



Etude des propriétés du couplage d'échange dans des nano-structures de type ferromagnétique/multiferroïque

Jérôme Richy

► To cite this version:

Jérôme Richy. Etude des propriétés du couplage d'échange dans des nano-structures de type ferromagnétique/multiferroïque. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2016. Français. NNT : 2016BRES0075 . tel-01486729v2

HAL Id: tel-01486729

<https://theses.hal.science/tel-01486729v2>

Submitted on 10 Mar 2017

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

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

THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université de Bretagne Loire

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : *Science de la Matière*
École Doctorale SICMA

présentée par
Jérôme RICHY

préparée au
LABORATOIRE DE MAGNÉTISME DE BRETAGNE

Étude des propriétés du cou- plage d'échange dans des nano-structures de type fer- romagnétique/multiferroïque

Thèse soutenue le 29 novembre 2016
devant le jury composé de :

Denis LEDUE — *Rapporteur*
Professeur / Groupe de Physique des Matériaux, Rouen

Vincent BALTZ — *Rapporteur*
HDR, CNRS Research Scientist / SPINTEC joint research
unit, Grenoble

Pierre-yves MANACH — *Examineur*
Professeur / Centre de recherche Huygens, Lorient

Philippe SCHIEFFER — *Examineur*
Professeur / Equipe de Physique des Surfaces et Inter-
faces, Rennes

David SPENATO — *Directeur de thèse*
Professeur / Laboratoire de Magnétisme de Bretagne,
Brest

David DEKADJEVI — *Co-directeur de thèse*
Maître de conférence / Laboratoire de Magnétisme de
Bretagne, Brest

Version 1.1.0, 2 janvier 2017



Cette thèse est sous licence CREATIVE COMMONS

Attribution – Pas d’Utilisation Commerciale – Pas de Modification 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0). Les images ou tout autre élément de ce travail sont inclus dans cette licence, à l’exception des éléments associés à une citation.

*À ma charmante Amel,
pour cette aventure qui débute...*

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de magnétisme de Bretagne, au sein de l'université de Bretagne occidentale. Une partie de cette thèse a été réalisée au département de physique de l'université de Johannesburg, en Afrique du Sud. Je profite de l'opportunité que m'offre l'écriture de ce manuscrit pour adresser mes remerciements aux différentes personnes que j'ai rencontrées et côtoyées au cours de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier David DEKADJEVI et David SPENATO pour avoir dirigé et accompagné mes travaux de recherche tout au long de cette thèse, et m'avoir apporté tant sur le plan personnel que scientifique. Je leur présente ma gratitude pour leur enthousiasme à toute épreuve et leur joie de vivre.

Je remercie vivement Vincent BALTZ et Denis LEDUE, d'avoir accepté d'être rapporteurs. Également, je remercie Pierre-yves MANACH, ainsi que Philippe SCHIEFFER, pour leur participation au jury de thèse.

Je tiens à remercier l'équipe du laboratoire, qui a largement contribué à ce travail. À Jamal BEN YOUSSEF, pour nos nombreuses discussions constructives et motivantes, toujours accompagnées d'un café. À Jean-Philippe JAY, pour les nombreux échanges et sa conviction linuxienne. À Souren POGOSSIAN, pour sa passion de l'enseignement, et grâce à qui les longues journées de ~~grilles~~ beau temps nous ont permis de philosopher sur le monde. Je remercie également François MICHAUD pour sa disponibilité et son accompagnement sur la diffraction des rayons X. Je remercie Philippe ÉLIÈS, de la plate-forme de microscopie pour les mesures en AFM, ainsi que Claude CALVARIN pour son savoir faire dans la fabrication du cryostat. Je remercie enfin Grégory MIGNOT, Gaël LE ROUX et Bernard CALVEZ, pour leur réactivité et leur bonne humeur. Je voudrais également remercier Bénédicte WAROT-FONROSE du laboratoire CEMES-CNRS de Toulouse pour les mesures au TEM.

Remerciements

Je remercie également toute l'équipe d'Afrique du Sud, qui m'a accueilli avec générosité. Un grand merci à Aletta PRINSLOO d'avoir permis la réalisation de cet échange, et qui par ses nombreuses qualités humaines a rendu ce séjour inoubliable. Je tiens également à remercier Charles SHEPPARD, avec qui j'ai partagé de bons moments, sans oublier Jasper SNYMAN, pour m'avoir accompagné dans les mesures au SQUID. Je remercie également André STRYDOM pour avoir mis à disposition le magnétomètre à SQUID, ainsi que les nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer au cours de mon séjour, Emanuela CARLESCHI, Bryan DOYLE, Giovanni HEARNE, Susan JACOBS, Lianie DOMAN, Rodney FERNANDO, et bien d'autres.

Un grand merci à Philippe ROQUEFORT et David GUINGUENE, qui ont ajouté un peu de piment aux nombreux déjeuners passés ensemble. Je remercie aussi mes nombreux compagnons de bureau, Terry, Nathan, Marieme, Marine, Ludovic, et Romain. À tous, je leur souhaite un bon vent pour la suite. Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

Bien sûr, je remercie toute ma famille, en particulier mes parents, sur lesquels j'ai toujours pu compter. Et je ne saurais terminer ces remerciements sans un petit mot à Amel, qui m'a accompagné malgré la distance, et soutenu avec amour et patience durant toutes ces années de thèse.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction	1
1 Comportement magnétique en température des matériaux couplés par échange	7
1.1 Aspects fondamentaux du magnétisme	8
1.1.1 Fondements	9
1.1.2 Énergie d'échange.	9
1.1.3 Énergie dipolaire	11
1.1.4 Ordres et désordre magnétiques.	12
1.1.5 Anisotropies	17
1.2 Matériaux ferromagnétiques	19
1.2.1 Modèle de Stoner-Wohlfarth	21
1.2.2 Renversement en température.	25
1.3 Matériaux couplés par échange	31
1.3.1 Découverte du couplage d'échange	31
1.3.2 Phénoménologie	32
1.3.3 Propriétés du couplage F-AF	33
1.3.4 Modèles du couplage d'échange	41
2 Matériaux et techniques de croissance/caractérisation	63
2.1 Introduction à BiFeO_3	63
2.1.1 Magnétoélectricité et multiferroïques	63
2.1.2 Propriétés de BiFeO_3	65
2.2 Le permalloy $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	69
2.3 Technique de croissance : la pulvérisation cathodique radiofréquence	71
2.4 Techniques d'analyse	75
2.4.1 Propriétés morphologiques et micro-structurales	75
2.4.2 Propriétés magnétiques	79

3	Modélisation du renversement en température	93
3.1	Description du modèle	95
3.2	Nanoparticules ferromagnétiques	102
3.2.1	Taille unique.	102
3.2.2	Distribution en taille	106
3.3	Nano-particules de type core-shell	108
3.3.1	Principe du modèle	108
3.3.2	Distribution en taille	109
4	Renversement en température de $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	119
4.1	Protocoles expérimentaux	120
4.2	Propriétés de structure	123
4.3	Protocole standard.	127
4.4	Protocole de SOEYA	129
4.5	Comportement angulaire	132
5	Mise en évidence d'un traînage angulaire dans $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	143
5.1	Traînage dans les structures F-AF.	144
5.1.1	État de l'art	144
5.1.2	Cas de BiFeO_3/F	146
5.2	Mise en évidence d'un traînage angulaire dans les bicouches $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	148
	Conclusion	155
	Liste des figures	163
	Liste des tableaux	173
	Bibliographie	174

Nomenclature

Acronymes

AF	Antiferromagnétique, page 3
AFM	Microscopie à force atomique (<i>atomic force microscopy</i>), page 78
F	Ferromagnétique, page 3
MB	MEIKLEJOHN et BEAN, page 31
MF	Multiferroïque, page 63
MMF	Multiferroïque magnétoélectrique, page 2
NPMs	nanoparticules magnétiques, page 93
SAR	Taux d'absorption spécifique (<i>specic absorption rate</i>), page 94
SQUID	Superconductive quantum interference device, page 79
SW	STONER et WOHLFARTH, page 21
VVSM	Magnétomètre vectoriel à échantillon vibrant, page 79

Constantes physiques

k_B	Constante de BOLTZMANN, page 26
μ_0	Perméabilité magnétique du vide, page 11

Variables

$A_{\text{éch}}$	Coefficient d'échange, page 10
H	Champ magnétique, page 79
H_c	Champ coercitif, page 81

Table des matières

H_d	Champ dipolaire, page 11
H_e	Champ d'échange, page 81
H_k	Champ critique de renversement, page 28
$K_F, K_{AF}, \dots$	Constantes d'anisotropie, page 17
M_L, M_T	Aimantations longitudinales et transverses, page 81
m_L, m_T	Moments magnétiques longitudinaux et transverses, page 81
m_r	Moment rémanent, page 82
m_t	Extremum moyen de m_T , page 82
T	Température, page 15
T_C	Température de CURIE, page 15
T_N	Température de NÉEL, page 16

TAB. 1: Tableau des unités magnétiques, entre le système CGS et le système d'unités internationales. D'après BLUNDELL^[1, p. 196].

Grandeur	Symbole	Unité cgs	Unité SI
Longueur	x	1 cm	$= 10^{-2}$ m
Masse	m	1 g	$= 10^{-3}$ kg
Force	F	1 dyne	$= 10^{-5}$ N
Énergie	E	1 erg	$= 10^{-7}$ J
Induction magnétique	$\vec{B}$	1 G	$= 10^{-4}$ T
Champ magnétique	$\vec{H}$	1 Oe	$= 10^3/4\pi$ A/m
Moment magnétique	$\vec{\mu}$	1 erg/G, emu	$= 10^{-3}$ J/T, Am ²
Aimantation	$\vec{M}$	1 emu/cm ³ , (Oe)	$= 10^3$ A/m, J/(Tm ³)
Susceptibilité magnétique	χ	1 (emu/cm ³), emu/(cm ³ Oe)	$= 4\pi$ ×1
Suscep. magn. molaire	χ_m	1 emu/mol, emu/(mol Oe)	$= 4\pi \times 10^{-6}$ m ³ /mol
Suscep. magn. massique	χ_g	1 emu/g, emu/(g Oe)	$= 4\pi \times 10^{-3}$ m ³ /kg
Flux magnétique	ϕ	1 Gcm ² , Mx	$= 10^{-8}$ Tm ² , Wb
Facteur démagnétisant	$\vec{N}$	1 $0 < \vec{N} < 4\pi$	$0 < \vec{N} < 1$

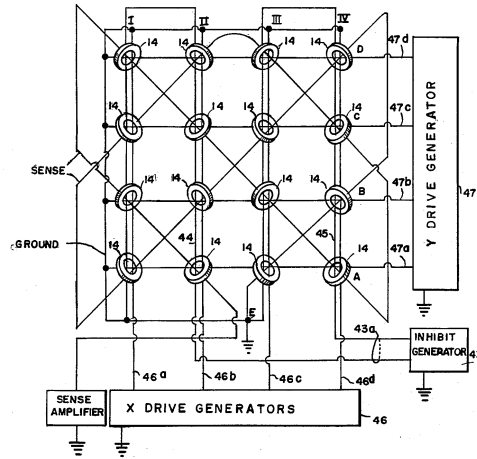
Introduction

LA SCIENCE des matériaux est devenue au cours des dernières décennies l'une des sciences les plus importantes dans le domaine de l'industrie et des nouvelles technologies. La révolution d'internet et l'avènement des technologies de l'information et de la communication (TICs) sont entièrement dépendantes des nouvelles avancées au niveau des matériaux et de leurs propriétés, avec un besoin grandissant en matière de rapidité, d'efficacité et de compacité.

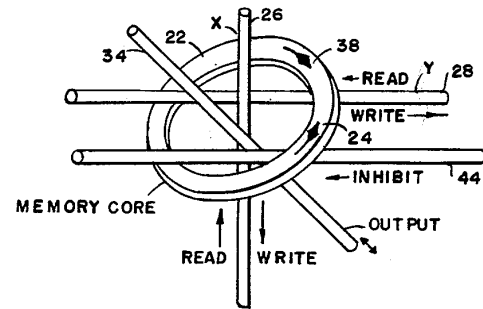
Pour cela, l'un des axe de recherche le plus innovant est celui de la nanotechnologie et des nanomatériaux. Aujourd'hui, le développement de méthodes de caractérisation avancées a permis l'élaboration de nouvelles théories, dans les sciences de la matière condensée ou en physique quantique/statistique. En effet, la miniaturisation vers l'échelle nanométrique de composants et structures a amené la découverte de nouvelles propriétés jusque là insoupçonnées. Les caractéristiques des nanomatériaux — en particuliers leur propriétés électriques, magnétiques ou optiques — diffèrent le plus souvent très fortement de leurs propriétés en volume.

Le stockage de données est l'un des exemples le plus courant. En effet, le développement des technologies du numérique a amené un besoin accru concernant les capacités des systèmes de stockage, notamment en matière de vitesse de lecture/écriture, de densité d'information stockée, et d'efficacité énergétique. De nombreuses méthodes de stockage ont été développées, comme la mémoire à tores magnétiques illustrée figure I.1, qui a été la première mémoire à accès aléatoire (RAM, pour *Random Access Memory*) utilisée en informatique. Par la suite, d'autres champs de recherche se sont orientés vers les propriétés électriques de la matière et ont conduit au développement de mémoires plus compactes, basées sur l'utilisation de semi-conducteurs. L'usage de matériaux magnétiques n'a subsisté qu'au niveau des disques durs rotatifs, grâce à la découverte de la magnétorésistance géante par A. FERT et P. GRÜNBERG en 1988.

Cette dernière a en effet permis la miniaturisation de la tête de lecture et ainsi l'augmentation de la densité de stockage.



(a) Schéma du dispositif.



(b) Détail d'un tore, avec les lignes d'écriture et de lecture.

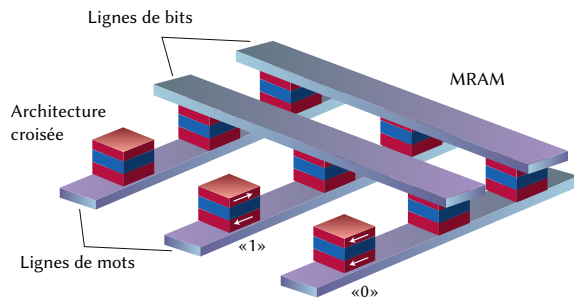
FIG. I.1: Mémoire magnétique torique. D'après THORNTON^[2].

