie réversible de la réponse (ce trajet correspond à une portion du cycle mineur ayant  $H_1$  comme champ appliqué maximal). En augmentant ensuite le champ pour effectuer un nouveau point de mesure à  $H_2 > H_1$ , on effectue le trajet réversible dans le sens B  $\rightarrow$  A. arrivé en A, on poursuit sur la courbe de première aimantation jusqu'à  $m_{ini}(H_2)$  (point C). De la même façon, lorsqu'on revient à rémanence pour mesurer  $IRM(H_2)$  on suit un chemin C  $\rightarrow$  D réversible, etc. Ainsi, une mesure selon le protocole IRM revient à se déplacer sur la courbe de première aimantation ainsi que sur des portions réversibles de cycles mineurs. Si on mesure la valeur de  $m_{IRM}(H)$  correspondant à  $IRM(H)$  (c'est-à-dire qu'on mesure le moment avant de couper le champ), on obtient une courbe qui se confond avec la courbe de première aimantation (cf. Figure A-1). Le fait de repasser à champ nul entre chaque point de mesure n'a pas d'effet visible.

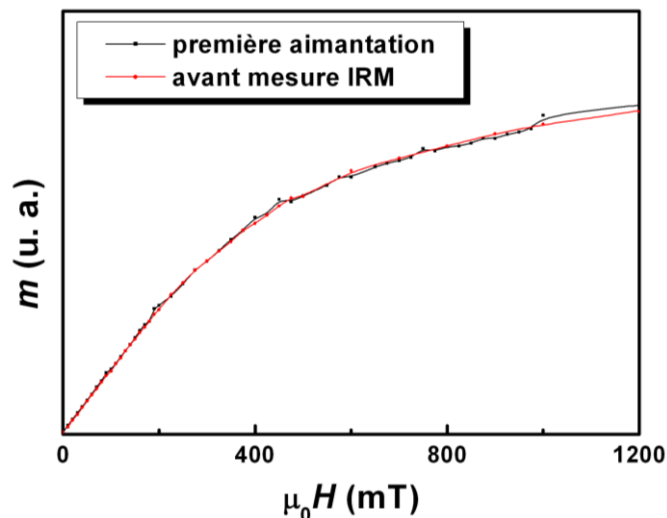
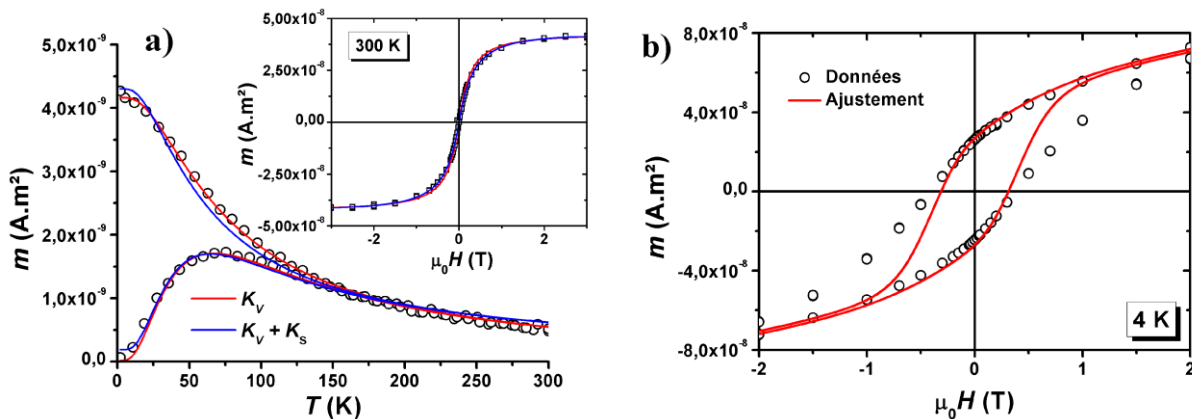


Figure A-1 : Courbe  $m_{IRM}(H)$  comparée à la courbe de première aimantation  $m_{ini}(H)$ .

## Annexe B :

### Cas de la matrice de MgO

Du point de vue du magnétisme des agrégats, la matrice de MgO présente un comportement atypique par rapport aux autres matrices. En effet, dans cette matrice les particules ont la température de blocage ainsi que le champ coercitif les plus élevés ( $T_{max} = 71$  K,  $\mu_0 H_c = 400$  mT).



**Figure B-1 :** Courbes ZFC-FC et cycle d'aimantation à 300 K pour l'échantillon Co : MgO (NT10-24). Les courbes correspondent au triple ajustement classique, et avec une constante d'anisotropie magnétique de surface (a). Cycle d'aimantation à 4 K (b), la courbe rouge est une tentative d'ajustement avec les données déduites du triple ajustement plus une dispersion d'anisotropie et la prise en compte d'une anisotropie biaxiale.

Le triple ajustement classique permet de trouver une solution (*cf.* Figure B-1-a) et Tableau B-1) ; cependant, celle-ci affiche un diamètre supérieur aux autres matrices ainsi qu'au MET (*cf.* Figure II-2). L'ajustement global (triple ajustement – cycle – IRM) n'est pas applicable à ce système, le cycle n'étant clairement pas ajustable avec un système avec une anisotropie biaxiale (*cf.* Figure B-1-b)). La constante d'anisotropie magnétique atteint  $620 \text{ kJ.m}^{-3}$  et est donc quatre à cinq fois plus grande que dans les autres matrices mais également trois fois supérieure à celle de nanoparticules de CoPt L1<sub>0</sub>, un matériau supposé fortement anisotrope (thèse N. Blanc).

**Tableau B-1 : Paramètres déduits de l'ajustement (simulation dans le cas du cycle) des mesures SQUID pour l'échantillon de nanoparticules de Co noyées dans une matrice de MgO. (Échantillon NT10-24).**

<b>Co : MgO</b>	$D_{m m}$ (nm)	$\omega_{mag}$	$K_{VI}$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\omega_K$	$K_2/K_{VI}$	$K_S$ (μJ.m <sup>-2</sup> )
<b>K<sub>V</sub></b>	3,1 ± 0,2	0,22 ± 0,02	620 ± 60	-	-	-
<b>K<sub>V</sub> + K<sub>S</sub></b>	2,8 ± 0,2	0,23 ± 0,02	540 ± 50	-	-	113 ± 60
<b>Cycle</b>	3,1	0,22	620	0,4	1,2	-

Le fait que le Co soit ferromagnétique et son oxyde antiferromagnétique a une conséquence importante [218]. Des particules de Co oxydées en surface peuvent alors former un cœur coquille et présenter une forte anisotropie de surface. Un regain d'intérêt s'est d'ailleurs manifesté pour cette problématique dans la mesure où cette anisotropie supplémentaire a été proposée pour vaincre la limite superparamagnétique [219]. Forcer l'ajustement à utiliser une anisotropie de surface permet d'obtenir une taille magnétique plus proche de celle déduite du MET. Cependant, l'ajustement des courbes et notamment de la FC n'est pas aussi satisfaisant que dans l'hypothèse où la source d'anisotropie est volumique (*cf.* Figure B-1 et Tableau B-1). Dans la littérature des nanoparticules de Co oxydées, le cycle d'aimantation avec refroidissement sous champ présente un décalage d'échange (exchange bias en anglais) dans le sens opposé au champ appliqué pendant le refroidissement. Le cycle d'aimantation de particules non oxydées n'est jamais décalé, même après un refroidissement sous champ. Dans le but d'observer ce phénomène et donc de confirmer la nature cœur/coquille (Co/CoO) de nos particules, de nouvelles mesures SQUID ont été entreprises, mais un an après les premières. Comme on peut le voir sur la figure B-2, le comportement magnétique de l'échantillon a totalement évolué. L'oxydation des particules s'est poursuivie dans la matrice de MgO. Les nanoparticules « vieilles » présentent un comportement plus proche de l'antiferromagnétisme (*cf.* Figure B-2-b). Néanmoins, un petit cœur ferromagnétique subsiste comme en témoigne la courbe ZFC. Un matériau purement antiferromagnétique ne présenterait pas la forme typique des courbes ZFC-FC mais une droite. On remarque tout de même un aplatissement des courbes sur l'échantillon vieilli. De nouvelles mesures ont été effectuées sur les échantillons dans les autres matrices, et seule la matrice de MgO présente ce phénomène d'oxydation, ce qui confirme par ailleurs le caractère protecteur des autres matrices. Naturellement, notre méthode d'ajustement ne permet

aucunement d'ajuster un tel système. Des mesures refroidies sous champ ont été effectuées et un décalage d'échange de 20 mT est observé.

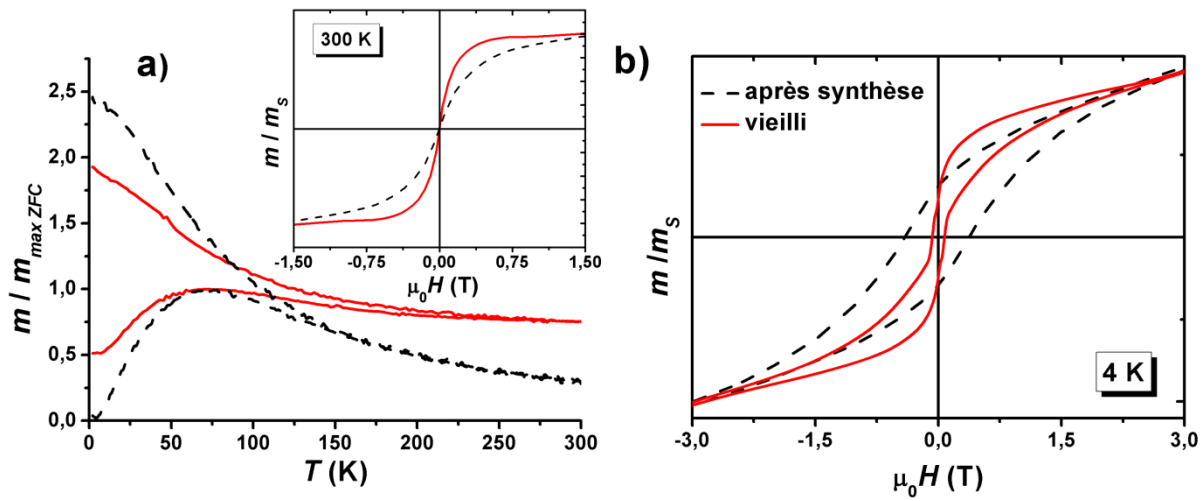


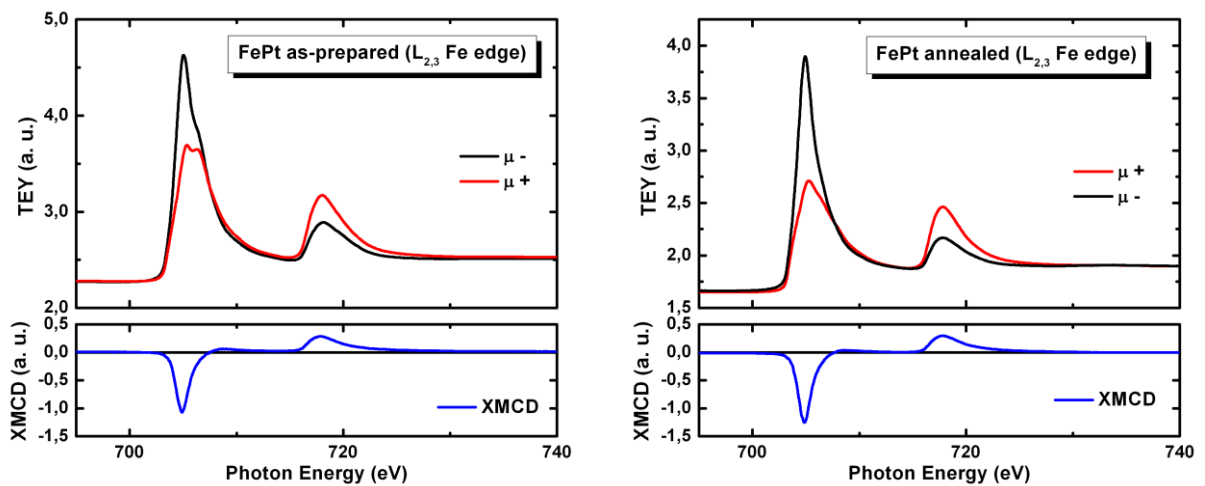
Figure B-2 : Courbes ZFC-FC (a) et cycle d'aimantation à 300 K et 4 K (b) pour l'échantillon Co : MgO (NT10-24) après synthèse et un an plus tard.

En conclusion de ce travail préliminaire, il est très difficile d'extraire les propriétés intrinsèques de nanoparticules dans du MgO, celles-ci évoluant rapidement avec le temps. Une nouvelle étude est donc nécessaire.

## *Annexe C :*

### *XMCD sur FePt*

En parallèle des mesures sur les systèmes FeRh et FeAu, une étude préliminaire a été menée sur des particules de FePt non triées en taille. Des mesures XMCD aux seuils  $L_{2,3}$  du fer (à SLS ; *cf.* figure C-1) ainsi qu'aux seuils  $L_{2,3}$  du platine (à l'ESRF ; *cf.* figure C-2) montrent une évolution de la valeur des moments magnétiques de spin et orbital du fer : le rapport  $\mu_L/\mu_S$  passe de 0,06 à 0,07 pour le fer et est de 0,13 pour le platine après recuit, accompagné d'une très forte augmentation du moment de spin du fer. Les moments de spin et orbital du fer ont été calculés avec un nombre de trous égal à 3,7 pour le fer et 2,4 pour le platine [220]. De plus une telle variation du rapport  $\mu_L/\mu_S$  conjointe à une augmentation du moment de spin du fer montre que le recuit a un fort impact sur le signal XMCD des nanoparticules de FePt. On remarque que la valeur des moments des atomes de fer et de platine de l'échantillon recuit, sont du même ordre que les valeurs mesurées par Antoniak *et al.* [221]. Ceci est à mettre en relation avec la transition de phase  $A1 \rightarrow L1_0$  déjà observée en microscopie (*cf.* Figure C-3). Enfin, contrairement au système FeAu, il existe une forte polarisation magnétique des atomes de Pt par le Fe.



**Figure C-1 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe avant (gauche) et après recuit (droite) pour des particules de FePt.**



Tableau C-1 : Moments orbital et de spin des atomes de Fe et de Pt avant et après recuit pour des agrégats de FePt.

	$T_{rec}$ (K)	$\mu_L$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$\mu_L + \mu_S$ ( $\mu_B/at.$ )	$r = \mu_L / \mu_S$
Fe	300	$0,11 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,2$	$1,82 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,02$
Fe	970	$0,18 \pm 0,03$	$2,58 \pm 0,3$	$2,88 \pm 0,3$	$0,07 \pm 0,03$
Pt	970	$0,07 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,2$	$0,64 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,05$

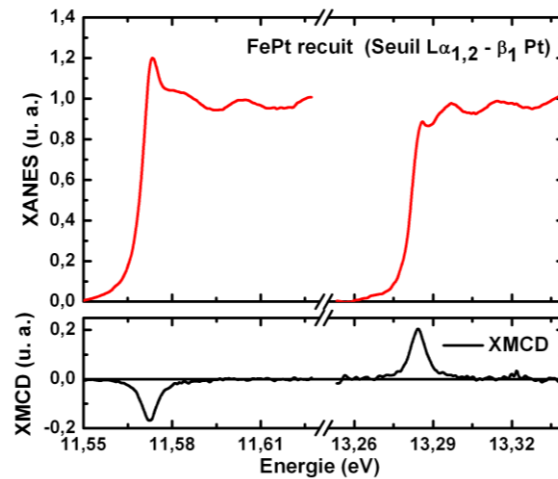


Figure C-2 : Spectres XMCD à 3 K aux seuils  $L_{1,2}$  du platine avant et après recuit pour des particules de FePt.

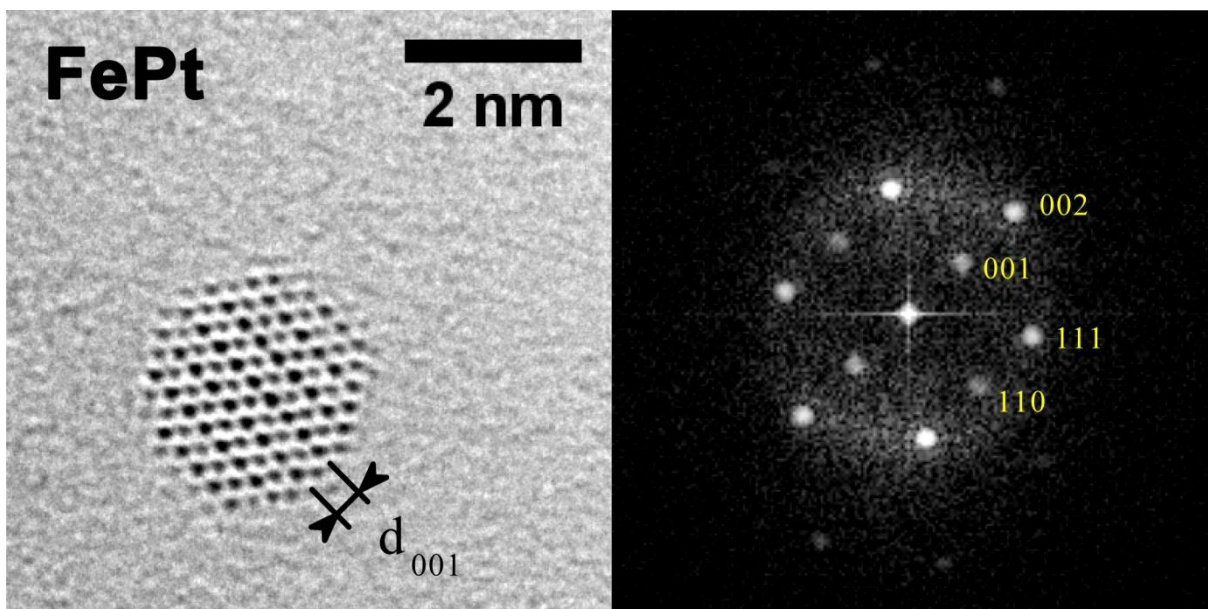


Figure C-3 : Cliché MET et diffractogramme d'une particule de FePt chimique ordonnée dans la phase  $L1_0$ .

## ***Annexe D :***

### ***Oxydo-réduction à la surface de particules***

Dans le cadre d'une collaboration avec S. Zafeiratos du LMSPC de Strasbourg, nous nous sommes intéressés à l'état d'oxydation des nanoparticules. En effet, les catalyseurs à base de fer et d'oxyde de fer sont régulièrement utilisés dans de nombreux procédés industriels, tels que la réaction Fischer-Tropsch, la synthèse de styrène ou le développement de détecteur de gaz. Le fer a deux états d'oxydation,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et forme trois oxydes naturels avec des structures cristallines différentes ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ainsi que des oxydes artificiels (tels que  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Les propriétés chimiques et catalytiques d'un alliage fer-oxyde dépendent de leur phase spécifique, qui est dictée par l'état d'oxydation et sa structure cristalline.

Dans ce travail, une combinaison d'analyses *in-situ* de spectroscopies « ambient pressure photoelectron (APPEs) » et « near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) » ont été effectuées sur des nanoparticules bimétalliques ( $\text{FePt}$ ,  $\text{FeAu}$  et  $\text{FeRh}$ ) triées en taille (~3 nm) dans le but d'étudier les propriétés d'oxydo-réduction sous des atmosphère d' $\text{O}_2$  et d' $\text{H}_2$ .

Les mesures APPEs et NEXAFS ont été effectués sur la ligne de lumière ISISS au synchrotron BESSY au centre de Berlin à l'Helmholtz Zentrum. Tous les échantillons ont été recuit dans 0,2 mbar d' $\text{O}_2$  à 250 ° C puis dans 0,2 mbar d' $\text{H}_2$  avec une montée progressive en température (de 50 ° C jusqu'à 550 ° C).

### a. Nanoparticules de FePt

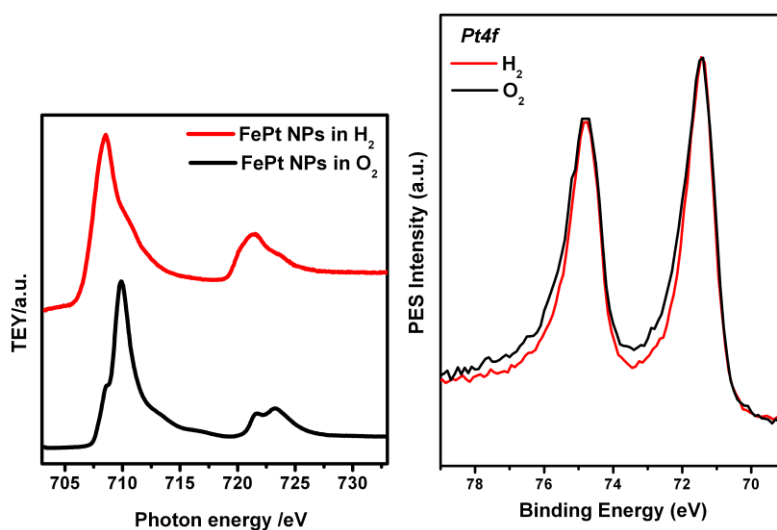


Figure D-1 : Spectre NEXAFS au seuil L<sub>3,2</sub> du Fe et pics APPES au seuil du Pt (4f) après recuit sous atmosphère d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>.

La figure D-1 présente le spectre NEXAFS après recuit sous atmosphère d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>. Le recuit sous oxygène fait apparaître la forme caractéristique  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du Fe et l'échantillon est entièrement métallique après un recuit à 350 ° C sous H<sub>2</sub>. Le spectre APPES du Pt est quelque peu élargi sous O<sub>2</sub>, indiquant l'oxydation partielle de Pt. Dans l'étape de réduction ultérieure sous H<sub>2</sub>, la forme caractéristique de Pt métallique apparaît.

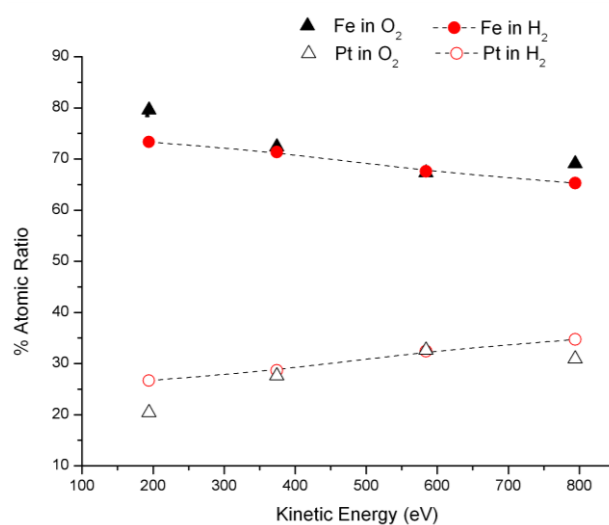


Figure D-2 : ratios atomiques du Fe et du Pt en fonction de l'énergie cinétique des photons incidents dans O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à 250 ° C

Des mesures ont été enregistrées en utilisant quatre énergies différentes pour les photons incidents, donc nous avons sondés quatre profondeurs différentes (jusqu'à une profondeur nominale de ~ 4 nm). Il a été constaté que le rapport atomique du Pt augmente en fonction de l'énergie des photons cinétique, tandis que celui du Fe diminue, indiquant la formation d'une structure cœur/coquille avec du Pt encapsulé dans une coquille de Fe (oxyde). Il est intéressant de noter que ces rapports sont les mêmes sous atmosphère d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>, ce qui indique que la morphologie cœur/coquille est présente dans les deux cas.