De nos jours, de nombreuses études cherchent à remplacer le stockage diélectrique des mémoires de type RAM par un stockage magnétique, ce qui apporterait un gain non négligeable en matière de rapidité et d'endurance. La première mémoire magnétique (MRAM, pour *magnetoresistive RAM*), a d'ailleurs été développée et commercialisée (voir figure I.2). Le contrôle de l'aimantation s'effectue par l'application d'un champ, généré par deux lignes de courant. Cependant, cette méthode nécessite de fortes densités de courant, conduisant inévitablement à des pertes d'énergie par effet JOULE. D'autres méthodes de contrôle de l'aimantation sont également envisagées, comme l'application d'un courant polarisé en spin ou le contrôle de parois de domaines, mais ces technologies nécessitent encore à l'heure actuelle la résolution de nombreux problèmes.^[3]

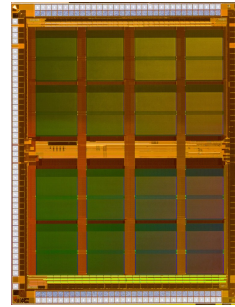
Parmi les différentes possibilités d'un contrôle électrique de l'aimantation, l'utilisation de matériaux multiferroïques magnétoélectriques (MMF) sous la forme d'une phase unique est l'une des techniques les plus prometteuses. Un tel matériau permet

[2] J. E. THORNTON. *Magnetic core memory*. 1963.

[3] C. CHAPPERT et al. *Nat. Mater.*, **6**, p. 813–23, 2007.



(a) Principe d'une MRAM, selon une structure matricielle. L'information en binaire (0 ou 1) est codée par l'orientation selon deux sens opposés de l'aimantation de la couche magnétique libre de la jonction tunnel, qui est connectée à deux lignes de courant perpendiculaires. Le processus d'écriture s'effectue à l'aide d'un pulse de courant sur ces deux lignes. Le champ magnétique produit à leur intersection, et seulement en ce point, est suffisamment élevé pour renverser l'aimantation de la couche libre. La lecture s'effectue en mesurant la résistance de la jonction.



(b) Photographie de la première MRAM, commercialisée par Freescale en 2006 sous la forme d'une mémoire de 4 Mb.

FIG. I.2: Mémoire magnétique à accès aléatoire. D'après CHAPPERT et al.[3].

en effet d'effectuer ce contrôle au sein d'une unique structure.^[4-9] Parmi la famille très restreinte des matériaux multiferroïques à température ambiante, la ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO) est l'un des plus étudié du fait de sa forte polarisation ferroélectrique, avec une température de transition aux alentours de 1100 K.^[10,11] De plus, le BFO possède un ordre antiferromagnétique (AF) avec une température de NÉEL autour de 640 K.^[12] De manière à utiliser un AF magnétoélectrique sans aimantation rémanente, un couplage d'échange entre le matériau MF et un matériau ferromagnétique (F) est nécessaire. Ce couplage peut être réalisé en plaçant le matériau AF au contact d'un matériau ferromagnétique. Un couplage d'échange apparaît alors entre les deux matériaux. Ce couplage se nomme *couplage d'échange* et a été découvert par

- [4] A. ROY et al. *Adv. Cond. Mat. Phys.*, **2012**, p. 1–12, 2012.
- [5] C. A. F. VAZ. *J. Phys. : Cond. Mat.*, **24**, p. 333201, 2012.
- [6] T. ZHAO et al. *Nat. Mater.*, **5**, p. 823–829, 2006.
- [7] F. MATSUKURA et al. *Nature Nanotechnology*, **10**, p. 209–220, 2015.
- [8] J. T. HERON et al. *Appl. Phys. Rev.*, **1**, p. 021303, 2014.
- [9] S. M. WU et al. *Nat. Mater.*, **9**, p. 756–761, 2010.
- [10] H. BÉA et al. *Philos. Mag. Lett.*, **87**, p. 165–174, 2007.
- [11] G. CATALAN et J. F. SCOTT. *Adv. Mat.*, **21**, p. 2463–2485, 2009.
- [12] T. F. CONNOLLY et E. D. COPENHAVER. *Bibliography of Magnetic Materials and Tabulation of Magnetic Transition Temperatures*. T. 5. IFI/PLENUM, 1972. DOI : 10.1007/978-1-4684-1396-0.

MEIKLEJOHN et BEAN^[13]. De manière expérimentale, le couplage d'échange s'observe par un décalage en champ du cycle d'hystérésis, noté H_e , et par une augmentation de la coercivité. Il est ainsi interprété comme anisotropie additionnelle, qui stabilise la couche F. Dans les systèmes couplés par échange, le décalage H_e provient des spins interfaciaux bloqués, à savoir les spins à l'interface provoquant des phénomènes non réversibles. À l'inverse, l'augmentation de H_c provient de la partie réversible des spins qui, du fait de l'anisotropie de la couche AF, augmente le champ critique nécessaire au déplacement des parois de domaines au sein de l'AF.^[14,15]

Le BFO a ainsi été montré comme un candidat idéal pour le contrôle de l'aimantation par un champ électrique.^[16,17] Différentes études ont ainsi démontré et réalisé un contrôle électrique de l'aimantation dans des couches couplées par échange à base de BFO épitaxié.^[18,19] Cependant, les mécanismes du couplage d'échange restent encore largement incompris, et sont en particulier peu étudiés dans le cas du BFO polycristallin. Ainsi, l'étude d'un tel couplage dans du BFO polycristallin, et notamment l'effet de la température sur ses propriétés d'échange, est d'un intérêt important pour la recherche fondamentale, mais également pour des applications technologiques futures.

Cette thèse présente les différents résultats de l'étude des propriétés du couplage d'échange, en particulier dans une bicouche de type $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. Le chapitre 1 vise à introduire les différentes notions sur le couplage d'échange, ainsi que la description du comportement en température des matériaux couplés par échange. Le chapitre 2 présente les matériaux réalisés au cours de cette étude, ainsi que les différentes techniques expérimentales de croissance et de caractérisation utilisées. Le chapitre 3 se concentre sur la modélisation du renversement en température de l'aimantation. Un modèle de renversement développé au cours de la thèse est présenté, ainsi que les résultats des simulations sur un système de nanoparticules de type cœur-coquille. Le chapitre 4 présente les résultats expérimentaux sur le renversement en température de la bicouche $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, avec en particulier la présentation du comportement azimutal à basse température. Le chapitre 5 s'intéresse aux effets de traînage des propriétés d'échange dans le même système BFO/Py. Nous rapporterons ainsi les résultats du traînage à basse température dans le système BFO/Py, ainsi que la première étude à notre connaissance d'un traînage angulaire à température ambiante dans des

[13] W. H. MEIKLEJOHN et C. P. BEAN. *Phys. Rev.*, **102**, p. 1413–1414, 1956.

[14] A. MISRA et al. *J. Appl. Phys.*, **95**, p. 1357–1363, 2004.

[15] Z. LI et S. ZHANG. *Phys. Rev. B*, **61**, R14897–R14900, 2000.

[16] C. EDERER et N. A. SPALDIN. *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, **9**, p. 128–139, 2005.

[17] Y. H. CHU et al. *Ferroelectrics*, **354**, p. 167–177, 2007.

[18] J. T. HERON et al. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, p. 217202, 2011.

[19] Z. ZHOU et al. *Nature Communications*, **6**, p. 6082, 2015.

bicouches couplées par échange. Enfin, nous concluons en rappelant les principaux résultats et perspectives envisagées.

1 Comportement magnétique en température des matériaux couplés par échange

1.1 Aspects fondamentaux du magnétisme	8
1.1.1 Fondements	9
1.1.2 Énergie d'échange.	9
1.1.3 Énergie dipolaire	11
1.1.4 Ordres et désordre magnétiques.	12
1.1.5 Anisotropies	17
1.2 Matériaux ferromagnétiques	19
1.2.1 Modèle de Stoner-Wohlfarth	21
1.2.2 Renversement en température.	25
1.3 Matériaux couplés par échange	31
1.3.1 Découverte du couplage d'échange	31
1.3.2 Phénoménologie	32
1.3.3 Propriétés du couplage F-AF	33
1.3.4 Modèles du couplage d'échange.	41



LE RENVERSEMENT de l'aimantation des matériaux magnétiques constitue un mécanisme à la base de nombreuses applications, notamment en électronique de spin. De multiples facteurs influent sur leur comportement, comme la dimension du système ou sa température. En effet, la diminution du volume d'un matériau modifie l'équilibre entre les différentes énergies présentes, notamment lorsque celui-ci s'approche des dimensions correspondantes à l'échelle des mécanismes physiques qui le régissent. Dans le cas des matériaux magnétiques, sous

la forme de couches minces ou d'hétérostructures nanométriques, l'échelle nanométrique dévoile des propriétés nouvelles. Les énergies de surface prennent un rôle prépondérant, et modifient alors de manière importante le comportement physique du système.

Grâce à l'évolution des techniques et technologies d'élaboration et de croissance, cette physique du nanomètre a été rendue accessible et a contribué à la découverte de nouvelles propriétés. L'étude du renversement de l'aimantation de tels systèmes permet d'analyser et de comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent les matériaux magnétiques, notamment du point de vue énergétique. La température constitue un outil important, car elle permet d'apporter un moyen supplémentaire pour les différentes barrières énergétiques du système. L'étude du renversement en température est donc un outil indispensable à l'analyse des énergies au sein d'un système magnétique.

Ainsi, dans le cas d'applications technologiques, une meilleure compréhension du comportement magnétique des matériaux permet de mieux contrôler et d'optimiser le comportement magnétique, comme la stabilité de l'aimantation ou la vitesse de renversement. Nous aborderons dans ce chapitre le renversement en température de l'aimantation dans des systèmes nanométriques à base de matériaux ferromagnétiques. Dans un premier temps, nous présenterons différentes notions du magnétisme utiles à la compréhension du renversement. Puis nous aborderons le renversement d'aimantation pour des matériaux ferromagnétiques seuls. Enfin, nous aborderons le thème de cette thèse avec l'étude du renversement pour des matériaux couplés par échange.

1.1 Aspects fondamentaux du magnétisme

Cette partie aborde les notions générales du magnétisme nécessaires à la compréhension de cette thèse, ainsi que l'ensemble des grandeurs et principes associés. La plupart de ces concepts ayant déjà été abordés dans de nombreux ouvrages traitant du magnétisme, nous ne présenterons ici que les plus importants. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux ouvrages de KITTEL, CULLITY et GRAHAM, DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE^[20-22].

[20] C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* New York : John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[21] B. D. CULLITY et C. D. GRAHAM. *Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition.* Wiley-IEEE Press, 2008.

[22] É. DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE. *Magnétisme : Fondements Tome 1.* T. 1. EDP Sciences, 1999.

1.1.1 Fondements

Les matériaux magnétiques forment l'une des catégories les plus importantes des sciences des matériaux, du fait des nombreuses applications qui en découlent.

Des premières applications des pierres d'aimant connues des Grecs (THALÈS, ~ 600 av. J.C.) et des Chinois (~ 400 av. J.C.), ce n'est qu'au XIX^e siècle que la compréhension du phénomène physique se développe, et que les applications se multiplient. Ainsi, en 1795, Charles COULOMB élabore la loi d'interaction entre les masses magnétiques en $1/r^2$, suivi de l'introduction par Denis POISSON de la notion du *champ magnétique*, définie comme la force agissant sur les masses magnétiques en tous points de l'espace. Plus tard, après la découverte par Hans ØRSTED qu'un champ magnétique peut être créé par une boucle de courant, A.-M. AMPÈRE propose que la matière aimantée peut être créée par de petites boucles de courant à l'échelle moléculaire, introduisant le concept de *moments magnétiques*.

Ce n'est ainsi qu'au XX^e siècle que l'étude des matériaux magnétiques prend son essor, avec l'élaboration des différentes théories et notions concernant le *diamagnétisme*, le *paramagnétisme* et le *ferromagnétisme*, notamment par P. LANGEVIN qui précisa celles de magnétisme induit et permanent. Vient ensuite P. WEISS, connu pour ses études sur le champ moléculaire et les domaines magnétiques, ainsi que L. NÉEL sur ses théories de l'antiferromagnétisme et du ferrimagnétisme.

1.1.2 Énergie d'échange

Aujourd'hui, l'origine du magnétisme peut être introduite par deux approches divergentes : la *théorie des moments localisés*, et la *théorie des bandes* (autrement appelée *théorie du magnétisme itinérant*). Ces modèles constituent en réalité deux approximations différentes, et sont donc complémentaires. Ainsi, la théorie des moments localisés est plus adaptée aux terres rares, tandis que la théorie du magnétisme itinérant est valable dans le cas des éléments de transition.

Suivant la théorie des moments localisés, les électrons responsables du magnétisme restent à proximité de l'atome et ne se déplacent pas au sein du réseau cristallin. Ces électrons apportent donc à l'atome un moment magnétique. Cette théorie permet ainsi de comprendre les variations de l'aimantation à saturation avec la température. En revanche, elle n'arrive pas à expliquer entre autres les valeurs des moments magnétiques par atome. Elle est plus adaptée au comportement des éléments de type *terre rare*.

Suivant la théorie des bandes, les électrons sont libres de se déplacer d'atome en atome au sein du réseau. Les niveaux d'énergie des atomes du cristal sont dégénérés et forment des bandes d'énergie. Le remplissage de ces bandes selon leur densité et le spin des électrons permet d'expliquer l'existence d'un moment magnétique formé par

l'ensemble du cristal, selon le déséquilibre en spin de la population d'électrons. Cela permet d'obtenir des valeurs de moment magnétique par atome en accord avec les mesures expérimentales. Cette théorie est valable et utilisée dans le cas des métaux de transition et leurs alliages.

Quelle que soit la théorie considérée, les moments magnétiques de la matière ne sont pas libres, mais interagissent entre eux et avec leur environnement. L'énergie d'échange participe à l'énergie totale de nombreuses molécules, et dans les liaisons covalentes des cristaux. Elle joue notamment un rôle prépondérant dans les matériaux magnétiques.

Considérons deux moments magnétiques de spin $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$. L'énergie d'échange peut s'écrire, d'après HEISENBERG,^[23]

$$E = -2A_{\text{éch}} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.1)$$

avec $A_{\text{éch}}$ l'intégrale ou coefficient d'échange. Si $A_{\text{éch}}$ est négatif, l'énergie est minimale lorsque les spins sont alignés antiparallèlement. Si $A_{\text{éch}}$ est positif, les spins s'aligneront parallèlement.