### b. Nanoparticules de FeAu

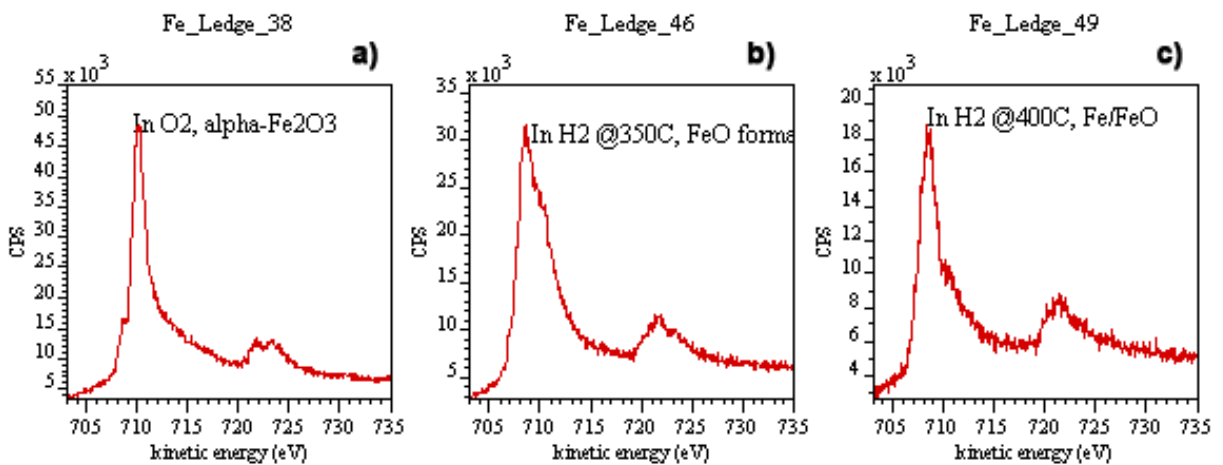


Figure D-3 : Spectre NEXAFS au seuil L<sub>3,2</sub> du Fe après recuit sous atmosphère d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>.

La figure D-3 présentent les spectres NEXAFS des nanoparticules de FeAu dans des atmosphères d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> (à 350 ° C et à 400 ° C). On remarque la formation de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous O<sub>2</sub> (cf. Figure D-3-a)) qui persiste jusqu'à 300 ° C sous recuit dans H<sub>2</sub>. À partir de 350 ° C, une transition est observé avec la formation FeO (cf. Figure D-3-b)) puis on retrouve le Fe métallique à partir de 400 ° C (cf. Figure D-3-c)). Enfin, l'Au est sous sa forme métallique et le pic Au 4*f* ne change pas durant l'expérience (cf. figure D-4).

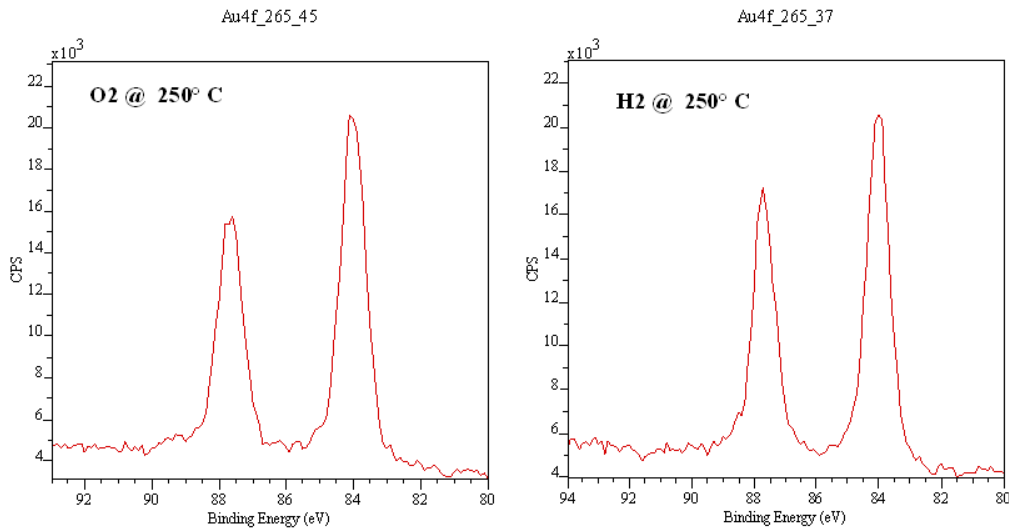


Figure D-4 : pics APPES au seuil de l’Au (4f) après recuit sous atmosphère d’O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>.

Des mesures en profondeur ont également été réalisées (cf. figure D-5). Il a été constaté que le rapport atomique de l’Au augmente en fonction de l’énergie cinétique des photons, tandis que celui du Fe diminue. Nous sommes en présence d’une structure cœur/coquille (Au/Fe). Toutefois, comme on le voit sur la figure, le ratio atomique est complètement modifié que l’on soit dans une atmosphère oxydante ou réductrice. Cependant, on retrouve, par ces mesures, une composition équimolaire pour nos particules ce qui n’avait pas été clairement mis en évidence lors des analyses EDX (cf. Chapitre V.III.2 - b).

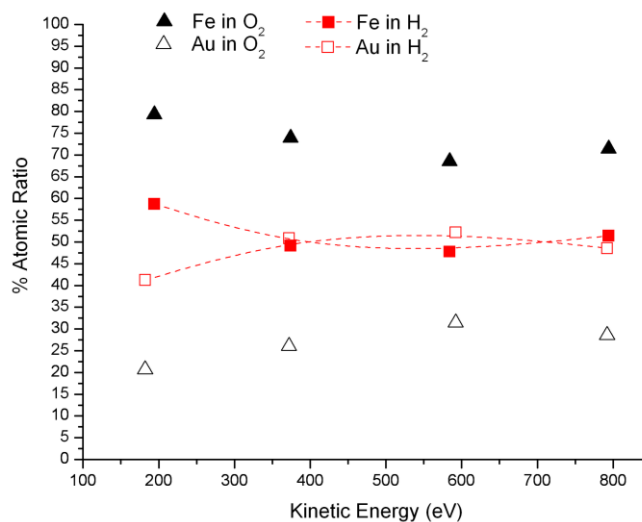


Figure D-5 : ratios atomiques du Fe et de l’Au en fonction de l’énergie cinétique des photons incidents dans O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à 250 ° C.

### c. Nanoparticules de FeRh

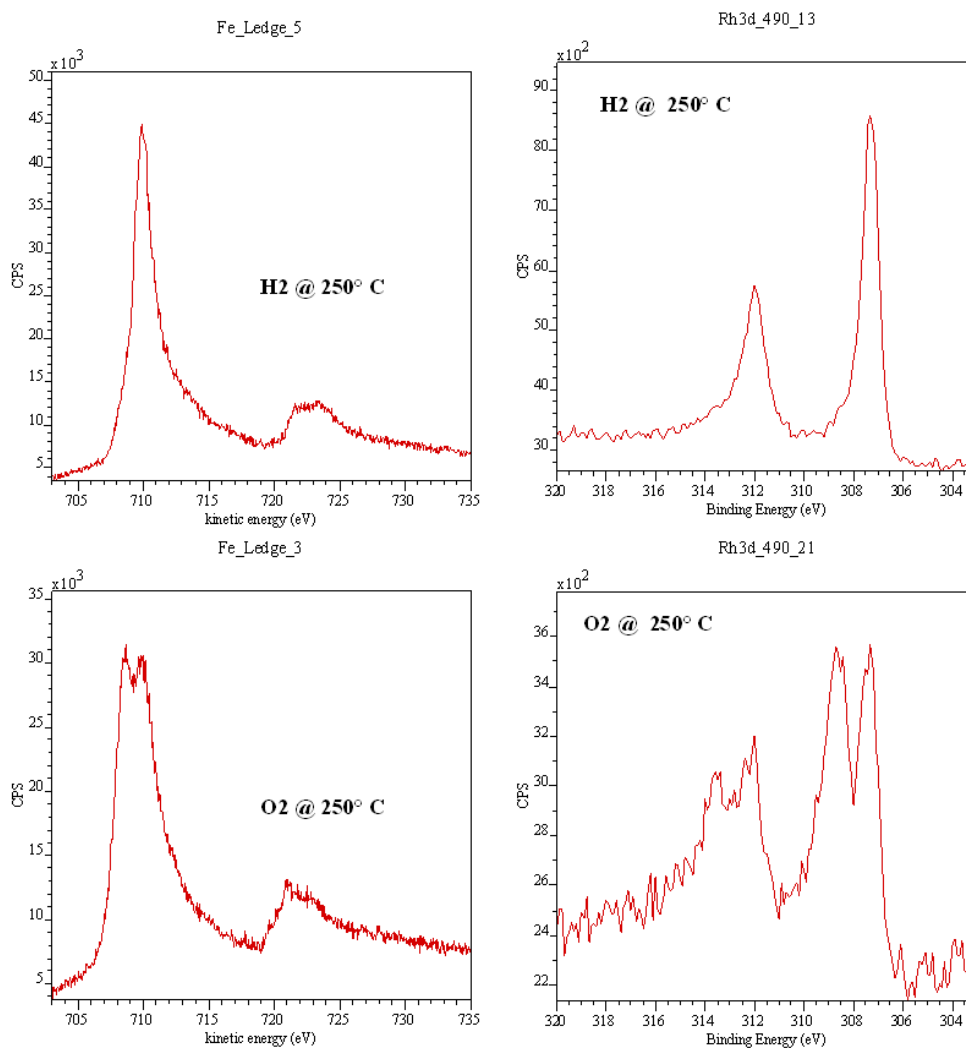


Figure D-6 : Spectre NEXAFS au seuil  $L_{3,2}$  du Fe et pics APPEs au seuil du Rh ( $3d$ ) après recuit sous atmosphère d' $O_2$  et de  $H_2$ .

Le Fe et le Rh sont tous deux affectés par les conditions oxydantes ou réductrices (*cf.* figure D-6). Sous  $O_2$ , le Fe présente une structure  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  tandis que le Rh est oxydé à 50%. Enfin le Fe et le Rh retrouvent leurs états métalliques sous atmosphères d' $H_2$ .

## Annexe E :

### Mesures magnétiques sur des nano-catalyseurs de Co

Via une étroite collaboration entre l'IFP, l'IRCELYON et le LPMCN, nous avons été amené à étudier les caractéristiques de nanoparticules magnétiques utilisées comme catalyseurs lors de la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch. Lors d'une étude préliminaire de faisabilité, nous avons appliqué la technique du triple ajustement sur un échantillon de nano-catalyseurs (cf. Figure E-1).

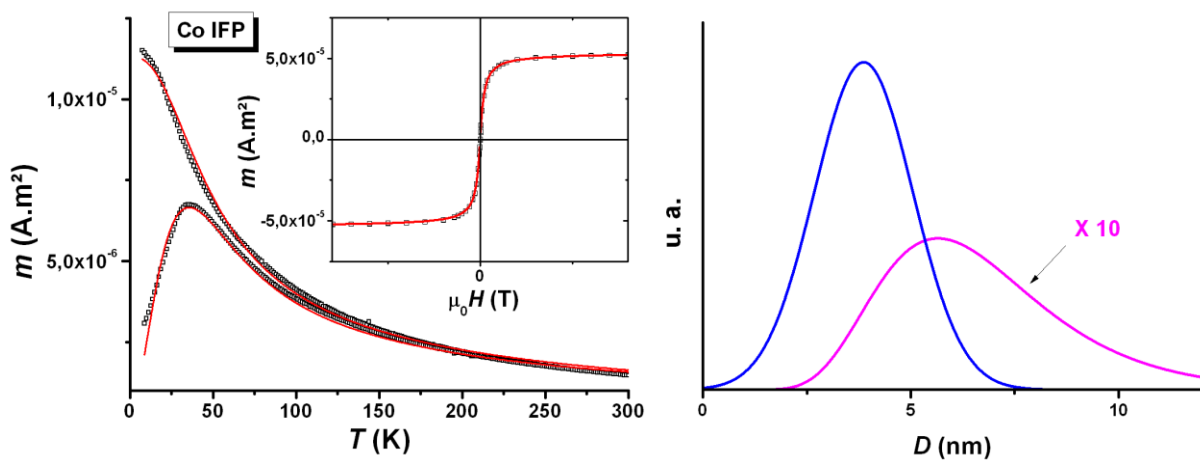


Figure E-1 : (gauche) Courbes ZFC-FC et cycle d'aimantation à 300 K de nano-catalyseurs de Co. Les courbes rouges correspondent au triple ajustement. (droite) Histogramme de taille déduit de la technique d'ajustement.

Le triple ajustement a mis en évidence la présence de deux familles de nanoparticules. On retrouve les catalyseurs de Co initialement préparés avec un diamètre médian de 4 nm mais surtout on note la présence d'une seconde distribution de taille avec un diamètre médian plus grand (~6,4 nm) responsable de la jonction des courbes ZFC-FC à haute température. Cette seconde distribution peut venir d'une coalescence des particules de la distribution initiale ou d'un second matériau magnétique présent dans le composé industriel.

***Annexe F :***

***Devenir et biodégradation d'agents de contraste  
nanoparticulaires magnétiques dans l'environnement  
organique, tissulaire et cellulaire***

En Nanomédecine, des nanoparticules superparamagnétiques à cœur d'oxyde de fer (USPIO en anglais) sont injectées aux patients pour améliorer le contraste des lésions sur des clichés IRM. Du point de vue métabolique, il est attendu que le cœur d'oxyde de fer des USPIO se transforme dans l'organisme du patient en un hydroxyde de fer : la ferritine, forme non toxique du fer. Or il est très difficile par microscopie électronique en transmission de discerner, dans des tissus *ex-vivo*, les USPIO de la ferritine et encore plus d'établir un dénombrement statistique de leur élimination dans différents organes. Dans ce contexte, nous avons formé une collaboration avec l'équipe d'imagerie fonctionnelle de Marlène Wiart (CREATIS-CNRS/INSERM) et l'équipe Matériaux pour la vectorisation de Marie-Geneviève Blanchin (LPMCN) afin de suivre la concentration en nanoparticules magnétiques en utilisant des mesures de susceptibilité magnétique. La taille, l'état d'agglomération et enfin la structure de base (transformation de la ferritine) de l'agent de contraste P904 présents dans l'aorte ou la rate de souris peuvent varier en fonction du temps après l'injection.

Différents types d'échantillons ont été préparés pour cette étude. L'agent de contraste P904 fortement dilué avant injection a été étudié. Des mesures magnétiques ont également été effectuées sur des échantillons *ex-vivo* à partir de l'aorte ou de la rate. Ces échantillons *ex-vivo* ont été prélevés sur des souris à 0 (3 heures), 2, 7, 13, 34 et 47 jours après l'injection. Les tissus désirés ont été extraits puis desséchés dans une étuve à 64 ° C. Enfin, ils ont été broyés dans un mortier pour produire une poudre.



### a. Caractérisation de l'agent P904 avant injection

Dans le cas du P904 dilué mille fois, on remarque la superposition des distributions de taille déduites de l'ajustement et des observations en MET (ainsi qu'en accord avec les données constructeurs). Les paramètres déduits du triple ajustement sont :  $D_m = 7,5 \pm 0,2$  nm,  $\omega = 0,25 \pm 0,02$  et  $K_{eff} = 15 \pm 5$  kJ. m<sup>-3</sup>.

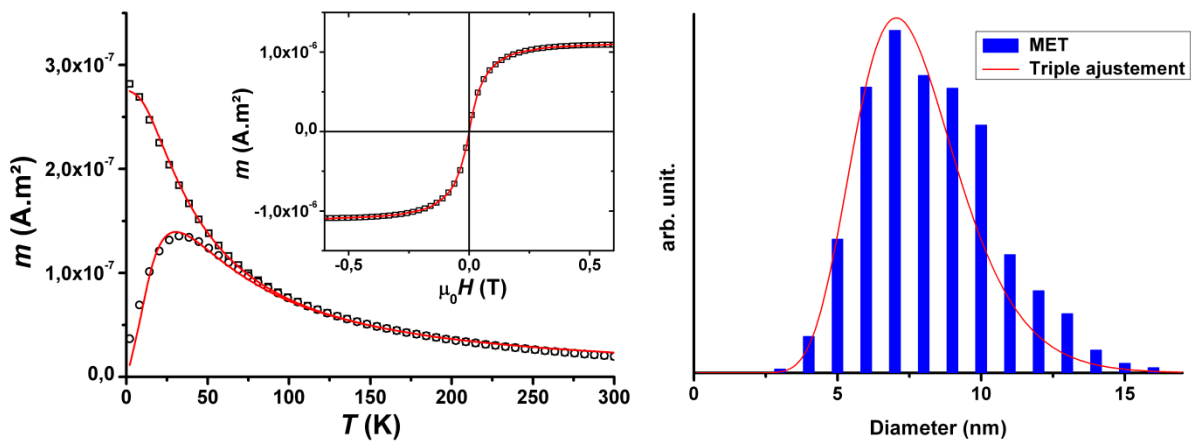
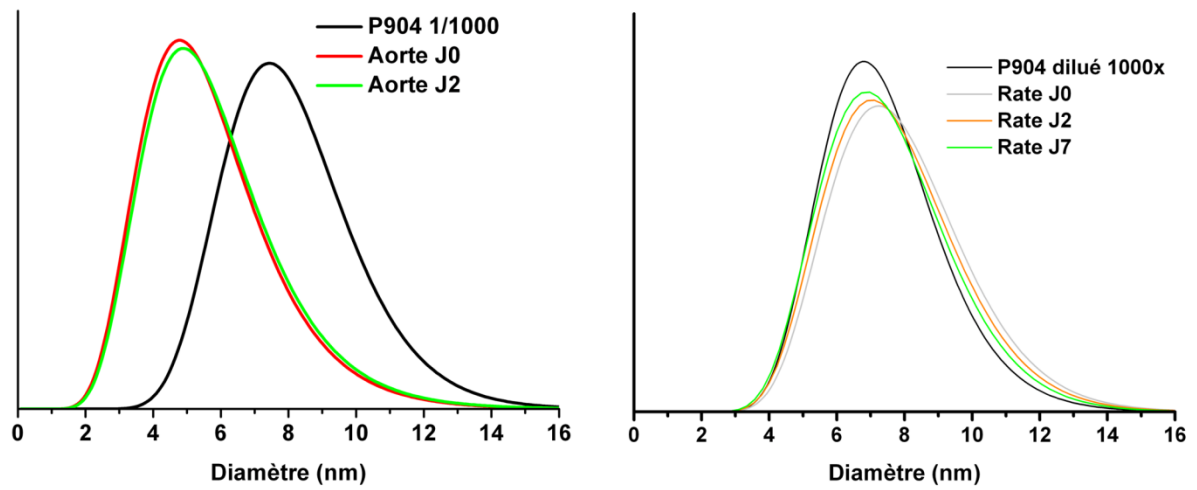


Figure F-1 : (gauche) Courbes ZFC-FC et cycle d'aimantation à 300 K de l'agent de contraste P904 fortement diluée (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les courbes rouges correspondent au triple ajustement. (droite) Histogramme de taille déduit de la technique d'ajustement.

### b. Résultats sur les échantillons de l'aorte et de la rate

Une diminution du diamètre magnétique est observée pour les cas de l'aorte à J0 et J2 à l'égard de l'état avant l'injection. Les valeurs des diamètres médians magnétiques et les dispersions, très proche pour J0 et J2, sont les suivants:  $D_m = 5,4$  nm et  $\omega = 0,34$  (J0),  $D_m = 5,45$  nm et  $\omega = 0,35$  (J2).

On observe un comportement opposé dans le cas de la rate. Les distributions de taille déduites des ajustements sont proches de celle du produit injecté cependant il est nécessaire d'introduire environ 16% de dimères dans la population totale des nanoparticules, ce qui indique une tendance à l'agglomération. Les valeurs correspondantes des diamètres médians magnétiques et des dispersions sont:  $D_m = 7,8$  nm et  $\omega = 0,20$  (J0),  $D_m = 7,2$  nm et  $\omega = 0,24$  (J2),  $D_m = 7,1$  nm et  $\omega = 0,22$  (J7) .



**Figure F-2 : Distributions des diamètres magnétiques déduites des ajustements pour des nanoparticules dans l'aorte et la rate.**

Cette étude est toujours en cours et les échantillons à J34 et J47 seront étudiés par la suite.



## *Références*

- [1] G. Wulff, “On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces.,” vol. 34, no. 5/6, p. 449, 1901.
- [2] M. Aldén, H. L. Skriver, S. Mirbt, and B. Johansson, “Surface energy and magnetism of the 3d metals,” *Surface Science*, vol. 315, no. 1–2, pp. 157–172, Aug. 1994.
- [3] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, and C. Mottet, “Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 9, p. 3856, Mar. 2002.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, and F. Petroff, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, Nov. 1988.
- [5] J. BANSMANN, S. BAKER, C. BINNS, J. BLACKMAN, J. BUCHER, J. DORANTESDAVILA, V. DUPUIS, L. FAVRE, D. KECHRAKOS, and A. KLEIBERT, “Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters,” *Surface Science Reports*, vol. 56, no. 6–7, pp. 189–275, Feb. 2005.
- [6] P. Saravanan, G. Venkata Ramana, K. Srinivasa Rao, B. Sreedhar, V. T. P. Vinod, and V. Chandrasekaran, “Structural and magnetic properties of self-assembled Sm–Co spherical aggregates,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 15, pp. 2083–2089, Aug. 2011.
- [7] S. Zhao, J. Wan, C. Huang, F. Song, C. Yao, M. Han, and G. Wang, “The influence of nanoparticle size on the magnetostrictive properties of cluster-assembled Tb–Fe nanofilms,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 12, pp. 3190–3193, Apr. 2010.
- [8] M. Yue, W. Q. Liu, D. T. Zhang, Z. G. Jian, A. L. Cao, and J. X. Zhang, “Tb nanoparticles doped Nd–Fe–B sintered permanent magnet with enhanced coercivity,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 9, p. 092501, Mar. 2009.
- [9] Z. Han, D. Li, M. Tong, X. Wei, R. Skomski, W. Liu, Z. D. Zhang, and D. J. Sellmyer, “Permittivity and permeability of Fe(Tb) nanoparticles and their microwave absorption in the 2–18 GHz range,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 9, p. 09A929, Apr. 2010.