Ainsi, deux types d'alignement apparaissent selon la valeur de $A_{\text{éch}}$. La courbe dite de BETHE-SLATER figure 1.1 montre schématiquement l'évolution de l'interaction d'échange en fonction du rapport du rayon r_a de l'atome et celui r_{3d} de son orbitale 3d.

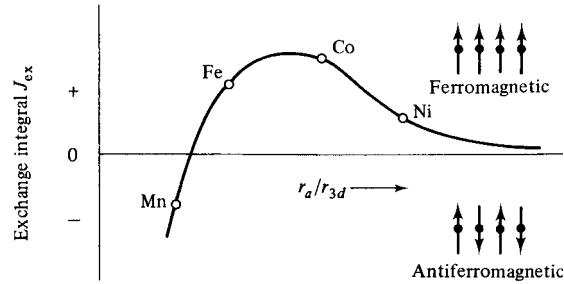


FIG. 1.1: Courbe de BETHE-SLATER, montrant schématiquement l'évolution de l'interaction d'échange en fonction du rapport du rayon r_a de l'atome et celui r_{3d} de son orbitale 3d. D'après CULLITY et GRAHAM^[21, p. 132].

L'interaction d'échange, bien que très intense, est de courte portée. Elle n'agit qu'entre les moments magnétiques voisins, et n'autorise ainsi qu'un faible décalage angulaire entre deux voisins consécutifs.

[23] R. M. WHITE. *Quantum Theory of Magnetism*, 3rd Ed. Springer-Verlag, 2007. DOI : 10.1007/978-3-540-69025-2.

Selon la nature du matériau, les moments magnétiques portés par chaque atome vont s'organiser selon un ordre particulier, selon que l'échange soit positif ou négatif. La température joue également un rôle important sur l'équilibre de cet ordre, qui ne pourra exister qu'en dessous d'une certaine température critique.

Dans le cas d'un alliage d'éléments magnétiques avec d'autres éléments, magnétiques ou non, il est difficile de prédire le type d'ordre magnétique qui s'établira. L'ordre des alliages magnétiques est ainsi un vaste sujet d'étude. De manière générale, il est nécessaire d'étudier spécifiquement chaque alliage afin de connaître son ordre et comportement magnétique.

1.1.3 Énergie dipolaire

En plus d'une interaction à courte distance par ses proches voisins, un moment magnétique subit une interaction avec le champ moyen généré par les moments magnétiques environnant. Celle-ci décroît comme le cube de l'inverse de la distance entre moments, mais le nombre de moments voisins d'un moment augmente comme le cube de cette distance. Ainsi, l'interaction dipolaire, bien que beaucoup plus faible que l'interaction d'échange entre moments voisins, devient prépondérante à grande distance.

La densité d'énergie du champ dipolaire peut s'écrire

$$E_{\text{dip}} = -\frac{1}{2}\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_d \quad (1.2)$$

où H_d correspond au champ dipolaire et μ_0 est la perméabilité magnétique du vide. L'expression de H_d dépend de la forme et des caractéristiques magnétiques du système. Dans le cas d'une ellipsoïde d'aimantation uniforme, l'expression de H_d peut s'écrire

$$\vec{H}_d = -\vec{\bar{N}} \cdot \vec{M} \quad (1.3)$$

où $\vec{\bar{N}}$ désigne le tenseur des coefficients de champ démagnétisant. Il est à noter que H_d est opposé à la direction de l'aimantation $\vec{M}$.

Une distance $l_{\text{éch}}$ caractéristique au-delà de laquelle l'énergie d'échange est négligeable peut être définie, et s'exprime par

$$l_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{A_{\text{éch}}}{\mu_0 M_s^2}}$$

En dessous de cette distance, l'interaction d'échange est prépondérante, et gouvernera l'ordre magnétique. Au-dessus de cette distance, l'échange devient négligeable et l'énergie dipolaire prend le dessus. Le champ dipolaire et l'aimantation étant opposés, deux moments éloignés auront tendance à être de direction opposée afin de

refermer les lignes de flux magnétique. Dans le cas d'une matière aimantée, la formation de domaines d'orientation opposée permet de diminuer l'énergie magnétique d'une aimantation uniforme. Dans le cas d'une couche mince aimantée, la limitation de la formation de pôles magnétiques en surface impose une aimantation de ce plan de la couche. Cette propriété est appelée anisotropie de forme.

À titre d'exemple, pour des couches minces polycristallines de permalloy (symbole Py, de composition $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$), $l_{\text{éch}}$ possède une valeur de l'ordre de 5 nm.^[24]

1.1.4 Ordres et désordre magnétiques

Comme présenté précédemment, différents ordres magnétiques peuvent exister selon les matériaux considérés.

Diamagnétisme

Lorsqu'un composé ne possède pas d'atome portant un moment magnétique permanent, c'est-à-dire qu'au sein du cristal les moments magnétiques orbitaux et de spin se compensent, il est alors dit *diamagnétique*. La susceptibilité magnétique, définie par $\chi = \frac{dM}{dH}$, est alors négative et de faible valeur (de l'ordre de 1×10^{-5}).

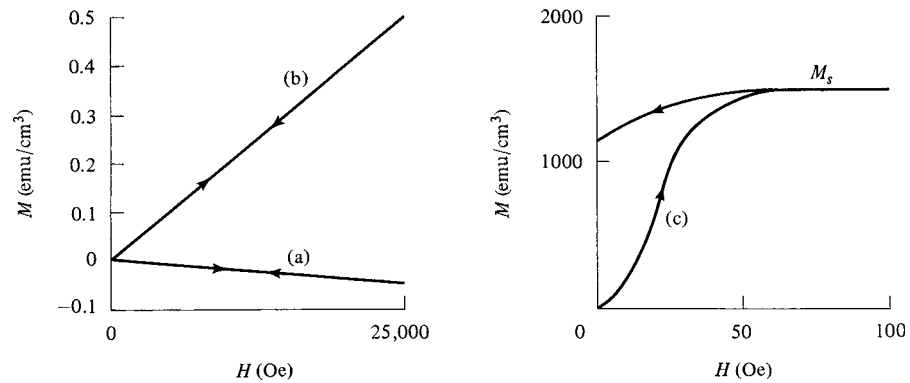


FIG. 1.2: Courbes caractéristiques d'aimantation selon l'ordre magnétique considéré : (a) diamagnétique, (b) paramagnétique ou antiferromagnétique et (c) ferromagnétique ou ferri-magnétique. D'après CULLITY et GRAHAM^[21, p. 14].

Figure 1.2 représente les comportements magnétiques des différents ordres de matériaux magnétiques. Nous présenterons ici seulement les plus pertinents pour notre étude.

[24] N. VUKADINOVIC et al. *Phys. Rev. B*, **79**, p. 184405, 2009.

Paramagnétisme

Lorsque le matériau est composé tout ou partie d'atomes magnétiques, un ordre magnétique n'est pas toujours possible. En effet, l'énergie thermique perturbe les moments magnétiques, qui s'écartent de leur position d'équilibre. Il en résulte un mouvement aléatoire des moments à température non nulle. En l'absence de champ, la moyenne temporelle de l'aimantation est alors nulle (en supposant les termes d'anisotropie négligeables devant l'agitation thermique).

Sous l'effet d'un champ magnétique, les moments ont tendance à s'orienter dans sa direction. Cette alignement est contrarié par l'agitation thermique, et l'aimantation moyenne à champ constant diminue alors avec l'augmentation de la température. L'évolution de l'aimantation avec le champ suit alors la courbe

$$\frac{M}{M_0} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

avec la fonction de LANGEVIN définie par

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (1.5)$$

La susceptibilité varie quant à elle en raison de l'inverse de la température. Il est à noter que l'énergie d'échange étant finie, tout système composé d'atomes de moment magnétique non nul sera paramagnétique à haute température.

Ferromagnétisme

Lorsque l'énergie thermique est suffisamment faible devant l'énergie d'échange entre les moments magnétiques, et que la constante de couplage $A_{\text{éch}}$ est positive, ces derniers ont tendance à s'aligner de façon parallèle. L'aimantation moyenne est alors non nulle en l'absence de champ. Elle est également de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celles sous champ de matériaux paramagnétiques ou diamagnétiques. Les matériaux ferromagnétiques présentent de ce fait un comportement magnétique sous champ très différent.

Le renversement sous champ de l'aimantation constitue l'un des moyens de caractérisation de ces matériaux. En effet, un matériaux magnétique désaimanté présente une structure en domaines, appelés *domaines de Weiss*. La transition des moments magnétiques entre deux domaines d'orientation différente constitue une paroi de domaines, dont l'épaisseur dépend du coefficient d'échange entre les moments. Cette paroi peut prendre différentes formes, les plus courantes étant les parois de NÉEL et de BLOCH, illustrées figure 1.4.

L'application d'un champ permet d'orienter progressivement l'aimantation des différents domaines dans la direction du champ jusqu'à saturation, c'est-à-dire lorsque

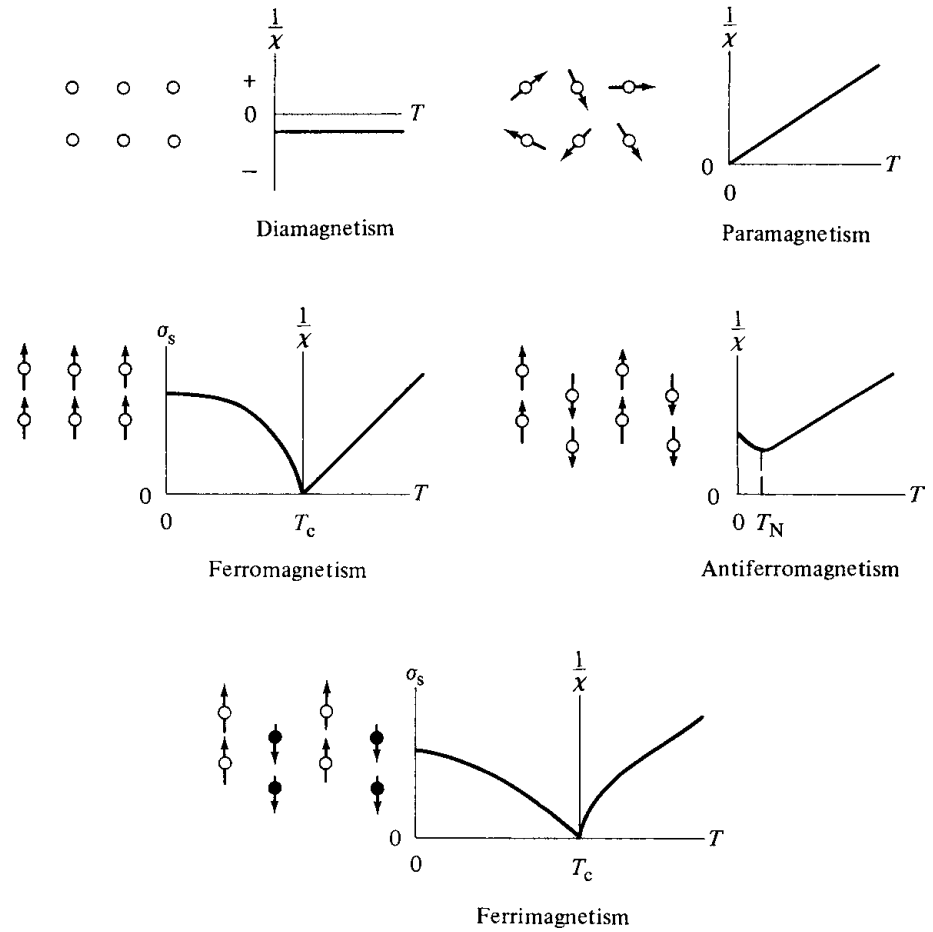


FIG. 1.3: Différents ordres magnétiques (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme), avec à gauche la représentation schématique des moments magnétiques, et à droite l'évolution de la susceptibilité magnétique avec la température. Dans le cas du ferromagnétisme et ferrimagnétisme, la courbe représentée en dessous d'une température de transition (température de CURIE) correspond à celle de l'aimantation σ_s . D'après CULLITY et GRAHAM^[21, p. 194].

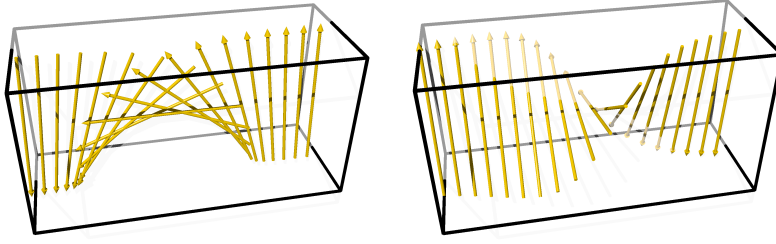


FIG. 1.4: Représentation schématisée des moments magnétiques pour une paroi de NÉEL (à gauche) et une paroi de BLOCH (à droite).

tous les domaines sont orientés dans la direction du champ. La mesure de l'aimantation en fonction du champ (voir figure 1.2(c)), appelée courbe de première aimantation, dépend des propriétés de structure du matériau, qui imposent le mode de renversement des différents domaines. Par exemple, certains domaines peuvent se renverser de manière cohérente, tandis que d'autres se formeront par déplacement de parois. En particulier, la valeur du champ de saturation pour laquelle l'aimantation sature est un paramètre caractéristique du matériau. En revanche, la valeur de l'aimantation à saturation M_s ne dépend pas des propriétés de structure, son amplitude étant portée par les atomes eux-mêmes.

L'ordre ferromagnétique possède une température de transition, à partir de laquelle l'énergie thermique est supérieure au couplage d'échange entre moments magnétiques adjacents. Cette température est appelée *température de CURIE*, et sera notée T_C . Au-dessus de cette température, l'aimantation à champ nul disparaît et le matériau devient paramagnétique, comme illustré figure 1.3. En dessous de T_C , l'aimantation à saturation est perturbée par l'agitation thermique, et décroît avec l'augmentation de T . L'évolution de $M_s(T)$ ne possède pas d'expression analytique. À basse température ($T \ll T_C$), elle peut être approximée au premier ordre par loi de BLOCH^[20, p. 164]

$$M_s \approx M_s^0 \left(1 - BT^{3/2} \right), \quad (1.6)$$

où B représente ici la constante de BLOCH. Cette relation n'est valable que pour des matériaux massifs. En effet, la réduction de la dimensionnalité du système affecte l'exposant. Une monocouche magnétique pourrait ainsi présenter un décroissement linéaire avec la température.^[25, p. 718]

[25] K. WANDEL. *Surface and Interface Science : Volume 2 - Properties of Elemental Surfaces*. Sous la dir. de K. WANDEL. 2013. DOI : 10.1002/9783527680542.