- [10] G. N. Iles, C. Binns, S. H. Baker, and M. Roy, “Ferromagnetism of Dy films containing embedded Fe atoms and nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 17, pp. 2509–2515, Sep. 2010.
- [11] W. Q. Liu, H. Sun, X. F. Yi, X. C. Liu, D. T. Zhang, M. Yue, and J. X. Zhang, “Coercivity enhancement in Nd–Fe–B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 501, no. 1, pp. 67–69, Jul. 2010.
- [12] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, D. Zitoun, C. Amiens, N. Jaouen, a. Rogalev, M. Respaud, and G. M. Pastor, “Tailoring the magnetic anisotropy in CoRh nanoalloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 23, p. 233107, Dec. 2009.
- [13] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, M. Respaud, and G. M. Pastor, “Theoretical study of the magnetic moments and anisotropy energy of CoRh nanoparticles,” *The European Physical Journal D*, vol. 52, no. 1–3, pp. 171–174, Feb. 2009.
- [14] E. Berlanga-Ramírez, F. Aguilera-Granja, J. Montejano-Carrizales, A. Díaz-Ortiz, K. Michaelian, and A. Vega, “Structural and magnetic properties of CoRh nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 1, p. 014410, Jul. 2004.
- [15] M.-H. Shao, K. Sasaki, and R. R. Adzic, “Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 11, pp. 3526–7, Mar. 2006.
- [16] M. Chen and D. E. Nikles, “Synthesis of spherical FePd and CoPt nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, p. 8477, May 2002.
- [17] K. Sato and Y. Hirotsu, “Structure and magnetic property changes of epitaxially grown L1<sub>0</sub>-FePd isolated nanoparticles on annealing,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, p. 6291, May 2003.
- [18] H. Naganuma, K. Sato, and Y. Hirotsu, “Particle size dependence of atomic ordering and magnetic properties of L1<sub>0</sub>-FePd nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. 2356–2358, Mar. 2007.
- [19] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, and T. Hyeon, “Designed synthesis of atom-economical pd/ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for sonogashira coupling reactions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 16, pp. 5026–7, Apr. 2004.
- [20] C. Petit, “Magnetic properties of cobalt and cobalt–platinum nanocrystals investigated by magneto-optical Kerr effect,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 8, p. 4251, Mar. 2004.

- [21] D. M. Newman, M. L. Wears, M. Jollie, and D. Choo, "Fabrication and characterization of nano-particulate PtCo media for ultra-high density perpendicular magnetic recording," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205301, May 2007.
- [22] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. Tolentino, M. De Santis, and C. Mottet, "Controlling Structure and Morphology of CoPt Nanoparticles through Dynamical or Static Coalescence Effects," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 11, p. 115502, Mar. 2008.
- [23] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, and N. Bouet, "Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles," *Surface Science*, vol. 602, no. 2, pp. 545–551, Jan. 2008.
- [24] S. Sun, "Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 393–403, Feb. 2006.
- [25] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, P. Ohresser, E. Bonet, T. Epicier, and V. Dupuis, "Evidence of L10 chemical order in CoPt nanoclusters: Direct observation and magnetic signature," *Physical Review B*, vol. 77, no. 14, p. 144411, Apr. 2008.
- [26] O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, and P. Ziemann, "Magnetic moment of Fe in oxide-free FePt nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 76, no. 6, p. 064414, Aug. 2007.
- [27] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, and H. Dai, "FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents.," *Nature materials*, vol. 5, no. 12, pp. 971–6, Dec. 2006.
- [28] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, and C. N. R. Rao, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions," *Chemical Physics Letters*, vol. 300, no. 1–2, pp. 236–242, Jan. 1999.
- [29] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, and B. Chaudret, "Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles.," *Nature materials*, vol. 4, no. 10, pp. 750–3, Oct. 2005.
- [30] G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun, and J. P. Liu, "Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 23, pp. 7214–5, Jun. 2007.

- [31] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, and B. Chaudret, “NiFe nanoparticles: a soft magnetic material?,” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 3, no. 3, pp. 451–8, Mar. 2007.
- [32] B. Rao, S. Ramos de Debiaggi, and P. Jena, “Structure and magnetic properties of Fe-Ni clusters,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 2, p. 024418, Jun. 2001.
- [33] X. G. Liu, Z. Q. Ou, D. Y. Geng, Z. Han, J. J. Jiang, W. Liu, and Z. D. Zhang, “Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles,” *Carbon*, vol. 48, no. 3, pp. 891–897, Mar. 2010.
- [34] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vaille, B. Palpant, and J. Lerme, “Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, no. 5, pp. 709–721, Mar. 1997.
- [35] C. Xu, K. Xu, H. Gu, X. Zhong, Z. Guo, R. Zheng, X. Zhang, and B. Xu, “Nitrilotriacetic acid-modified magnetic nanoparticles as a general agent to bind histidine-tagged proteins.,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 11, pp. 3392–3, Mar. 2004.
- [36] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application.,” *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–44, Jan. 2007.
- [37] Z. Fan, M. Shelton, A. K. Singh, D. Senapati, S. A. Khan, and P. C. Ray, “Multifunctional plasmonic shell-magnetic core nanoparticles for targeted diagnostics, isolation, and photothermal destruction of tumor cells.,” *ACS nano*, vol. 6, no. 2, pp. 1065–73, Feb. 2012.
- [38] A. K. Gupta and M. Gupta, “Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 18, pp. 3995–4021, Jun. 2005.
- [39] R. Sharma and C. J. Chen, “Newer nanoparticles in hyperthermia treatment and thermometry,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 3, pp. 671–689, Nov. 2008.
- [40] D. P. Cormode, P. A. Jarzyna, W. J. M. Mulder, and Z. A. Fayad, “Modified natural nanoparticles as contrast agents for medical imaging.,” *Advanced drug delivery reviews*, vol. 62, no. 3, pp. 329–38, Mar. 2010.

- [41] T. A. Larson, J. Bankson, J. Aaron, and K. Sokolov, "Hybrid plasmonic magnetic nanoparticles as molecular specific agents for MRI/optical imaging and photothermal therapy of cancer cells," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 32, p. 325101, Aug. 2007.
- [42] Y. Chen, F. Yang, Y. Dai, W. Wang, and S. Chen, "Ni@Pt Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 5, pp. 1645–1649, Feb. 2008.
- [43] W.-R. Lee, M. G. Kim, J.-R. Choi, J.-I. Park, S. J. Ko, S. J. Oh, and J. Cheon, "Redox-transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core-shell magnetic nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 46, pp. 16090–7, Nov. 2005.
- [44] L. Lu, W. Zhang, D. Wang, X. Xu, J. Miao, and Y. Jiang, "Fe@Ag core-shell nanoparticles with both sensitive plasmonic properties and tunable magnetism," *Materials Letters*, vol. 64, no. 15, pp. 1732–1734, Aug. 2010.
- [45] Z. Xu, Y. Hou, and S. Sun, "Magnetic core/shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmonic properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 28, pp. 8698–9, Jul. 2007.
- [46] C. S. Levin, C. Hofmann, T. A. Ali, A. T. Kelly, E. Morosan, P. Nordlander, K. H. Whitmire, and N. J. Halas, "Magnetic-plasmonic core-shell nanoparticles," *ACS nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1379–88, Jun. 2009.
- [47] G. A. Sotiriou, A. M. Hirt, P.-Y. Lozach, A. Teleki, F. Krumeich, and S. E. Pratsinis, "Hybrid, Silica-Coated, Janus-Like Plasmonic-Magnetic Nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 7, pp. 1985–1992, Apr. 2011.
- [48] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Pui, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, and R. E. Smalley, "Supersonic metal cluster beams: laser photoionization studies of copper cluster (Cu<sub>2</sub>)," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 14, pp. 2556–2560, Jul. 1982.
- [49] P. Milani and W. A. deHeer, "Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters," *Review of Scientific Instruments*, vol. 61, no. 7, p. 1835, Jul. 1990.
- [50] M. Pellarin, E. Cottancin, J. Lermé, J. L. Vialle, J. P. Wolf, M. Broyer, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, J. P. Perez, J. Tuillon, and P. Melinon, "High-efficiency cluster laser vaporization sources based on Ti: sapphire lasers," *Chemical Physics Letters*, vol. 224, no. 3–4, pp. 338–344, Jul. 1994.



- [51] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Pellarin, and G. Guiraud, “Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 7, p. 2461, Jun. 2004.
- [52] A. Perez, V. Dupuis, J. Tuaille-Combes, L. Bardotti, B. Prevel, E. Bernstein, P. Mélinon, L. Favre, A. Hannour, and M. Jamet, “Functionalized Cluster-Assembled Magnetic Nanostructures for Applications to high Integration-Density Devices,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 475–485, Jun. 2005.
- [53] R. Alayan, L. Arnaud, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, J. Vialle, and M. Pellarin, “Morphology and growth of metal clusters in the gas phase: A transition from spherical to ramified structures,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 12, p. 125444, Mar. 2006.
- [54] J. Erskine and E. Stern, “Calculation of the  $M_{23}$  magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 11, pp. 5016–5024, Dec. 1975.
- [55] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, “Absorption of circularly polarized x rays in iron,” *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 7, pp. 737–740, Feb. 1987.
- [56] P. Carra, B. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, “X-ray circular dichroism and local magnetic fields,” *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 5, pp. 694–697, Feb. 1993.
- [57] B. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, “X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization,” *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 12, pp. 1943–1946, Mar. 1992.
- [58] M. Azeggagh and H. Kachkachi, “Effects of dipolar interactions on the zero-field-cooled magnetization of a nanoparticle assembly,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 17, p. 174410, May 2007.
- [59] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, May 1948.
- [60] R. Skomski and J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*. Institute of Physics Pub., 1999, p. 404.
- [61] W. Brown, “Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle,” *Physical Review*, vol. 130, no. 5, pp. 1677–1686, Jun. 1963.

- [62] J. . Dormann, “Le phénomène de superparamagnétisme,” *Revue de Physique appliquée*, vol. 16, p. 275, 1981.
- [63] L. Neel, “Influence des fluctuations thermiques sur l’aimantation de grains ferromagnétiques très fins,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences*, vol. 228, no. 8, p. 664, 1949.
- [64] F. Tournus and A. Tamion, “Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 9, pp. 1118–1127, Nov. 2010.
- [65] P. Bruno and C. Chappert, “Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 1, pp. 261–270, Jul. 1992.
- [66] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, “Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr,” *Physical Review Letters*, vol. 64, no. 19, pp. 2304–2307, May 1990.
- [67] R. W. Chantrell and E. P. Wohlfarth, “Rate Dependence of the Field-Cooled Magnetisation of a Fine Particle System,” *physica status solidi (a)*, vol. 91, no. 2, pp. 619–626, Oct. 1985.
- [68] J.-O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, and P. Nordblad, “Monte Carlo studies of the dynamics of an interacting monodisperse magnetic-particle system,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 21, pp. 13983–13988, Dec. 1997.
- [69] R. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, and M. Maylin, “Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 2, p. 024410, Dec. 2000.
- [70] M. A. Chuev, “Generalized Stoner-Wohlfarth model and the non-langevin magnetism of single-domain particles,” *JETP Letters*, vol. 85, no. 12, pp. 611–616, Aug. 2007.
- [71] Z. Mao, D. Chen, and Z. He, “Equilibrium magnetic properties of dipolar interacting ferromagnetic nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 19, pp. 2335–2338, Oct. 2008.
- [72] A. A. Timopheev, V. M. Kalita, and S. M. Ryabchenko, “Simulation of the magnetization reversal of an ensemble of single-domain particles in measurements with a continuous sweep of the magnetic field or temperature,” *Low Temperature Physics*, vol. 34, no. 6, p. 446, Jun. 2008.

- [73] Y. L. Raikher and V. I. Stepanov, "Magnetization of a superparamagnet measured under temperature-sweep in zero and field cooled states," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, no. 2, pp. 348–350, Sep. 2007.
- [74] F. Tournus and E. Bonet, "Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly, I: Theoretical model and analytical expressions for a single magnetic anisotropy energy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 9, pp. 1109–1117, Nov. 2010.
- [75] R. W. Chantrell, M. El-Hilo, and K. O'Grady, "Spin-glass behavior in a fine particle system," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 27, no. 4, pp. 3570–3578, Jul. 1991.
- [76] C. Antoniak, J. Lindner, and M. Farle, "Magnetic anisotropy and its temperature dependence in iron-rich Fe x Pt 1 – x nanoparticles," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 70, no. 2, pp. 250–256, Apr. 2005.
- [77] H. T. Yang, D. Hasegawa, M. Takahashi, and T. Ogawa, "Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, p. 013103, Jan. 2009.
- [78] H. Pfeiffer and R. W. Chantrell, "Zero-field-cooled magnetization and initial susceptibility of magnetic particle systems," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 120, no. 1–3, pp. 203–205, Mar. 1993.
- [79] M. Respaud, J. Broto, H. Rakoto, A. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ely, C. Amiens, and B. Chaudret, "Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles," *Physical Review B*, vol. 57, no. 5, pp. 2925–2935, Feb. 1998.
- [80] S. Rohart, C. Raufast, L. Favre, E. Bernstein, E. Bonet, and V. Dupuis, "Magnetic anisotropy of CoxPt1-x clusters embedded in a matrix: Influences of the cluster chemical composition and the matrix nature," *Physical Review B*, vol. 74, no. 10, p. 104408, Sep. 2006.
- [81] R. Chantrell, J. Popplewell, and S. Charles, "Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 14, no. 5, pp. 975–977, Sep. 1978.
- [82] C. Binns, K. N. Trohidou, J. Bansmann, S. H. Baker, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, D. Kechrakos, A. Kleibert, S. Louch, K.-H. Meiwes-Broer, G. M. Pastor, A. Perez, and Y. Xie, "The behaviour of nanostructured magnetic materials produced by depositing gas-phase nanoparticles," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 22, pp. R357–R379, Nov. 2005.

- [83] D. Babonneau, G. Abadias, J. Toudert, T. Girardeau, E. Fonda, J. S. Micha, and F. Petroff, “Effects of thermal annealing on C/FePt granular multilayers: in situ and ex situ studies,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 3, p. 035218, Jan. 2008.
- [84] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet, and V. Dupuis, “Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 6, p. 062503, 2009.
- [85] J. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, “Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO<sub>2</sub> and Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films,” *Physical Review B*, vol. 9, no. 9, pp. 3891–3897, May 1974.
- [86] Y. L. Raikher and V. I. Stepanov, “Linear and cubic dynamic susceptibilities of superparamagnetic fine particles,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 22, pp. 15005–15017, Jun. 1997.
- [87] J. L. García-Palacios, *Advances in Chemical Physics*, vol. 112. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [88] M. Shliomis and V. Stepanov, “Frequency dependence and long time relaxation of the susceptibility of the magnetic fluids,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 122, no. 1–3, pp. 176–181, Apr. 1993.
- [89] J. Dormann, F. D’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, and M. Noguès, “Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with interparticle interactions of various strengths,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 21, pp. 14291–14297, Jun. 1996.
- [90] S. H. Masunaga, R. F. Jardim, and J. Rivas, “Role of dipolar interactions in a system of Ni nanoparticles studied by magnetic susceptibility measurements,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 18, p. 184428, Nov. 2009.
- [91] J. Zhang, C. Boyd, and W. Luo, “Two Mechanisms and a Scaling Relation for Dynamics in Ferrofluids,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 2, pp. 390–393, Jul. 1996.
- [92] M. Pauly, B. P. Pichon, P.-A. Albouy, S. Fleutot, C. Leuvrey, M. Trassin, J.-L. Gallani, and S. Begin-Colin, “Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 40, p. 16018, Oct. 2011.

- [93] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, and S. Bégin-Colin, “Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals.,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 225–32, Jan. 2011.
- [94] M. Pauly, B. P. Pichon, P. Panissod, S. Fleutot, P. Rodriguez, M. Drillon, and S. Bégin-Colin, “Size dependent dipolar interactions in iron oxide nanoparticle monolayer and multilayer Langmuir–Blodgett films,” *Journal of Materials Chemistry*, Feb. 2012.
- [95] R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J. Boilot, and D. Zins, “Nonmonotonic field dependence of the zero-field cooled magnetization peak in some systems of magnetic nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 22, pp. 14551–14559, Dec. 1997.
- [96] H Kachkachi et al, “Field dependence of the temperature at the peak of the zero-field-cooled magnetization,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, no. 13. p. 3077, 2000.
- [97] R. K. Zheng, H. Gu, B. Xu, and X. X. Zhang, “The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles.,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 18, no. 26, pp. 5905–10, Jul. 2006.
- [98] J. García-Palacios and F. J. Lázaro, “Anisotropy effects on the nonlinear magnetic susceptibilities of superparamagnetic particles,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 2, pp. 1006–1010, Jan. 1997.
- [99] M. Respaud, “Magnetization process of noninteracting ferromagnetic cobalt nanoparticles in the superparamagnetic regime: Deviation from Langevin law,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, p. 556, Jul. 1999.
- [100] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez, “Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 20, pp. 4676–4679, May 2001.
- [101] V. Franco and A. Conde, “Thermal effects in a Stoner–Wohlfarth model and their influence on magnetic anisotropy determination,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 278, no. 1–2, pp. 28–38, Jul. 2004.
- [102] J. García-Otero, A. . García-Bastida, and J. Rivas, “Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 189, no. 3, pp. 377–383, Nov. 1998.

- [103] H. Pfeiffer, “Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations,” *physica status solidi (a)*, vol. 118, no. 1, pp. 295–306, Mar. 1990.
- [104] R. W. Chantrell, D. Weller, T. J. Klemmer, S. Sun, and E. E. Fullerton, “Model of the magnetic properties of FePt granular media,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, p. 6866, May 2002.
- [105] C. E. Johnson and W. F. Brown, “Theoretical Magnetization Curves for Particles with Cubic Anisotropy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, p. S243, Mar. 1961.
- [106] A. Thiaville, “Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 182, no. 1–2, pp. 5–18, Feb. 1998.
- [107] A. Thiaville, “Coherent rotation of magnetization in three dimensions: A geometrical approach,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 18, pp. 12221–12232, May 2000.
- [108] A. Tamion, E. Bonet, F. Tournus, C. Raufast, A. Hillion, O. Gaier, and V. Dupuis, “Efficient hysteresis loop simulations of nanoparticle assemblies beyond the uniaxial anisotropy,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 13, p. 134430, Apr. 2012.
- [109] R. Victora, “Predicted time dependence of the switching field for magnetic materials,” *Physical Review Letters*, vol. 63, no. 4, pp. 457–460, Jul. 1989.
- [110] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas, and a Bunde, “Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles,” *Physical review letters*, vol. 84, no. 1, pp. 167–70, Jan. 2000.
- [111] N. A. Usov and Y. B. Grebenshchikov, “Hysteresis loops of an assembly of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 2, p. 023917, Jul. 2009.
- [112] J. García-Otero, M. Porto, and J. Rivas, “Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 10, p. 7376, May 2000.
- [113] O. Hellwig, A. Berger, T. Thomson, E. Dobisz, Z. Z. Bandic, H. Yang, D. S. Kercher, and E. E. Fullerton, “Separating dipolar broadening from the intrinsic switching field distribution in perpendicular patterned media,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 16, p. 162516, Apr. 2007.
- [114] S. A. Majetich and M. Sachan, “Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 21, pp. R407–R422, Nov. 2006.

- [115] P. I. Mayo, K. O'Grady, P. E. Kelly, J. Cambridge, I. L. Sanders, T. Yogi, and R. W. Chantrell, "A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 8, p. 4733, Apr. 1991.
- [116] X. Batlle, M. García del Muro, and A. Labarta, "Interaction effects and energy barrier distribution on the magnetic relaxation of nanocrystalline hexagonal ferrites," *Physical Review B*, vol. 55, no. 10, pp. 6440–6445, Mar. 1997.
- [117] J. Rivas, A. Kazadi Mukenga Bantu, G. Zaragoza, M. . Blanco, and M. . López-Quintela, "Preparation and magnetic behavior of arrays of electrodeposited Co nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 249, no. 1–2, pp. 220–227, Aug. 2002.
- [118] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, and M. Knobel, "Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun Co[sub 10]Cu[sub 90] granular alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 6, p. 3047, Sep. 1997.
- [119] J. M. Martínez Huerta, J. De La Torre Medina, L. Piraux, and A. Encinas, "Self consistent measurement and removal of the dipolar interaction field in magnetic particle assemblies and the determination of their intrinsic switching field distribution," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 8, p. 083914, Apr. 2012.
- [120] S. Laureti, G. Varvaro, A. M. Testa, D. Fiorani, E. Agostinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, A. Ardu, and D. Peddis, "Magnetic interactions in silica coated nanoporous assemblies of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with cubic magnetic anisotropy.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 31, p. 315701, Aug. 2010.
- [121] O. Henkel, "Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven," *physica status solidi (b)*, vol. 7, no. 3, pp. 919–929, 1964.
- [122] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, M. Hillenkamp, and V. Dupuis, "Dispersion of magnetic anisotropy in size-selected CoPt clusters," *Physical Review B*, vol. 81, no. 22, Jun. 2010.
- [123] T. Massalski, *Binary alloys phase diagram*. 1986.
- [124] A. Tamion, C. Raufast, M. Hillenkamp, E. Bonet, J. Jouanguy, B. Canut, E. Bernstein, O. Boisron, W. Wernsdorfer, and V. Dupuis, "Magnetic anisotropy of embedded Co nanoparticles: Influence of the surrounding matrix," *Physical Review B*, vol. 81, no. 14, p. 144403, Apr. 2010.
- [125] A. Tamion, M. Hillenkamp, A. Hillion, F. Tournus, J. Tuaille-Combes, O. Boisron, S. Zafeiratos, and V. Dupuis, "Demixing in cobalt clusters embedded in a carbon matrix

- evidenced by magnetic measurements,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, p. 063904, Sep. 2011.
- [126] E. Flahaut, F. Agnoli, J. Sloan, C. O’Connor, and M. L. H. Green, “CCVD Synthesis and Characterization of Cobalt-Encapsulated Nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 6, pp. 2553–2558, Jun. 2002.
- [127] M. Jamet, M. Négrier, V. Dupuis, J. Tuaille-Combes, P. Mélinon, A. Pérez, W. Wernsdorfer, B. Barbara, and B. Baguenard, “Interface magnetic anisotropy in cobalt clusters embedded in a platinum matrix,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 237, no. 3, pp. 293–301, Dec. 2001.
- [128] T. N. H. Okamoto, T.B. Massalski, M. Hasebe, *Binary alloy phase diagrams*, American S. 1987.
- [129] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune, “Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 300, no. 5622, pp. 1130–3, May 2003.
- [130] J. Bartolomé, L. García, F. Bartolomé, F. Luis, R. López-Ruiz, F. Petroff, C. Deranlot, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. Bencok, N. Brookes, L. Ruiz, and J. González-Calbet, “Magnetic polarization of noble metals by Co nanoparticles in M-capped granular multilayers (M=Cu, Ag, and Au): An x-ray magnetic circular dichroism study,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 18, p. 184420, May 2008.
- [131] X. Chuanyun, Y. Jinlong, D. Kaiming, and W. Kelin, “Magnetic properties of cobalt clusters embedded in a copper matrix,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 6, pp. 3677–3682, Feb. 1997.
- [132] R. Malik, S. Lamba, R. K. Kotnala, and S. Annapoorni, “Role of anisotropy and interactions in magnetic nanoparticle systems,” *The European Physical Journal B*, vol. 74, no. 1, pp. 75–80, Feb. 2010.
- [133] M. Ulrich, J. García-Otero, J. Rivas, and A. Bunde, “Slow relaxation in ferromagnetic nanoparticles: Indication of spin-glass behavior,” *Physical Review B*, vol. 67, no. 2, p. 024416, Jan. 2003.
- [134] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, and M. Vasilakaki, “Magnetic properties of dense nanoparticle arrays with core/shell morphology,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, no. 2, pp. e291–e294, Sep. 2007.