Antiferromagnétisme

Lorsque $A_{\text{éch}} < 0$, les moments s'arrangent selon un ordre antiparallèle. Les moments magnétiques se divisent en deux sous-réseaux d'aimantation égales et opposées. L'agencement des spins de ces sous-réseaux dépend du matériau considéré. Les différents agencements possibles peuvent être classés en catégories, résumées figure 1.5.

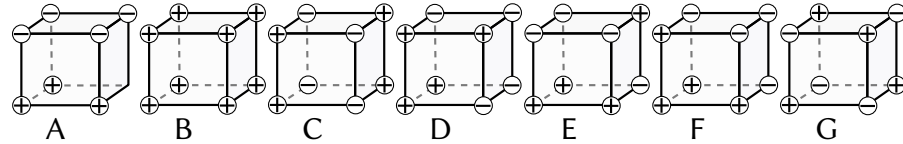


FIG. 1.5: Différents types d'agencement des moments magnétiques dans une maille élémentaire. L'axe vertical sert de référence pour le signe de l'orientation des moments (+, vers le haut ; -, vers le bas). La structure type B correspond à l'arrangement ferromagnétique standard. La structure type A est antiferromagnétique et possède des plans ferromagnétiques, avec un couplage antiferromagnétique entre eux, tandis que la structure type G est antiferromagnétique dans les trois directions. La structure type C est antiferromagnétique dans deux directions, avec un plan ferromagnétique. D'après DAGOTTO^[26, p. 11], adapté de WOLLAN et KOEHLER^[27].

Ces dispositions ne tiennent cependant compte que de deux orientations possibles des spins, selon la direction verticale. Il est cependant possible que ces moments ne s'ordonnent pas selon une unique direction, et soient plus ou moins inclinés. Certains matériaux présentent ainsi des spins dits « cantés ». Dans le cas d'une disposition antiferromagnétique, ce déséquilibre entre deux moments consécutifs entraîne un moment résultant non nul.

De nombreuses possibilités existent. Un exemple intéressant est celui des matériaux multiferroïques de type II, qui possèdent pour la plupart un ordre antiferromagnétique canté dont le moment magnétique résultant forme une spirale selon un des axes du réseau. Cette spirale est nommée *cycloïde magnétique* (détaillée section 2.1.1).

De la même manière que pour l'ordre ferromagnétique, une transition de phase se produit à haute température, conduisant à un comportement paramagnétique des moments AF. La température de transition AF-paramagnétique est appelée température de NÉEL (notée T_N). L'évolution de la susceptibilité autour de cette température est visible figure 1.3.

[26] E. DAGOTTO. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. T. 136. 2003. DOI : 10.1007/978-3-662-05244-0.

[27] E. O. WOLLAN et W. C. KOEHLER. *Phys. Rev.*, **100**, p. 545–563, 1955.

Ferrimagnétisme

L'ordre ferrimagnétique existe dans les matériaux possédant des atomes de moments magnétiques différents, et dont le couplage est négatif. La disposition résultante est antiparallèle, mais le matériau possède un moment magnétique rémanent non nul. Il se comporte donc quasiment comme un matériau ferromagnétique.

1.1.5 Anisotropies

Un matériau possède une anisotropie magnétique lorsque ses propriétés magnétiques varient selon les directions de l'espace. Son énergie interne dépend alors de la direction de l'ordre magnétique par rapport à des directions spécifiques (axes d'anisotropie), et cela indépendamment de l'ordre magnétique considéré.

Différents types et sources d'anisotropie existent :

- anisotropie magnétocristalline ;
- anisotropie de forme ;
- anisotropie de contrainte ;
- anisotropie induite (déformation, recuit, irradiation) ;
- anisotropie d'échange ;
- anisotropie de surface.

Nous n'aborderons ici que l'anisotropie magnétocristalline et de forme. L'anisotropie d'échange sera abordée plus en détail section 1.3.

Magnétocristalline

Les moments magnétiques de la matière étant portés par les électrons, ceux-ci interagissent avec le champ électrique provenant du nuage électronique des atomes environnants. Ce champ électrique possède une configuration qui permet de diminuer l'énergie d'interaction des atomes composant la matière, et impose donc une certaine configuration du réseau. Comme dans la plupart des cas le réseau cristallin possède des directions cristallographiques de symétrie, les moments magnétiques vont tendre à s'aligner selon ces directions.

Plusieurs formes d'anisotropie sont possibles selon les symétries du réseau. Les anisotropies observées les plus courantes sont l'*anisotropie uniaxiale*, l'*anisotropie cubique* ou l'*anisotropie hexagonale*.

Dans le cas d'un moment magnétique contraint dans le plan (par exemple dans le cas d'une couche mince), l'énergie d'anisotropie uniaxiale s'exprime par

$$E_{ua} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta, \quad (1.7)$$

où K_0 et K_1 sont des constantes d'anisotropie, et θ est la direction du moment par rapport à l'axe d'anisotropie.

Dans le cas d'une anisotropie cubique dans le plan, seuls deux axes privilégiés sont possibles. L'anisotropie est alors dénommée *biaxiale* et son énergie s'exprime par

$$E_{ba} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta, \quad (1.8)$$

pouvant également s'écrire

$$E_{ba} = K_0 + \frac{K_1}{K} \sin^2 2\theta. \quad (1.9)$$

Les constantes d'anisotropie magnétocristalline sont généralement exprimées en énergie par unité de volume (J/m³ ou erg/cm³). Elles peuvent aller de quelques dizaines de J/m³ dans les matériaux très doux à 10⁷–10⁸ J/m³ dans certains alliages de terres rares en passant par 10³ à 10⁴ J/m³ pour les métaux 3d de symétrie cubique (nickel, fer).

Anisotropie de forme

Comme présenté dans la section 1.1.3, l'énergie dipolaire tend à réduire la création de pôles magnétiques. Selon la forme géométrique du matériau, le champ dipolaire impose une direction aux moments magnétiques.

Cette anisotropie se retrouve généralement pour des matériaux possédant une aimantation non nulle. Dans le cas d'une couche mince magnétique, il est énergétiquement favorable d'écarter le plus possible les charges magnétiques, en les plaçant aux extrémités de la couche. L'aimantation trouve donc son équilibre dans le plan. L'expression de l'énergie d'anisotropie d'une couche mince possède alors un terme en $K \cos^2 \phi$, où ϕ représente l'angle entre la direction du moment magnétique et l'axe perpendiculaire à la couche, et K est une constante d'anisotropie.

Anisotropie induite par recuit

L'anisotropie peut également être induite, par exemple par un traitement du matériau, comme un recuit thermique sous champ. Les constantes d'anisotropie sont en général de plus faible valeur.

L'anisotropie induite par recuit thermique sous champ est souvent utilisée pour l'étude des matériaux. Le procédé consiste à chauffer le matériau au-dessus de sa température d'ordre magnétique, et de le refroidir sous l'application d'un champ magnétique. La direction du champ va alors induire un axe d'anisotropie, selon lequel les moments vont préférentiellement s'aligner, indépendamment des directions du réseau cristallin. Une explication physique de l'anisotropie induite par recuit a été proposée par CHIKAZUMI^[28], en considérant la création d'un ordre directionnel au

[28] S. CHIKAZUMI. *Journal of the Physical Society of Japan*, 5, p. 333–, 1950.

sein du matériau (voir CULLITY et GRAHAM^[21, p. 339] pour plus de détails). Cet ordre peut exister même en l'absence d'ordre cristallin, dans le cas d'un composé amorphe par exemple.

Lors de la formation d'un matériau, il est également possible d'induire une anisotropie en réalisant le matériau sous l'application d'un champ. L'anisotropie induite est alors en général de type uniaxiale.

Effet de la température

Les propriétés magnétiques étant liées à la température, celle-ci va avoir un effet non négligeable sur l'énergie d'anisotropie. Les valeurs d'anisotropie vont ainsi décroître avec l'augmentation de température, et souvent de manière plus rapide que la variation de l'aimantation.

Dans les substances magnétiques isolantes, ces constantes varient généralement à basse température comme $\{M_s(T)\}^{n(n+1)/2}$, avec n l'ordre de la constante d'anisotropie considérée.^[22, p. 102]

Dans le cas des métaux, il est difficile de déduire une formule générale, car l'anisotropie dépend plus finement des structures de bandes. C'est le cas par exemple du Ni, dont l'anisotropie ne peut être définie simplement à basse température.^[29]

STILES et McMICHAEL^[30] supposent, dans le cas d'un matériau AF, que la constante d'anisotropie varie selon

$$K_{AF}(T) = K_{AF}(0) \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^n, \quad (1.10)$$

avec $n = 1$. Cette dépendance est reprise dans différents articles, comme celui de VALLEJO-FERNANDEZ et al.^[31].

1.2 Matériaux ferromagnétiques

Les propriétés physiques des matériaux dépendent généralement de la taille du système étudié. Cet effet de taille existe également pour les propriétés magnétiques. En effet, selon les dimensions et la forme de la structure magnétique, les anisotropies présentes peuvent varier. Le comportement magnétique peut alors différer fortement du matériau massif.

L'étude du renversement de l'aimantation — c'est-à-dire de l'anisotropie magnétique — est donc un aspect important pour caractériser les structures magnétiques. Différents appareillages expérimentaux permettent d'étudier les anisotropies,

[29] R. GERSDORF. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, p. 344–346, 1978.

[30] M. D. STILES et R. D. McMICHAEL. *Phys. Rev. B*, **60**, p. 12950–12956, 1999.

[31] G. VALLEJO-FERNANDEZ et al. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, p. 212503, 2007.

comme le magnétomètre à couple (*torque magnetometer*, TMM), le magnétomètre à échantillon vibrant (*vibrating sample magnetometer*, VSM), le magnétomètre à SQUID (*superconducting quantum interference device*) ou la résonance ferromagnétique (*ferromagnetic resonance*, FMR).

Différents modes de renversement sont présents selon la dimension du système. Dans le cas de particules magnétiques, ces modes de renversement sont représentés schématiquement figure 1.6. Ainsi, pour un diamètre suffisamment grand, des parois de domaines se forment. Le renversement d'aimantation se fait alors par nucléation et déplacement de ces parois. L'évolution de H_c diminue alors avec la taille du domaine.

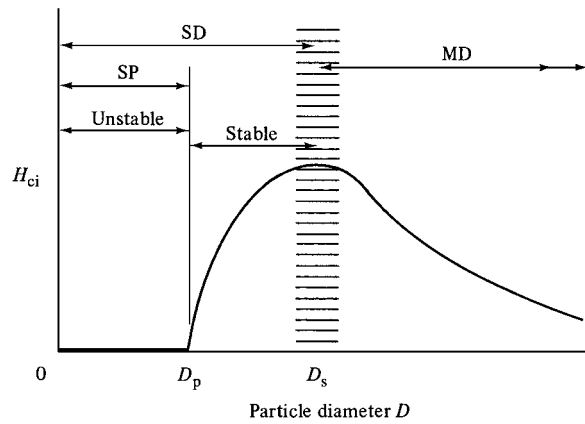


FIG. 1.6: Évolution schématique de la coercivité d'une particule en fonction de son diamètre. MD : multi-domaine ; SD : mono-domaine ; SP : superparamagnétique. D'après CULLITY et GRAHAM^[21, p. 361].

En dessous d'une taille critique, l'énergie démagnétisante n'est pas suffisante et l'aimantation au sein de la particule forme un monodomaine. Le renversement s'effectue alors par rotation cohérente des spins constituant le domaine magnétique. Il est à noter que les champs coercitifs mesurés expérimentalement sur des systèmes de particules étant inférieurs aux valeurs théoriques, d'autres modes de rotation ont été développés en considérant un renversement incohérent de l'aimantation. Nous ne nous intéresserons cependant pas ici à ces modèles, et nous concentrerons sur la rotation cohérente.

En diminuant encore la taille de la particule, l'énergie thermique s'approche de l'énergie d'anisotropie et perturbe la direction de l'aimantation. La coercivité de la particule diminue alors avec la diminution en taille. Passé un certain diamètre critique, l'énergie thermique devient supérieure à l'énergie d'anisotropie, et l'aimantation moyenne de la particule devient nulle. Cet état est appelé *superparamagnétique*, et sera décrit plus en détail section 1.2.2.

1.2.1 Modèle de Stoner-Wohlfarth

STONER et WOHLFARTH^[32] (SW) se sont intéressés au comportement de systèmes avec rotation cohérente de l'aimantation, en particulier pour des ensembles de particules à forte anisotropie. Pour cela, ils ont considéré une particule monodomaine, de forme ellipsoïdale et possédant une aimantation uniforme de valeur constante M_F , soumise à un champ magnétique $\vec{H}$. L'énergie d'échange au sein du matériau est donc considérée comme prédominante par rapport aux autres énergies.

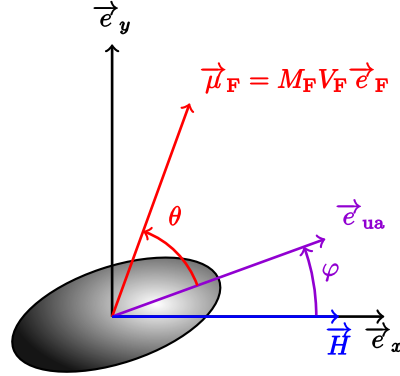


FIG. 1.7: Représentation des différents angles et directions associés au modèle de SW. Adapté de STONER et WOHLFARTH^[32, p. 606].

La direction de l'aimantation va dépendre de la direction et valeur de $\vec{H}$. Il est à noter qu'il peut exister plusieurs directions d'équilibre de l'aimantation pour un $\vec{H}$ donné. Il est donc nécessaire de considérer l'évolution continue du champ, c'est-à-dire prendre en compte l'histoire magnétique de la particule.

Pour une particule de forme ellipsoïdale, il est possible de montrer que l'équilibre de l'aimantation se trouve dans le plan formé par les directions du champ et de l'axe d'anisotropie de la particule. Cet axe d'anisotropie correspond ici à une anisotropie de forme, mais cette considération peut être généralisée à toutes formes d'anisotropie. Les angles utilisés sont indiqués schématiquement figure 1.7, où φ représente la direction de l'axe d'anisotropie avec la direction positive de $\vec{H}$, et θ l'angle entre M_F et l'axe d'anisotropie.

L'énergie volumique de la particule E dépend de deux termes, l'énergie du champ démagnétisant E_d ainsi que l'énergie ZEEMAN E_H , soit

$$E = E_H + E_d. \quad (1.11)$$

[32] E. C. STONER et E. P. WOHLFARTH. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **240**, p. 599–642, 1948.

Il est possible de montrer que pour un ellipsoïde uniformément aimanté, le champ démagnétisant s'écrit

$$\vec{H}_d = -\vec{\bar{N}} \cdot \vec{M}_F, \quad (1.12)$$

où $\vec{\bar{N}}$ représente le tenseur des coefficients de champ démagnétisant. La matrice représentative de ce tenseur dans le référentiel des axes de l'ellipsoïde est diagonale, et vérifie

$$N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 1. \quad (1.13)$$

De plus, l'ellipsoïde ayant une symétrie de révolution (par ex. autour de l'axe z), les coefficients sont tels que

$$N_{xx} = N_{yy} = N_{\perp} = (1 - N_{\parallel})/2. \quad (1.14)$$

L'énergie E_d due au champ démagnétisant peut alors s'écrire

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \vec{H}_d \cdot \vec{M}_F \quad (1.15)$$

$$= \frac{1}{2}\mu_0 \vec{\bar{N}} \vec{M}_F^2 \quad (1.16)$$

$$= \frac{1}{2}\mu_0 M_F^2 (N_{\parallel} \cos^2 \theta + N_{\perp} \sin^2 \theta) \quad (1.17)$$

$$= \frac{1}{2}\mu_0 M_F^2 \left[\frac{N_{\perp} + N_{\parallel}}{2} - \frac{N_{\perp} - N_{\parallel}}{2} \cos(2\theta) \right]. \quad (1.18)$$

$$(1.19)$$

L'énergie ZEEMAN a pour expression

$$E_d = -\mu_0 H M_F \cos(\theta + \varphi) \quad (1.20)$$

L'énergie E' pour la partie variable de E est alors

$$E' = -\frac{1}{4}\mu_0 M_F^2 (N_{\perp} - N_{\parallel}) \cos 2\theta - \mu_0 H M_F \cos(\theta + \varphi). \quad (1.21)$$

Pour simplifier l'expression, il est possible de la réduire par le facteur $\mu_0 M_F^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})$, soit

$$\eta = -\frac{1}{4} \cos 2\theta - h \cos(\theta + \varphi) \quad (1.22)$$

avec $h = H/[M_F^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})]$. La figure 1.8 représente ainsi l'évolution de l'énergie pour différentes valeurs de champ.

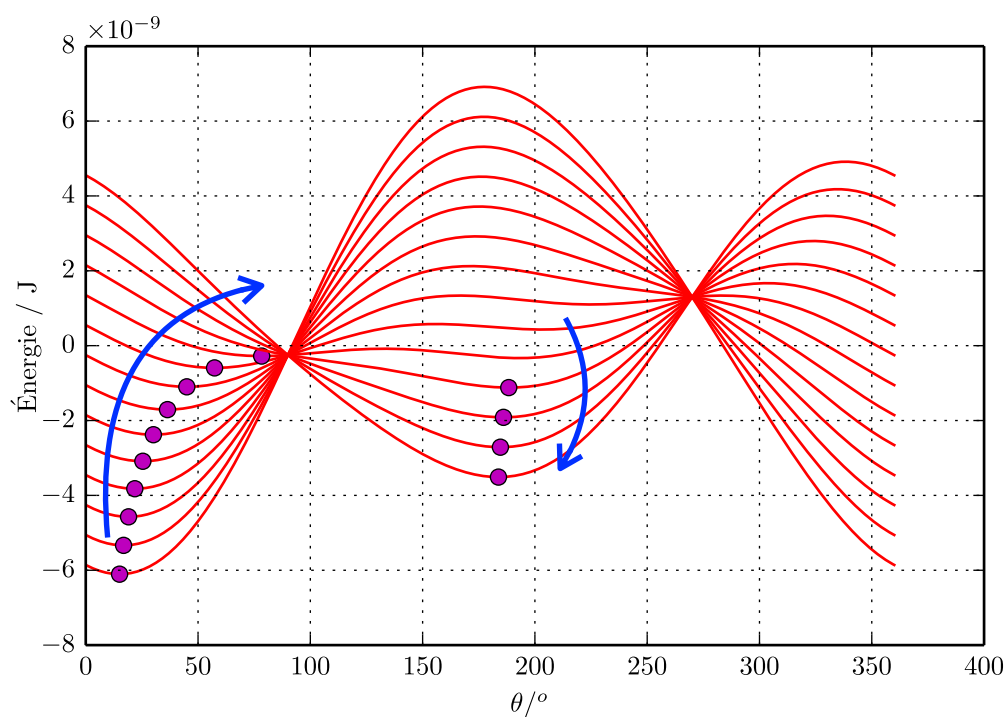


FIG. 1.8: Évolution de l'énergie du moment magnétique d'une particule soumise à un champ magnétique en fonction de la direction de l'aimantation, et pour des valeurs de champ décroissantes. Les cercles violets représentent l'équilibre de l'aimantation.

Pour déterminer la position d'équilibre de l'aimantation, il est nécessaire de calculer les dérivées premières et secondes de η , en considérant les paramètres h et φ constants. Les conditions d'équilibre sont ainsi

$$\frac{\partial \eta}{\partial \theta} = \frac{1}{2} \sin 2\theta + h \sin(\theta + \varphi) = 0, \quad (1.23)$$

et

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \theta^2} = \cos 2\theta + h \cos(\theta + \varphi) > 0, \quad (1.24)$$

La résolution de ces équations permet ainsi d'obtenir l'évolution de la direction de l'aimantation en fonction de l'amplitude et de la direction du champ, comme représenté figure 1.8 (ronds violets). Afin de pouvoir comparer cette évolution avec les mesures de renversement, l'aimantation est généralement projetée suivant la direction du champ (et éventuellement perpendiculairement à cette direction). L'aimantation projetée selon la direction du champ est appelée aimantation longitudinale (ou transverse dans le cas perpendiculaire). Les évolutions selon le modèle de SW de l'aimantation longitudinale pour différentes directions du champ sont représentées figure 1.9.

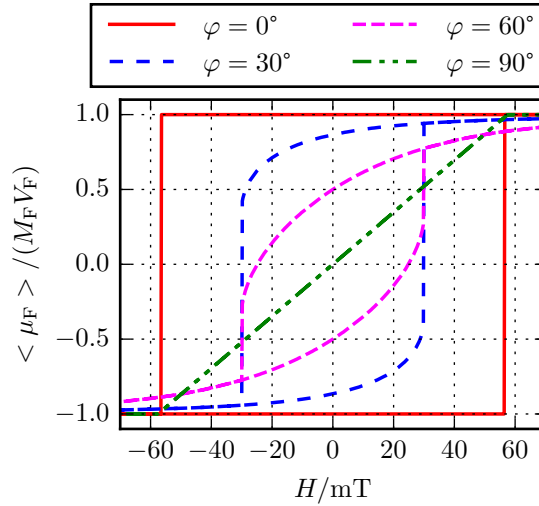


FIG. 1.9: Projection du moment magnétique réduit selon la direction du champ, pour différentes orientations φ de la particule dans le cadre du modèle de STONER et WOHLFARTH.

Limites du modèle Même si le renversement est cohérent dans un système donné, il sera toujours accompagné de processus incluant le mouvement de parois de

domaines. De la même manière, pour un système où le déplacement de parois joue un rôle majeur, le renversement cohérent peut contribuer de manière significative au comportement magnétique.

Le modèle de SW étant un modèle à 0 K, les effets thermiques ne pourront pas être simulés, ce qui peut présenter une forte limitation selon les systèmes considérés.

1.2.2 Renversement en température

Comme présenté précédemment, les mécanismes du renversement de l'aimantation d'un matériau magnétique dépendent de sa structure et même de sa forme géométrique, par l'intermédiaire du blocage de parois de domaines et d'anisotropies magnétiques. La température influe sur la stabilité de l'équilibre magnétique, en abaissant les barrières énergétiques présentes dans le matériau. Ce phénomène est appelé « activation thermique ».

Deux « échelles » peuvent être distinguées. La première est liée à l'apport énergétique uniforme sur le volume, qui entraîne une modification des propriétés intrinsèques de la substance, comme l'aimantation, le couplage d'échange $A_{\text{éch}}$, l'anisotropie magnétocristalline, etc. Cette modification est en général réversible. La deuxième échelle provient de l'aspect aléatoire de l'agitation thermique, qui provoque des fluctuations non uniformes au sein de la matière. Ces fluctuations permettent ainsi le franchissement de barrières énergétiques locales, conduisant le système d'un état d'énergie métastable à un autre de moindre énergie. Ce phénomène est irréversible, et est à la base du traînage magnétique. L'état initial d'une configuration magnétique ne peut être retrouvée que par l'application d'un traitement thermique spécifique sous champ. Le traînage sera décrit plus en détails au chapitre 5.

La température constitue donc un outil indispensable afin de sonder les différentes barrières énergétiques et anisotropies existantes au sein d'un système. Il est à noter qu'elle peut également entraîner des phénomènes de diffusion d'atomes, notamment en présence d'une interface. Cette diffusion étant totalement irréversible, elle ne sera pas considérée ici.

Superparamagnétisme / Équilibre thermique

Considérons une assemblée de nanoparticules ferromagnétiques et isotropes, soumise à un champ magnétique H , et placée à une température T . Du fait de leur taille, nous pouvons sans problème supposer qu'elles sont monodomaines (aimantation uniforme quel que soit le champ appliqué). À l'équilibre thermique, seule l'énergie ZEEMAN agit sur le moment magnétique, qui est également animé d'un mouvement brownien. L'énergie ZEEMAN de la particule s'exprime alors selon l'équation (1.20).

Du fait de la température, la valeur de θ pour chaque particule n'est pas constante. La probabilité pour le moment magnétique d'être orienté selon la direction θ est régie par la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN, et est proportionnelle au facteur $\exp\left(-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right)$, avec k_B la constante de BOLTZMANN. L'aimantation moyenne dans la direction du champ se calcule alors par la somme de tous les moments projetés selon la même direction.

Lorsque le champ appliqué s'annule, aucune direction n'est privilégiée et chaque moment peut prendre une direction aléatoire. L'aimantation moyenne est alors nulle.

Lorsqu'une anisotropie est présente, comme cela est généralement le cas, une barrière énergétique existe.

Lors de la suppression du champ, le système met un certain temps à relaxer, et l'aimantation varie selon

$$M = M_s e^{-t/\tau}$$

avec

$$1/\tau = f_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (1.25)$$

La fréquence f_0 est appelée fréquence d'essai, et est de l'ordre de 10^9 Hz à 10^{10} Hz.

Il est alors nécessaire d'introduire un temps τ_{mes} , caractéristique du temps de mesure. Il est courant de prendre pour τ_{mes} une valeur de l'ordre de 10 s à 100 s, ce qui correspond à une barrière énergétique d'environ $25k_B T$. Au bout d'un temps infini, l'aimantation moyenne sera nulle.

Dans le cas de nanoparticules ferromagnétiques, à partir d'une certaine température, le champ coercitif devient nul. Cette température correspond à une température de transition d'un état ferromagnétique à un état superparamagnétique, notée T_{SP} . Cette température est également appelée « température de blocage ».

Modèles

La compréhension du comportement magnétique en température se base également sur l'élaboration de modèles numériques, afin d'effectuer des études comparatives. Le modèle de SW ne prenant pas en considération la température, d'autres modèles ont été proposés afin d'intégrer l'agitation thermique. Le tableau 1.1 référence ainsi quelques modèles de renversement d'aimantation en température (à l'exception du modèle de SW, à température nulle).

Ces modèles peuvent être classés en différentes catégories, selon la méthode de calcul utilisée (simulation standard, calculs de MONTE-CARLO, équation stochastique de LANDAU-LIFSHITZ-GILBERT, etc.), l'interaction entre particules (aucune, entre proches voisins, à longue distance), ou le nombre possible d'états d'équilibres.

TAB. 1.1: Tableau non exhaustif des différents modèles de renversement d'aimantation dans les systèmes ferromagnétiques.

MODÈLE	CARACTÉRISTIQUES	RÉSULTAT
0K		
STONER et WOHLFARTH ^[32]	modèle fondateur	calculs à 0 K uniquement, cycles et comportement angulaire
NPs sans interaction		
GARCÍA-OTERO et al. ^[33]	basé sur SW un seul état d'équilibre possible	évolution en T de H_c , renversement abrupte, absence de comportement superparamagnétique
FRANCO et CONDE ^[34]	NPs 3D, intégration sur plusieurs états d'énergie, un seul puits d'équilibre	comportement F et superparamagnétique
CARREY et al. ^[35]	NPs en température, simulation de MC, plusieurs états d'équilibre possibles	
NPs avec interaction		
CHANTRELL et al. ^[36]	nanoparticules superparamagnétiques en interaction	

GARCÍA-OTERO et al.^[33,37] présentent un modèle de renversement d'aimantation pour une particule unique, ou un ensemble de particules uniformément distribuées en taille et sans interaction. Les calculs sont basés sur le modèle de SW, ainsi que sur le modèle de NÉEL-BROWN concernant le calcul de l'activation thermique.

Chaque particule est considérée comme monodomaine, d'anisotropie uniaxiale. La direction d'aimantation est alors astreinte à se déplacer dans le plan. Suivant le modèle de SW, seuls deux puits d'équilibre sont possibles. Le principe de calcul considère alors que le moment magnétique se trouve uniquement dans un seul des deux puits, à son niveau d'énergie le plus bas. La barrière énergétique séparant les deux puits peut être calculée analytiquement. Si la direction du moment magnétique se trouve dans le puits de plus haute énergie (donc dans un état métastable), la transition vers le deuxième puits énergétiquement favorable dépend alors d'un phénomène

[33] J. GARCÍA-OTERO et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **189**, p. 377–383, 1998.

[34] V. FRANCO et A. CONDE. *J. Magn. Magn. Mater.*, **278**, p. 28–38, 2004.

[35] J. CARREY et al. *J. Appl. Phys.*, **109**, p. 083921, 2011.

[36] R. W. CHANTRELL et al. *Phys. Rev. B*, **63**, p. 024410, 2000.

[37] J. GARCÍA-OTERO et al. *J. Appl. Phys.*, **85**, p. 2287, 1999.

de relaxation, modélisable par une équation de Néel-Brown. Le calcul de la direction du moment magnétique n'étant pas statistique, la transition s'effectue au bout d'un temps déterminé et constant. Le critère de transition peut alors se résumer à l'expression $\Delta E > 25k_B T$, à partir duquel la transition s'effectue de manière irréversible.