- [135] W. Figueiredo and W. Schwarzacher, “Magnetic properties of interacting nanoparticles in a triangular lattice: Monte Carlo simulations,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 10, p. 104419, Mar. 2008.
- [136] V. Russier, “Spherical magnetic nanoparticles: Magnetic structure and interparticle interaction,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, p. 073915, Apr. 2009.
- [137] R. P. Tan, J. S. Lee, J. U. Cho, S. J. Noh, D. K. Kim, and Y. K. Kim, “Numerical simulations of collective magnetic properties and magnetoresistance in 2D ferromagnetic nanoparticle arrays,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 16, p. 165002, Apr. 2010.
- [138] P.-M. Déjardin, “Magnetic relaxation of a system of superparamagnetic particles weakly coupled by dipole-dipole interactions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 11, p. 113921, Dec. 2011.
- [139] D. Kechrakos and K. Trohidou, “Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 18, pp. 12169–12177, Nov. 1998.
- [140] D. Kechrakos and K. Trohidou, “Correlation between tunneling magnetoresistance and magnetization in dipolar-coupled nanoparticle arrays,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 5, p. 054416, Feb. 2005.
- [141] D. Farrell, Y. Cheng, R. W. McCallum, M. Sachan, and S. A. Majetich, “Magnetic Interactions of Iron Nanoparticles in Arrays and Dilute Dispersions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 28, pp. 13409–13419, Jul. 2005.
- [142] C. Petit, Z. L. Wang, and M. P. Pileni, “Seven-nanometer hexagonal close packed cobalt nanocrystals for high-temperature magnetic applications through a novel annealing process.,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15309–16, Aug. 2005.
- [143] S. Bedanta and W. Kleemann, “Supermagnetism,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 1, p. 013001, Jan. 2009.
- [144] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. Novak, and W. Nunes, “Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 14, pp. 1–12, Sep. 2001.
- [145] J. L. Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani, “A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, no. 10, pp. 2015–2034, Apr. 1988.
- [146] S. Mørup and E. Tronc, “Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles,” *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 20, pp. 3278–3281, May 1994.

- [147] J. . Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, “On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 202, no. 1, pp. 251–267, Jun. 1999.
- [148] M. F. Hansen and S. Mørup, “Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 184, no. 3, pp. L262–274, May 1998.
- [149] S. H. Masunaga, R. F. Jardim, R. S. Freitas, and J. Rivas, “Increase in the magnitude of the energy barrier distribution in Ni nanoparticles due to dipolar interactions,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, p. 013110, Jan. 2011.
- [150] J. De Toro, J. González, P. Normile, P. Muñiz, J. Andrés, R. López Antón, J. Canales-Vázquez, and J. Riveiro, “Energy barrier enhancement by weak magnetic interactions in Co/Nb granular films assembled by inert gas condensation,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 5, Feb. 2012.
- [151] J. Chen, A. Dong, J. Cai, X. Ye, Y. Kang, J. M. Kikkawa, and C. B. Murray, “Collective Dipolar Interactions in Self-Assembled Magnetic Binary Nanocrystal Superlattice Membranes.” *Nano letters*, vol. 10, no. 12, pp. 5103–5108, Nov. 2010.
- [152] S. Mishra and V. Subrahmanyam, “Slow dynamics of interacting antiferromagnetic nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 2, p. 024429, Jul. 2011.
- [153] P. J. Cregg, K. Murphy, A. Mardinoglu, and A. Prina-Mello, “Many particle magnetic dipole–dipole and hydrodynamic interactions in magnetizable stent assisted magnetic drug targeting,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 15, pp. 2087–2094, Aug. 2010.
- [154] M. G. del Muro, X. Batlle, and A. Labarta, “Glassy behavior in magnetic fine particles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 221, no. 1–2, pp. 26–31, Nov. 2000.
- [155] F. Luis, F. Petroff, J. Torres, L. García, J. Bartolomé, J. Carrey, and A. Vaurès, “Magnetic Relaxation of Interacting Co Clusters: Crossover from Two- to Three-Dimensional Lattices,” *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 21, p. 217205, May 2002.
- [156] X. . Zhang, G. . Wen, G. Xiao, and S. Sun, “Magnetic relaxation of diluted and self-assembled cobalt nanocrystals,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 261, no. 1–2, pp. 21–28, Apr. 2003.
- [157] P. Poddar, T. Telem-Shafir, T. Fried, and G. Markovich, “Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 6, pp. 1–4, Aug. 2002.

- [158] D. Serantes, D. Baldomir, M. Pereiro, C. Hoppe, F. Rivadulla, and J. Rivas, “Nonmonotonic evolution of the blocking temperature in dispersions of superparamagnetic nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 13, p. 134433, Oct. 2010.
- [159] J. Vargas, W. Nunes, L. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet, “Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 18, p. 184428, Nov. 2005.
- [160] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, “Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 5, p. 3520, Sep. 2003.
- [161] M. Georgescu, M. Klokkenburg, B. Ern , P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, and P. Zeijlmans van Emmichoven, “Flux closure in two-dimensional magnetite nanoparticle assemblies,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 18, May 2006.
- [162] C. J. Bae, S. Angappane, J.-G. Park, Y. Lee, J. Lee, K. An, and T. Hyeon, “Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 10, p. 102502, Sep. 2007.
- [163] V. B. Barbeta, R. F. Jardim, P. K. Kiyohara, F. B. Effenberger, and L. M. Rossi, “Magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 7, p. 073913, Apr. 2010.
- [164] M. Georgescu, J. Viota, M. Klokkenburg, B. Ern , D. Vanmaekelbergh, and P. Zeijlmans van Emmichoven, “Short-range magnetic order in two-dimensional cobalt-ferrite nanoparticle assemblies,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 2, Jan. 2008.
- [165] F. Tournus, A. Tamion, N. Blanc, A. Hillion, and V. Dupuis, “Signature of multimers on magnetic susceptibility curves for mass-selected Co particles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07B502, 2011.
- [166] M. Negrier, J. Tuaille-Combes, V. Dupuis, A. Perez, M. Pellarin, and M. Broyer, “Magnetic nanostructures of mixed cobalt–samarium clusters,” *The European Physical Journal D*, vol. 9, no. 1, pp. 475–478, Dec. 1999.
- [167] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Epicier, P. Mélinon, and A. Perez, “Nanostructured thin films from mixed magnetic Co–Ag clusters,” *Applied Surface Science*, vol. 226, no. 1–3, pp. 265–270, Mar. 2004.

- [168] N. Blanc, F. Tournus, V. Dupuis, and T. Epicier, “Measuring the  $L1_{\{0\}}$  chemical order parameter of a single CoPt nanoparticle smaller than 4 nm,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 9, p. 092403, Mar. 2011.
- [169] [Http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm), “Critical raw materials for the EU,” 2010. [Online]. Available: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm).
- [170] J. H. Mookath and G. Pastor, “First-principles study of structural, magnetic, and electronic properties of small Fe-Rh alloy clusters,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 5, p. 054407, Feb. 2012.
- [171] J. BALUN, L. Eleno, and G. INDEN, “Phase equilibria in the Fe–Rh–Ti system I. Experimental results,” *Intermetallics*, vol. 15, no. 9, pp. 1237–1247, Sep. 2007.
- [172] D. V. Szabó and D. Vollath, “Nonocomposites from Coated Nanoparticles,” *Advanced Materials*, vol. 11, no. 15, pp. 1313–1316, Oct. 1999.
- [173] E. E. Carpenter, C. T. Seip, and C. J. O’Connor, “Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, p. 5184, Apr. 1999.
- [174] C. Leostean, O. Pana, R. Turcu, M. L. Soran, S. Macavei, O. Chauvet, and C. Payen, “Comparative study of core–shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 11, pp. 6181–6192, Mar. 2011.
- [175] X. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. Gao, and H. Yang, “Platinum-Maghemite Core–Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis,” *Nano Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 261–264, Feb. 2003.
- [176] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Möhwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, and M. Farle, “Synthesis and Structure of Colloidal Bimetallic Nanocrystals: The Non-Alloying System Ag/Co,” *Nano Letters*, vol. 2, no. 6, pp. 621–624, Jun. 2002.
- [177] J. L. Lyon, D. A. Fleming, M. B. Stone, P. Schiffer, and M. E. Williams, “Synthesis of Fe Oxide Core/Au Shell Nanoparticles by Iterative Hydroxylamine Seeding,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 4, pp. 719–723, Apr. 2004.
- [178] J. BALUN, L. Eleno, and G. INDEN, “Phase equilibria in the Fe–Rh–Ti system I. Experimental results,” *Intermetallics*, vol. 15, no. 9, pp. 1237–1247, Sep. 2007.
- [179] G. Shirane, C. Chen, P. Flinn, and R. Nathans, “Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys,” *Physical Review*, vol. 131, no. 1, pp. 183–190, Jul. 1963.