L'évolution du champ coercitif est donnée par

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\sqrt{\frac{25k_B T}{KV}} \right) \right]. \quad (1.26)$$

Cette équation permet notamment d'obtenir la température de blocage $T_{SP} = \frac{KV}{25k_B}$, c'est-à-dire la température pour laquelle le champ coercitif s'annule. Angulairement, l'expression de $H_c(T)$ est plus complexe. La figure 1.10 montre le comportement de H_c d'une particule en fonction de l'orientation de son axe d'anisotropie selon la direction du champ, à différentes températures. Ce résultat montre, en plus de la décroissance de H_c avec T , l'évolution du comportement de H_c pour des angles proches de l'axe de difficile aimantation, où H_c augmente relativement à l'axe facile. Cette évolution est attribuée au champ critique du renversement H_k , qui correspond à la valeur du champ à partir de laquelle le renversement est irréversible.

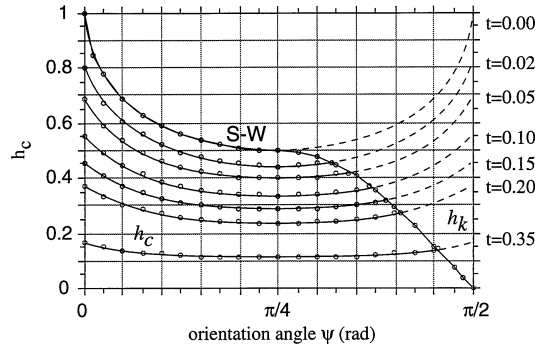


FIG. 1.10: Variation angulaire du champ coercitif réduit $h_c = H_c(\psi)/H_c(\psi = 0)$ (lignes continues) et du champ critique réduit (lignes pointillées), pour différentes températures réduites. La ligne épaisse correspond à l'évolution de h_c dans le cas du modèle de SW. D'après GARCÍA-OTERO et al.^[33].

Du fait de l'approximation à une direction de l'aimantation, les cycles d'hystérésis obtenus présentent une transition discontinue, notamment lorsque le champ est aligné avec l'axe d'anisotropie. Dans ce dernier cas, les cycles obtenus sont carrés en dessous de la température de blocage, et au-dessus (état superparamagnétique), la susceptibilité reste infinie. De ce fait, les auteurs comparent le comportement d'une

assemblée de particules avec des directions d'axe d'anisotropie aléatoirement distribuées. Les cycles simulés sont présentés figure 1.11, en fonction de la température réduite.

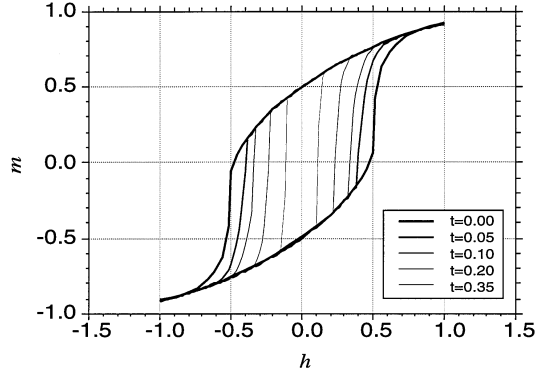


FIG. 1.11: Cycles d'hystérésis en fonction de la température réduite t pour une assemblée de nanoparticules dont les axes d'anisotropie sont orientés aléatoirement. La température réduite correspond à $t = 25k_B T / (KV)$. D'après GARCÍA-OTERO et al.^[33].

Bien que ce critère de $25k_B T$ peut sembler abrupt, il reste néanmoins statistiquement valable, comme critère moyen de transition d'un puits à l'autre. La plus forte approximation provient plutôt de l'absence du caractère aléatoire de la température. Ainsi, seule une unique position du moment magnétique est considérée (absence de fluctuations thermiques autour d'un équilibre métastable), ainsi que de l'absence de variations statistiques (le moment magnétique ne peut être que dans un unique puits à la fois).

FRANCO et CONDE^[34] effectuent le même type de calcul, avec un moment magnétique non astreint dans le plan, c'est-à-dire que les trois directions de l'espace sont considérées. Le critère de transition d'un puits à l'autre est également le même que celui de GARCÍA-OTERO et al. La principale différence provient de la prise en compte des fluctuations d'orientation du moment magnétique autour de sa position d'équilibre. Ainsi, tout les états du puits d'équilibre où se trouve le moment magnétique et dont l'écart en énergie par rapport au minimum local est inférieur à $25k_B T$, sont considérés comme accessibles. La direction moyenne du moment magnétique correspond alors à l'intégrale de la probabilité de présence sur l'ensemble des états accessibles. Aucun calcul statistique ne prend cependant en compte une transition progressive d'un puits à un autre. Ce modèle sera repris et modélisé au chapitre 3.

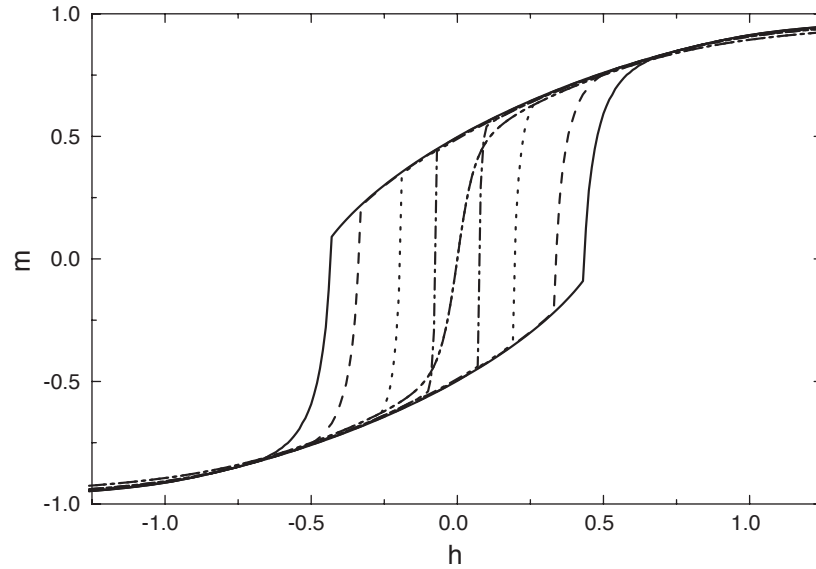


FIG. 1.12: Dépendances des cycles de renversement dans le modèle de FRANCO et CONDE, pour des températures réduite $t = \{0, 0.25; 0, 1; 0, 24; 0.4; 1\}$. D'après FRANCO et CONDE^[34].

En dessous de la température de blocage, les cycles obtenus et visibles figure 1.12 sont affectés par l'agitation thermique, avec une décroissance de l'aimantation rémanente avec T . Le saut de la direction du moment magnétique est cependant toujours discontinu, comme aucune transition progressive n'est considérée. Ainsi, les simulations pour des nanoparticules dispersées montrent des résultats similaires à ceux de GARCÍA-OTERO et al. pour les cycles d'hystérésis. Au-dessus de la température de transition, le renversement est différent, avec un comportement parfaitement superparamagnétique.

CARREY et al.^[35] présentent une approche différente, sur le même principe que GARCÍA-OTERO et al. L'analyse des positions d'équilibre du moment magnétique est réalisée de manière analytique. Ainsi, au lieu de considérer les fluctuations de direction du moment magnétique comme FRANCO et CONDE, CARREY et al. considèrent une vitesse de transition d'un puits à un autre. Il s'agit ici d'une approximation d'équilibre multiple.

Cette approche possède l'avantage d'éviter la présence d'une transition brutale d'un puits à un autre. Il est cependant à démontrer, sauf cas particuliers, que cette transition s'effectue sur une variation importante du champ, et que l'approximation d'un unique état d'équilibre n'est pas correcte.

1.3 Matériaux couplés par échange

Le couplage d'échange (*exchange bias*) est une propriété magnétique de systèmes où un matériau ferromagnétique est placé au contact direct d'un matériau antiferromagnétique. Le couplage d'échange est aujourd'hui utilisé au sein des têtes de lecture des disques durs rotatifs actuels, formant la base de la magnétorésistance géante.^[38] Cette invention, révélée par A. FERT and P. GRÜNBERG, a d'ailleurs fait l'objet d'un prix nobel en 2007.

Aujourd'hui, bien que le couplage d'échange soit connu depuis de nombreuses années, beaucoup de ses aspects fondamentaux restent encore incompris, notamment à l'échelle microscopique. En effet, les propriétés d'échange sont fortement corrélées à la structure des spins à l'interface F-AF, mais également à celle de l'AF à plus ou moins grande distance de cette interface. Or il est expérimentalement difficile de sonder les matériaux à cette échelle.

Nous aborderons donc dans un premier temps la découverte et les différentes propriétés du couplage d'échange. Puis nous détaillerons les différents modèles proposés pour expliquer ces propriétés. Enfin, nous présenterons quelques applications du couplage.

1.3.1 Découverte du couplage d'échange

En 1956, MEIKLEJOHN et BEAN (MB) relèvent lors d'une étude sur des nanoparticules de cobalt (Co) partiellement oxydées en surface, un déplacement en champ du cycle d'hystérésis (figure 1.13, cycle (1)).^[13,39,40] Les particules, d'une taille d'environ 20 nm, ont préalablement été refroidies à la température de l'azote liquide (77 K) sous un champ magnétique. À cette température, le Co est un matériau ferromagnétique, tandis que l'oxyde de cobalt (CoO) entourant partiellement la particule est de type antiferromagnétique ($T_N = 291$ K). Ce déplacement ne disparaît pas, même lorsqu'un champ de 7 T est appliqué. Lorsque le système est refroidi en l'absence de champ magnétique extérieur, le cycle d'hystérésis est symétrique, et aucun décalage de cycle n'est observé (figure 1.13, cycle (2)).

Ils concluent ainsi à un effet d'interaction magnétique à l'interface entre le cœur F de la particule et sa coquille AF, et appellent ce nouveau phénomène « couplage d'échange ».

Une étude en température est également réalisée, montrant la corrélation entre la température de Néel du CoO et l'apparition du champ d'échange. Ce phénomène a depuis été observé pour de nombreux systèmes composés d'un couple F-AF, que

[38] R. COEHOORN. *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance*, 37, p. 65–127, 2000.

[39] W. H. MEIKLEJOHN et C. P. BEAN. *Phys. Rev.*, 105, p. 904–913, 1957.

[40] W. H. MEIKLEJOHN. *J. Appl. Phys.*, 33, p. 1328, 1962.

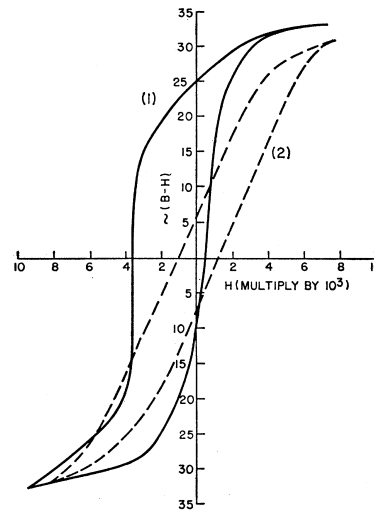


FIG. 1.13: Cycles d'hystérésis à 77 K pour des nanoparticules de Co oxydées en surface, montrant l'existence d'un couplage à l'interface. En ligne pointillée, cycle après refroidissement en l'absence de champ. En ligne continue, cycle après refroidissement sous champ. D'après MEIKLEJOHN et BEAN^[13].

ce soit pour des systèmes composés de particules isolées ou en clusters, ou de films F–AF monocristallins ou polycristallins. Dans tous les cas, le couplage d'échange se produit lorsque le système est déposé en présence d'un champ, ou bien lorsqu'il est refroidi sous champ à travers les températures T_C et T_N .

Également, ce couplage étant reconnu comme un effet d'interface, il a été ensuite étudié sous la forme de couches minces, forme généralement utilisée dans les applications industrielles et permettant un meilleur contrôle des surfaces et des épaisseurs.

1.3.2 Phénoménologie

Le déplacement de cycle d'hystérésis peut se décrire intuitivement par l'interaction entre les spins F et AF de l'interface.^[41]

Soit un système F–AF à une température T telle que $T_N < T < T_C$. À cette température, les couches F et AF présentent respectivement un ordre ferromagnétique et paramagnétique, comme représenté figure 1.14(i). Lorsque le système est refroidi à travers T_N en présence d'un champ magnétique, l'interaction d'échange à l'interface entre les spins F et AF voisins impose leur alignement afin de diminuer l'énergie magnétique de l'ensemble. Le couplage peut être supposé ferromagnétique (comme

[41] J. NOGUÉS et I. K. SCHULLER. *J. Magn. Mater.*, **192**, p. 203–232, 1999.

sur la figure 1.14(ii)), ou bien antiferromagnétique. Le reste des spins AF respectent l'ordre antiferromagnétique, créant un domaine AF d'aimantation nulle.

Au cours d'un cycle magnétique, lorsque le champ appliqué s'inverse progressivement, la couche F tend à se retourner du fait de l'interaction Zeeman. Cependant, l'anisotropie AF étant généralement élevée, et comme aucune interaction avec le champ H n'existe, les spins AF par le couplage à l'interface forcent la couche F à rester alignée. Il existe donc un couple microscopique s'exerçant des spins AF sur les spins F à l'interface, afin de garder l'alignement ferromagnétique (figure 1.14(iii)).

L'augmentation de l'amplitude de H accroît l'énergie ZEEMAN, qui devient alors égale à l'énergie stockée à l'interface par le couplage d'échange. S'ensuit alors un renversement des spins F (figure 1.14(iv)).

Lors du retour du champ vers des valeurs positives, les spins F se retournent plus rapidement du fait du couple exercé par les spins AF (figure 1.14(v)). En l'absence d'anisotropie des spins F, la valeur de champ pour laquelle le renversement s'effectue est la même pour les deux branches du .

Le couplage d'échange peut ainsi être interprété comme une anisotropie supplémentaire, favorisant une unique direction magnétique du domaine F orientée selon la direction du champ de refroidissement, d'où l'appellation « anisotropie unidirectionnelle ».

1.3.3 Propriétés du couplage F-AF

Le couplage d'échange a depuis été étudié et vérifié dans de nombreux systèmes, notamment sous forme de couches minces. Les résultats des différentes études montrent une forte variété des comportements et propriétés des systèmes couplés par échange. Cette disparité peut s'expliquer par la pluralité des matériaux et interfaces possibles, et rend ainsi l'étude de ces systèmes difficile.

Différentes propriétés sont cependant caractéristiques de tous les systèmes. Nous présenterons ici les plus importantes.

Direction du champ d'échange

Les structures couplées par échange peuvent se différencier selon l'ordre dans lequel est déposée la couche AF. Lorsque cette dernière est déposée sur une couche aimantée, la direction du champ d'échange peut être définie lors de la croissance par l'application d'un champ magnétique. Ce champ doit être suffisant pour saturer l'aimantation de la couche F. Le champ d'échange créé est alors le résultat de la formation d'une structure des spins AF alignés selon la direction de la couche F sous-jacente. Il est également possible d'obtenir un champ d'échange en déposant en premier la couche AF sur un substrat non magnétique, et par dessus la couche F. Cependant, le

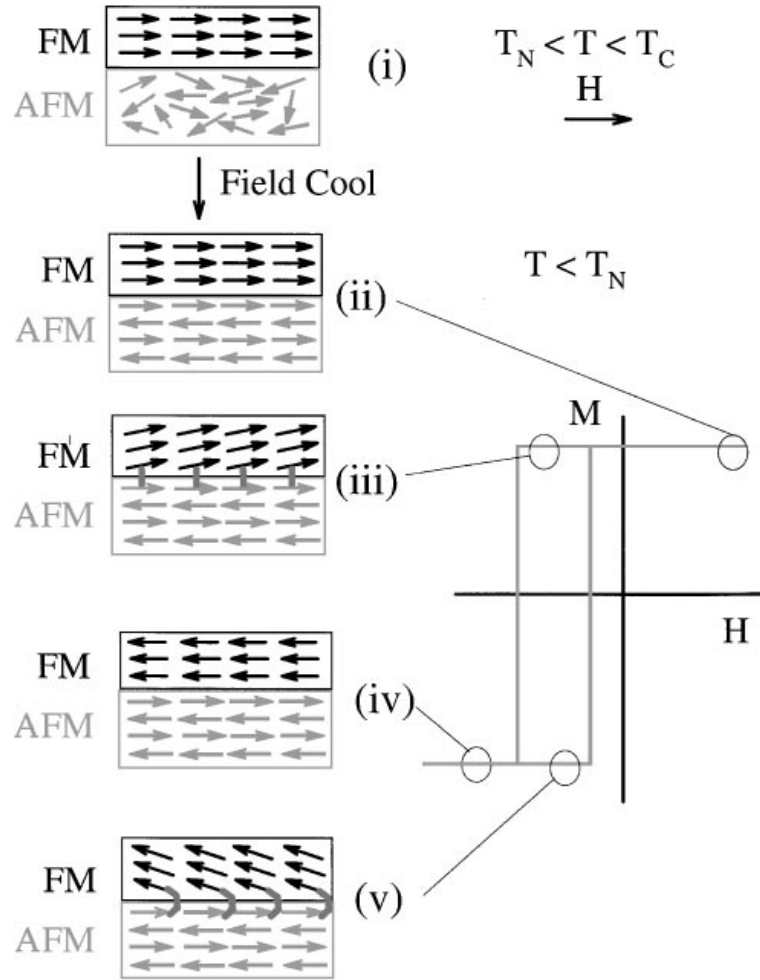


FIG. 1.14: Description phénoménologique du couplage d'échange. (i) État des spins pour $T_N < T < T_C$, avec alignement des spins F et état désordonné des spins AF. (ii) Après refroidissement du système en dessous de T_N , les spins AF s'alignent avec les spins F par couplage ferromagnétique. (iii) L'inversion du champ tend à retourner les spins, qui restent cependant alignés avec les spins AF du fait du couplage à l'interface. (iv) Lorsque l'interaction ZEEMAN est suffisante pour s'opposer aux anisotropies, les spins F se retournent. (v) Le couplage à l'interface contribue au retour des spins F selon la direction des spins AF à l'interface. D'après NOGUÉS et SCHULLER^[41].

champ d'échange obtenu est généralement plus faible. L'explication provient de la configuration des spins de l'AF, déjà définie avant le dépôt de la seconde couche, et qui conduit ainsi à un nombre moins important de spins couplés à l'interface F-AF.

Une deuxième méthode consiste à effectuer un refroidissement sous champ, à partir d'une température proche de la température de Néel T_N de l'AF. Le couplage d'échange est alors dans la plupart des cas orienté en direction du champ de refroidissement, et sa valeur dépendra entre autres de la température de « recuit magnétique », ainsi que de la vitesse de refroidissement. Cette méthode permet ainsi de modifier la direction du champ d'échange de toute structure F-AF, à condition qu'aucune interdiffusion à l'interface des couches n'ait lieu, ce qui modifierait irréversiblement la structure à l'interface.

Certaines couches nécessitent un recuit, afin de cristalliser le matériau AF dans la phase voulue. Cette cristallisation peut s'effectuer en présence ou précéder le dépôt de la couche F, toujours à la condition d'absence d'interdiffusion.

Il est à noter que dans certain cas, par exemple pour $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Py}$ ($T_N = 490 \text{ K}$),^[42] un champ d'échange non négligeable peut exister pour une croissance sous champ à température ambiante ($T < T_N$), et sans recuit magnétique.

Signe du champ d'échange

L'anisotropie présentée précédemment considère un champ d'échange négatif, que le couplage à l'interface soit ferromagnétique ou antiferromagnétique. Dans la littérature, la plupart des systèmes étudiés présentent des cycles d'hystérésis décalés dans la direction opposée au champ de refroidissement. Certaines études rapportent en effet des champ d'échange positifs, comme dans le cas de systèmes de type Co-CoO lorsque la température de mesure est proche de la température de blocage.^[43,44]

À basse température, un champ d'échange positif a été observé dans des bicouches Fe/FeF_2 ^[45] et Fe/MnF_2 .^[46] Les principales caractéristiques de ces deux derniers systèmes sont la faible anisotropie de l'antiferromagnétique, ainsi que le type de couplage à l'interface F-AF des couches. Il est ainsi proposé que pour des forts champs de refroidissement, l'interface de la couche AF s'aligne ferromagnétiquement avec le champ, et ainsi ferromagnétiquement avec la couche F. Cependant, comme l'orientation privilégiée entre les spins à l'interface des couches F et AF est un alignement antiparallèle (couplage antiferromagnétique), le champ d'échange devient positif. Les

[42] R. JUNGBLUT et al. *J. Appl. Phys.*, **75**, p. 6659, 1994.

[43] F. RADU et al. *Phys. Rev. B*, **67**, p. 134409, 2003.

[44] T. GREDIG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, p. 1270-1272, 2002.

[45] J. NOGUÉS et al. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, p. 4624-4627, 1996.

[46] C. LEIGHTON et al. *Phys. Rev. B*, **60**, p. 12837-12840, 1999.

mécanismes du champ d'échange ont également été abordés de manière théorique et expérimentale dans d'autres publications.^[47,48]

Dans le modèle original de MEIKLEJOHN et BEAN, l'interaction du champ de refroidissement avec les spins AF n'est pas prise en compte. En revanche, cette interaction peut être facilement introduite dans le modèle, en changeant le signe de J_{F-AF} , ou en introduisant une interaction du champ avec l'AF.^[49]

Interface et énergie de couplage

Le modèle phénoménologique proposé par MEIKLEJOHN et BEAN considère une interface plane, ce qui d'un point de vue expérimental est assez peu réaliste. En effet, l'interface F-AF d'un système peut se différencier sous de nombreux aspects.

Pour un système monocristallin, les principales différences sont la structure de spins en surface et la rugosité. La figure 1.15 représente la structure des spins de l'AF $Fe_{50}Mn_{50}$, pour différents plans. Nous remarquons ainsi que dans un système cubique simple, différentes configurations de spins peuvent exister à l'interface.

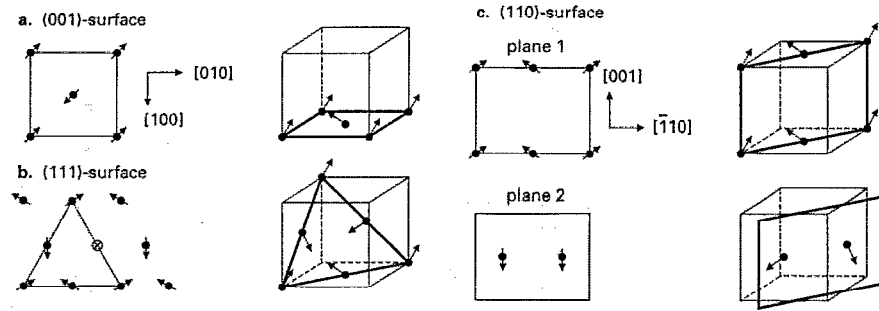


FIG. 1.15: Structure de spins de $Fe_{50}Mn_{50}$ pour différents plans cristallographiques. Les familles de plans (001) et (111) sont compensées, tandis que celles des plans (110) sont non-compensées. D'après JUNGLUT et al.^[42].

Dans le cas du modèle de MEIKLEJOHN et BEAN, aucune hypothèse n'est faite sur l'aspect de surface, qui est donc considérée comme lisse et non-compensée. Si l'on considère que le couplage à l'interface entre les spins F et AF correspond aux valeurs d'échange en volume (correspondant à la constante $A_{éch}$ des spins F ou bien AF), les valeurs d'échange observées sont supérieures de plusieurs ordres de grandeurs aux valeurs expérimentales. Par exemple, dans le cas de $Fe_{50}Mn_{50}$, STOECKLEIN et al.^[50]

[47] T. M. HONG. *Phys. Rev. B*, **58**, p. 97–100, 1998.

[48] T. L. KIRK et al. *Phys. Rev. B*, **65**, p. 224426, 2002.

[49] D. LEBEUGLE et al. *Phys. Rev. B*, **81**, p. 134411, 2010.

[50] W. STOECKLEIN et al. *Phys. Rev. B*, **38**, p. 6847–6854, 1988.

calcule l'interaction entre les spins des deux couches pour une interface parfaite, et trouve une valeur de $J_{F-AF} = 10 \text{ mJ/m}^2$. Les valeurs expérimentales fournissent cependant une valeur de $60 \mu\text{J/m}^2$, ce qui correspond à un facteur de plus de 160.

Ce facteur de deux ordres de grandeur entre les valeurs théoriques et expérimentales se retrouve dans la plupart des systèmes. D'autres modèles ont donc été proposés afin de réduire les valeurs théoriques d'interaction d'échange, en proposant une interface plus réaliste prenant en compte notamment la rugosité et la nature compensée ou non compensée de l'interface.

Dépendances géométriques

Épaisseur ferromagnétique Le couplage d'échange étant un phénomène interfacial, il est attendu que le champ d'échange décroît avec l'augmentation de l'épaisseur t_F de la couche F. De nombreux systèmes montrent ainsi une décroissance en $1/t_F$.^[51] Figure 1.16(a) montre l'évolution expérimentale de $H_e(t_F)$ pour une bicouche $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(200 \text{ nm})/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$. L'évolution n'est plus linéaire pour une très faible épaisseur (vers 10 nm), peut-être due à une diffusion au niveau de l'interface, ou à une épaisseur non nominale de la couche F. Cette divergence se produit également à forte épaisseur (vers 500 nm), lorsque l'épaisseur de la couche F atteint la taille d'une paroi de domaines. Lors du renversement sous champ de la couche F, l'aimantation ne reste pas uniforme parallèlement à l'épaisseur de la couche, et la formation de parois de domaines modifie la valeur de H_e . Il est à noter que l'on observe la même tendance dans les bicouches à base de BFO multiferroïque, comme illustré figure 1.16(b) pour une bicouche $\text{BiFeO}_3(300 \text{ nm})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$.^[52]

Épaisseur antiferromagnétique La dépendance du comportement magnétique selon l'épaisseur de la couche AF est plus complexe, car elle influe à la fois le champ coercitif et le champ d'échange. La figure 1.17 montre le comportement général des bicouches couplées par échange. À faible épaisseur de la couche AF, aucun champ d'échange n'est observé, quel que soit le désordre à l'interface. À partir d'une certaine épaisseur critique, le champ d'échange augmente rapidement pour atteindre une saturation. La coercivité H_c prend alors une valeur maximale, sous la forme d'un pic, pour ensuite redescendre à une valeur plateau. Le champ H_e apparaît ici lorsque l'énergie du couplage d'échange est suffisante pour bloquer les spins AF de l'interface. Bien entendu, cette évolution sera modifiée selon la température. L'épaisseur critique augmentera donc avec la température.

[51] C. TSANG et al. *J. Appl. Phys.*, **52**, p. 2471–2473, 1981.

[52] T. HAUGUEL et al. *J. Appl. Phys.*, **112**, p. 093904, 2012.

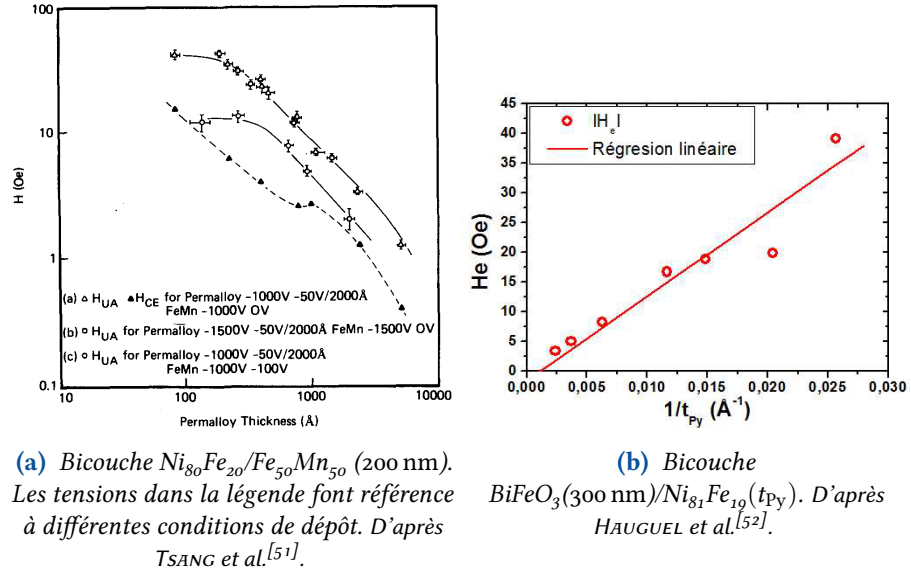


FIG. 1.16: Dépendance de H_e à l'épaisseur de la couche F, pour des bicouches de type F-AF couplées par échange.