- [180] C. Kittel, “Model of Exchange-Inversion Magnetization,” *Physical Review*, vol. 120, no. 2, pp. 335–342, Oct. 1960.
- [181] P. Tu, “Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System,” *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 3, p. 1368, Mar. 1969.
- [182] M. Gruner, E. Hoffmann, and P. Entel, “Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in  $\alpha$ -FeRh,” *Physical Review B*, vol. 67, no. 6, p. 064415, Feb. 2003.
- [183] L. Sandratskii and P. Mavropoulos, “Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 17, p. 174408, May 2011.
- [184] V. Moruzzi and P. Marcus, “Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, pp. 2864–2873, Aug. 1992.
- [185] D. Spišák and J. Hafner, “Structural, magnetic, and chemical properties of thin Fe films grown on Rh(100) surfaces investigated with density functional theory,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 15, p. 155428, Apr. 2006.
- [186] K. Hayashi, M. Sawada, A. Harasawa, A. Kimura, and A. Kakizaki, “Structure and magnetism of Fe thin films grown on Rh(001) studied by photoelectron spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 5, p. 054417, Jul. 2001.
- [187] M. Busch, M. Gruyters, and H. Winter, “Spin polarization, structure and chemical composition of the Rh/Fe(100) interface,” *Surface Science*, vol. 582, no. 1–3, pp. 31–41, May 2005.
- [188] T. J. Zhou, K. Cher, J. F. Hu, Z. M. Yuan, and B. Liu, “The concept and fabrication of exchange switchable trilayer of FePt/FeRh/FeCo with reduced switching field,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07C116, Mar. 2012.
- [189] J.-U. Thiele, M. Buess, and C. H. Back, “Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 14, p. 2857, Oct. 2004.
- [190] J.-U. Thiele, S. Maat, J. L. Robertson, and E. E. Fullerton, “Magnetic and Structural Properties of FePt–FeRh Exchange Spring Films for Thermally Assisted Magnetic Recording Media,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 40, no. 4, pp. 2537–2542, Jul. 2004.
- [191] F. Garcia-Sanchez, O. Chubykalo-Fesenko, O. Mryasov, R. W. Chantrell, and K. Y. Guslienko, “Exchange spring structures and coercivity reduction in FePt/FeRh bilayers:

- A comparison of multiscale and micromagnetic calculations,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 12, p. 122501, Sep. 2005.
- [192] J.-U. Thiele, S. Maat, and E. E. Fullerton, “FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 17, p. 2859, Apr. 2003.
- [193] D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R. E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, and B. Chaudret, “One-Pot Synthesis of Core–Shell FeRh Nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 19, pp. 4624–4626, Sep. 2007.
- [194] H. Y. Y. Ko and T. Suzuki, “Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 9, p. 09J103, May 2007.
- [195] M. Tomaz, E. Mayo, D. Lederman, E. Hallin, T. Sham, W. O’Brien, and G. Harp, “Magnetic properties of Co/Rh (001) multilayers studied by x-ray magnetic-circular dichroism,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 17, pp. 11493–11500, Nov. 1998.
- [196] C. Stamm, J.-U. Thiele, T. Kachel, I. Radu, P. Ramm, M. Kosuth, J. Minár, H. Ebert, H. Dürr, W. Eberhardt, and C. Back, “Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 18, p. 184401, May 2008.
- [197] V. Sessi, K. Kuhnke, J. Zhang, J. Honolka, K. Kern, C. Tieg, O. Šipr, J. Minár, and H. Ebert, “Intrinsic orbital and spin magnetism in Rh clusters on inert xenon matrices,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 18, p. 184413, Nov. 2010.
- [198] A. Smekhova, D. Ciuculescu, P. Lecante, F. Wilhelm, C. Amiens, A. Rogalev, and B. Chaudret, “X-Ray Magnetic Circular Dichroism Studies of FeRh Nanoparticles,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 44, no. 11, pp. 2776–2779, Nov. 2008.
- [199] Y. Liu, Y. Ge, and D. Yu, “Thermodynamic descriptions for Au–Fe and Na–Zn binary systems,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, no. 1–2, pp. 79–83, May 2009.
- [200] U. Gradmann, “Magnetic surface anisotropies,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 54–57, pp. 733–736, Feb. 1986.
- [201] J. Unguris, R. Celotta, and D. Pierce, “Determination of the Exchange Coupling Strengths for Fe/Au/Fe,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 14, pp. 2734–2737, Oct. 1997.
- [202] H. R. Zhai, S. M. Zhou, M. Lu, Y. Z. Miao, P. B. Tian, H. Wang, Y. B. Xu, and H. B. Huang, “The magneto-optical Kerr effect of bilayers Fe/Au-Cu and Fe/Ag-Au,” *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 3, p. 1373, Feb. 1992.

- [203] N. Lei, Y. Tian, C. S. Tian, L. H. Zhou, L. F. Yin, G. S. Dong, and X. F. Jin, “Capping effects of Au on Fe/GaAs(001) studied by magneto-optical Kerr effect,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 18, pp. 7290–7293, Jun. 2007.
- [204] L. Uba, S. Uba, V. Antonov, A. Yaresko, T. Ślęzak, and J. Korecki, “Magneto-optical anisotropy study of Fe<sub>n</sub>/Au<sub>n</sub> superlattices,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 20, pp. 13731–13747, Nov. 2000.
- [205] T. Noakes, P. Bailey, P. Hucknall, K. Donovan, and M. Howson, “Au/Fe thin-film magnetic multilayer materials: A layer-specific structural analysis using medium-energy ion scattering,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 8, pp. 4934–4941, Aug. 1998.
- [206] T. Monchesky, A. Enders, R. Urban, K. Myrtle, B. Heinrich, X.-G. Zhang, W. Butler, and J. Kirschner, “Spin-dependent transport in Fe and Fe/Au multilayers,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 21, Jun. 2005.
- [207] B. Kardasz, O. Mosendz, B. Heinrich, Z. Liu, and M. Freeman, “Spin current studies in Fe/Ag,Au/Fe by ferromagnetic resonance and time-resolved magneto-optics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07C509, Feb. 2008.
- [208] T. Leeb, M. Brockmann, F. Bensch, S. Miethaner, and G. Bayreuther, “In-plane magnetic anisotropies in Fe films on vicinal Ag(001) and Au(001) surfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, p. 4964, Apr. 1999.
- [209] K. Takanashi, S. Mitani, K. Himi, and H. Fujimori, “Oscillatory perpendicular magnetic anisotropy and lattice plane spacing in Fe/Au superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 6, p. 737, Feb. 1998.
- [210] K. Sato, B. Bian, and Y. Hirotsu, “L10 Type Ordered Phase Formation in Fe-Au Nanoparticles,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. Part 2, No. 1A/B, pp. L1–L3, Jan. 2002.
- [211] K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima, and A. Osawa, “Artificial fabrication of an L10-type ordered FeAu alloy by alternate monatomic deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 7, p. 1016, Aug. 1995.
- [212] L. Szunyogh, B. Újfalussy, and P. Weinberger, “Magnetic anisotropy of iron multilayers on Au(001): First-principles calculations in terms of the fully relativistic spin-polarized screened KKR method,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 15, pp. 9552–9559, Apr. 1995.
- [213] M. Marathe, J. Lagoute, V. Repain, S. Rousset, and S. Narasimhan, “Spin-polarized surface states on Fe-deposited Au(111) surface: A theoretical study,” *Surface Science*, vol. 606, no. 11–12, pp. 950–955, Jun. 2012.

- [214] K. Kyuno, J.-G. Ha, R. Yamamoto, and S. Asano, “First-Principles Calculation of the Magnetic Anisotropy Energies of Ag/Fe(001) and Au/Fe(001) Multilayers,” *Journal of the Physics Society Japan*, vol. 65, no. 5, pp. 1334–1339, May 1996.
- [215] Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li, V. O. Golub, and C. J. O’Connor, “The synthesis of core–shell iron@gold nanoparticles and their characterization,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 43, p. 4660, 2005.
- [216] A. B. Shick, J. Kolorenč, V. Janiš, A. I. Lichtenstein, J. Kolorenc, and V. Janis, “Orbital magnetic moment and extrinsic spin Hall effect for iron impurity in gold,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 11, p. 113112, Sep. 2011.
- [217] F. Wilhelm, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, J.-P. Kappler, N. Jaouen, A. Rogalev, A. Yaresko, and C. Politis, “Au and Fe magnetic moments in disordered Au-Fe alloys,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 22, p. 224414, Jun. 2008.
- [218] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, “New Magnetic Anisotropy,” *Physical Review*, vol. 102, no. 5, pp. 1413–1414, Jun. 1956.
- [219] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, and J. Nogués, “Beating the superparamagnetic limit with exchange bias,” *Nature*, vol. 423, no. 6942, pp. 850–3, Jun. 2003.
- [220] I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreysse, “Calculated magnetic properties of low-dimensional systems: the AuCu- and AuCu<sub>3</sub>-type ferromagnets,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 242–245, pp. 27–32, Apr. 2002.
- [221] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, and S. Sun, “Enhanced Orbital Magnetism in Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> Nanoparticles,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 11, Sep. 2006.





Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1  
Discipline : physique

---

Nom : **Arnaud HILLION**  
Directrice de thèse : **V. DUPUIS**

Numéro d'ordre : 155-2012  
Date de soutenance : 05/10/2012

---

**Titre : Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu.**

---

**Résumé :** Les nano-aimants se situent à la limite entre le complexe moléculaire et l'état massif. D'un point de vue fondamental, les effets dus à la taille réduite du système et en particulier les effets de surface sont susceptibles de faire apparaître de nouvelles propriétés. Ces propriétés peuvent être à l'origine de nouvelles applications dans des domaines comme le stockage d'information magnétique, la catalyse, la biotechnologie, le diagnostic médical ou l'énergie. Dans ce travail, des nanoparticules de 1,5 à 5 nm de diamètre ont été synthétisées par low energy cluster beam deposition (LECBD) puis encapsulées dans différentes matrices. Dans un premier temps, des systèmes modèles à base de nanoparticules de Cobalt fortement diluées dans différentes matrices ont été synthétisées dans l'optique de remonter le plus précisément aux propriétés intrinsèques des nano-aimants. La suite de ce travail a consisté à augmenter la concentration en nanoparticules dans ces échantillons afin de caractériser l'influence des interactions sur le comportement magnétique macroscopique des particules. Enfin, après l'élaboration d'outils permettant de déterminer précisément les propriétés de systèmes modèles, ceux-ci ont été appliqués à des systèmes bimétalliques à fort intérêts théorique et applicatif (FeRh et FeAu). Nous avons montré que, après recuit sous ultra-vide, les nanoparticules d'alliage FeRh en matrice de carbone présentent une transition de phase A1 vers B2 sans trace de pollution ni de coalescence. Cette transition a été mise en évidence structurellement par microscopie électronique à transmission haute résolution et magnétiquement par magnétométrie à SQUID et dichroïsme magnétique de rayons X.

---

**Mots-clés :** nanoparticule, anisotropie magnétique, nanoalliage, interactions dipolaires, mise en ordre chimique, fer-rhodium, METHR, SQUID, XMCD.

---

**Title: Study of magnetic properties on assemblies of Co, FeRh and FeAu nanoparticles.**

---

**Abstract:** Nanomagnets are at the limit between a molecular complex and the bulk state. From a fundamental standpoint, the effects due to the small size of the system and particularly the increasing surface to volume ratio are likely to bring about new properties. Nanoparticles have found numerous applications in areas such as magnetic information storage, catalysis, biotechnology, medical diagnostics and energy. In this work, nanoparticles of 1.5 to 5 nm in diameter were synthesized by low energy cluster beam deposition (LECBD) and encapsulated in different matrices. As a first step, model systems based on cobalt nanoparticles strongly diluted in different matrices were fabricated in order to study more precisely the intrinsic properties of the nanomagnets. The continuation of this work consisted in increasing the concentration of nanoparticles in order to characterize the influence of interactions on the macroscopic magnetic behavior of the particles. Finally, after the development of tools to accurately determine the properties of model systems, these tools have been applied to bimetallic systems of significant theoretical and applicative interest (FeRh and FeAu). In particular, this work shows that after annealing under ultrahigh vacuum, the FeRh alloy nanoparticles in a carbon matrix show a phase transition A1 to B2 with no trace of pollution or coalescence. This transition has been demonstrated structurally by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and magnetically by SQUID magnetometry and X-ray magnetic dichroism (XMCD).

---

**Key words:** nanoparticle, magnetic anisotropy, nanoalloy, dipolar interactions, chemical ordering, iron-rhodium, HRTEM, SQUID, XMCD.

---

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures  
UMR 5586 ; univ. Lyon 1 ; CNRS  
F-69622 Villeurbanne cedex