Il est à noter que certains systèmes ne présentent pas de pic à l'épaisseur d'apparition du champ d'échange. Il peut en effet être masqué par l'augmentation de coercivité apportée par le couplage d'échange.

Effets de la température

Champ d'échange Tout comme pour un système ferromagnétique seul, la température influe sur la valeur du champ d'échange. Différentes évolutions peuvent exister selon les systèmes étudiés. La figure 1.18 présente un exemple de comportement en température pour des bicouches de type NiFe/CoO. À basse température et pour des épaisseurs supérieures à 75 Å, H_e présente un plateau dont la valeur est intrinsèque aux paramètres du système (épaisseurs des couches F et AF). Cette valeur diminue avec l'augmentation de t_{AF} . Lorsque la température augmente, le champ d'échange diminue brusquement, pour s'annuler à une température dites de blocage. Celle-ci augmente avec l'épaisseur d'AF, et sature à la température de NÉEL du CoO ($T_N(\text{CoO}) = 293 \text{ K}$.^[21, p. 152])

[53] J. BEN YOUSSEF et al. *Phys. Rev. B*, **76**, p. 134401, 2007.

[54] T. AMBROSE et C. L. CHIEN. *J. Appl. Phys.*, **83**, p. 6822, 1998.

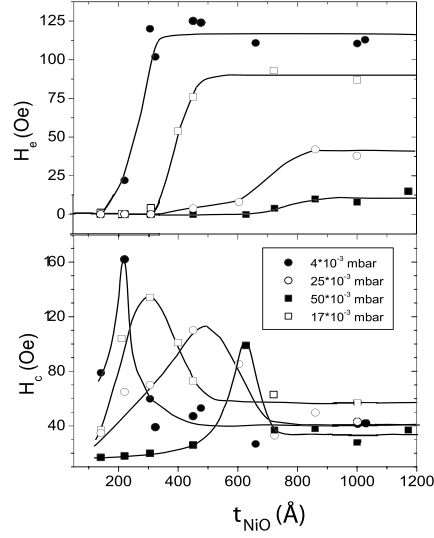


FIG. 1.17: Champs H_c et H_e en fonction de l'épaisseur d'AF dans un système $\text{Ni}(5\text{ nm})/\text{NiO}(t_{\text{AF}})$, et du désordre structural (contrôlé par la pression de dépôt). Les courbes servent de guides visuels. D'après BEN YOUSSEF et al.^[53].

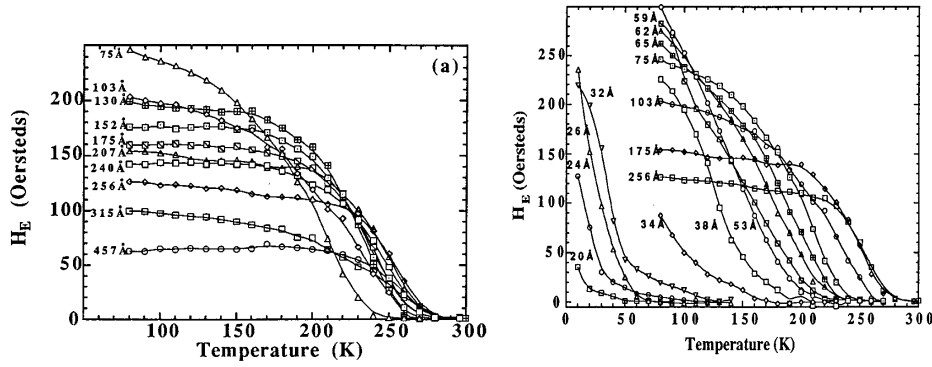


FIG. 1.18: Dépendance en température de H_e pour des échantillons de $\text{NiFe}(300\text{ Å})/\text{CoO}(x\text{ Å})$, avec l'épaisseur x de CoO variant de 20 à 457 Å. D'après AMBROSE et CHIEN^[54].

Un comportement plus complexe peut être observé, que ce soit pour des couches épitaxiées^[55] (figure 1.19(a)) ou polycristallines (figure 1.19(b)),^[56] montrant la présence d'une augmentation de H_e avec la température. Également, une décroissance rapide à très basse température peut être mesurée, quel que soit le comportement des couches. Cette forte décroissance est généralement attribuée à un désordre magnétique au niveau de l'interface, qui ne peut participer au champ d'échange qu'à très basse température.^[57-59]

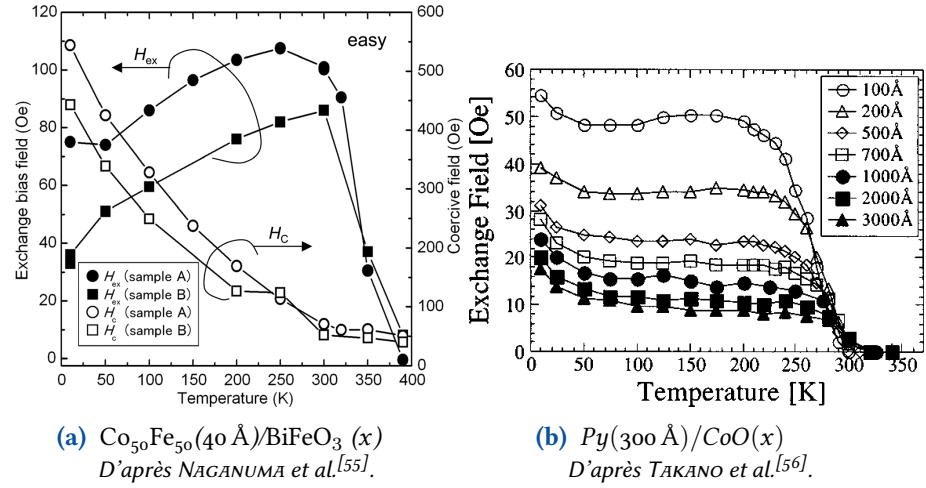


FIG. 1.19: Dépendance en température de H_e pour deux types de bicouches F-AF, avec une couche AF épitaxiée (à gauche) et polycristalline (à droite).

Coercivité L'évolution de H_c avec T pour des systèmes couplés par échange varie également selon les matériaux étudiés. En dessous de la température de blocage de H_e , H_c décroît de manière monotone. L'évolution peut être linéaire,^[57] ou suivre une évolution plus complexe. Au niveau de la température de blocage $T_B(H_e)$, une augmentation de coercivité peut être observée.^[60,61] Ce pic a été prédit par FULCOMER et CHARAP^[62], en étudiant la dépendance en température de H_c et H_e sur des systèmes

[55] H. NAGANUMA et al. *J. Appl. Phys.*, **109**, , 2011.

[56] K. TAKANO et al. *J. Appl. Phys.*, **83**, p. 6888, 1998.

[57] M. C. HE et al. *J. Appl. Phys.*, **117**, p. 17C745, 2015.

[58] K. TAKANO et al. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, p. 1130-1133, 1997.

[59] L. E. FERNANDEZ-OUTON et al. *J. Appl. Phys.*, **104**, p. 093907, 2008.

[60] A. F. KHAPOV et al. *J. Appl. Phys.*, **87**, p. 4954, 2000.

[61] C. HOU et al. *Phys. Rev. B*, **63**, p. 024411, 2000.

[62] E. FULCOMER et S. H. CHARAP. *J. Appl. Phys.*, **43**, p. 4190, 1972.

de type CoO/Co et Ni/NiO. Ils attribuent ainsi cette augmentation locale de coercivité à l'effet des grains AF non bloqués et couplés à la couche F lors de son renversement, ce qui lui apporte une anisotropie supplémentaire, d'où l'accroissement de H_c .

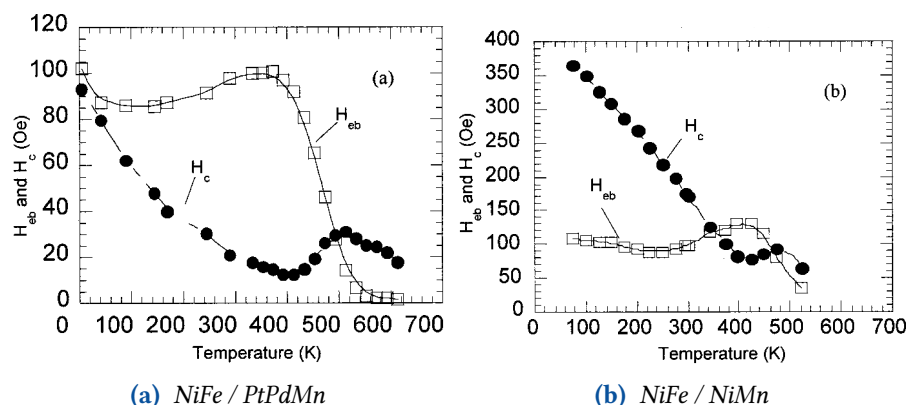


FIG. 1.20: Dépendance en température de H_c et H_e pour deux types de bicouches F-AF. L'évolution de H_c présente une augmentation locale vers $T = 400$ K. Le comportement de H_c est différent pour les deux couches, avec une décroissance de type (a) exponentielle/hyperbolique et (b) linéaire. D'après Hou et al.^[61].

1.3.4 Modèles du couplage d'échange

Dès la découverte du couplage d'échange, de nombreux modèles ont été proposés afin d'expliquer les différents aspects et propriétés du couplage d'échange. Cependant, aucun modèle n'arrive à expliquer l'ensemble des phénomènes expérimentaux relevés. Ainsi, même si le champ d'échange a été étudié depuis plus de 40 années, son origine microscopique est toujours complexe à déterminer.

Plusieurs articles résument l'évolution et les limites des différents modèles existants.^[41,63–65] Nous présenterons dans cette section les plus importants, classifiés en trois catégories selon l'échelle considérée : macroscopique, mésoscopique et microscopique. Cette classification est reprise de COELHOORN^[66]. L'ensemble des modèles est résumé dans les tableaux 1.2 à 1.4.

[63] A. E. BERKOWITZ et K. TAKANO. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, p. 552–570, 1999.

[64] J. NOGUÉS et al. *Physics Reports*, **422**, p. 65–117, 2005.

[65] F. RADU et H. ZABEL. *Magnetic Heterostructures*, **227**, p. 97–184, 2008.

[66] R. COELHOORN. «Novel Magnetoelectronic Materials and Devices : Exchange Anisotropy / Stoner-Wohlfarth model». 2001.

[67] M. KIWI. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, p. 584–595, 2001.

TAB. 1.2: Tableau non exhaustif des différents modèles macroscopiques du couplage d'échange. D'après Kiwi^[67].

MODÈLE	CARACTÉRISTIQUES	INTERFACE	RÉSULTAT
MEIKLEJOHN ^[40] , travaux fondateurs	rotation F-AF cohérente	non compensée, planaire	H_e trop élevé comparé à l'expérimental
NÉEL ^[68] Néel	approximation continue	non compensée	paroi de domaines AF, forte épaisseur F requise
MAURI et al. ^[69] , paroi de domaines AF	couplage F à l'interface, couche mince	interface non compensée, planaire	H_e cohérent
AMBROSE et al. ^[70]			
GIVORD et al. ^[71]	structure de NPMs dans une matrice AF		

TAB. 1.3: Tableau non exhaustif des différents modèles mésoscopiques du couplage d'échange.

MODÈLE	CARACTÉRISTIQUES	INTERFACE	RÉSULTAT
o K			
MALOZEMOFF ^[72] , premiers modèles d'interface aléatoire	défait d'interface aléatoires	interface non compensée	valeurs de H_e raisonnables, selon la concentration de défaut
TAKANO et al. ^[56,58]			
CHOO et al. ^[73]			
KIWI et al. ^[74-76]	interface AF cantée de type verre de spins	interface compensée, perpendiculaire	valeur de H_e raisonnables, un paramètre ajustable
Température			
FULCOMER et CHARAP ^[62] , simulation thermique	grains AF sans interaction		
HU et al. ^[77]			
HOU et al. ^[61]			
LHOUTELLIER et al. ^[78]			

TAB. 1.4: Tableau non exhaustif des différents modèles microscopiques du couplage d'échange.

MODÈLE	CARACTÉRISTIQUES	INTERFACE	RÉSULTAT
Microscopiques			
KOON ^[79] , couplage F-AF perpendiculaire	spins AF cantés	interface compensée, perpendiculaire	structure d'interface réaliste
SCHULTHESS et BUTLER ^[80,81] , ZHANG et al. ^[82] et DIMITROV et al. ^[83] : généralisation de l'interface aléatoire	interface rugueuse, prise en considération de l'interaction dipolaire	interface AF compensée en moyenne, planaire et perpendiculaire	valeurs raisonnable de H_e , coercivité finie, dépendance de la concentration de défauts à l'interface
STILES et McMURCHAE ^[30,84,85]	variation locale du champ d'accrochage		

Modèles macroscopiques

Les modèles macroscopiques correspondent à ceux qui ne prennent pas en compte la taille latérale des structures. Ces modèles considèrent donc que les dimensions latérales (dans la direction du plan de l'interface) sont homogènes. Il s'agit donc de modèle à une dimension. De manière générale, les spins AF de l'interface sont considérés comme non compensés, à savoir que l'aimantation moyenne de la surface est non nulle, et est orientée parallèlement à l'interface. Bien que certains modèles peuvent détailler l'arrangement des spins selon la direction perpendiculaire à l'interface, dans la portion F ou même AF, il ne sont pas considérés comme des modèles de type mésoscopique ou microscopique car ils restent homogènes dans le plan de l'interface.

MEIKLEJOHN et BEAN Le premier modèle proposé pour décrire le couplage d'échange est celui de MEIKLEJOHN et BEAN. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- direction uniforme des spins des domaines F et AF (c.-à-d. aucune variation latérale et à distance de l'interface) ;
- interface AF non compensée, présentant un moment en surface non nul ;
- spins à l'interface F-AF sont couplés par échange, suivant une énergie interfaciale J_{F-AF} (en J/m²) ;
- domaine AF d'anisotropie uniaxiale dans le plan, de constante K_{AF} (en J/m³) ;
- domaine F peut également posséder une anisotropie uniaxiale, de constante K_F .

[77] J.-G. HU et al. *Eur. Phys. J. B*, **40**, p. 265, 2004.

La première approximation correspond à celle utilisée pour le modèle de STONER et WOHLFARTH.

Pour étudier plus en avant cet effet, un appareil de mesure de couple est utilisé (voir schéma figure 1.21(a)). Ce type de mesure est généralement utilisée pour étudier l'anisotropie magnétocristalline,^[21, p. 206] et consiste en un ressort spiral relié à l'échantillon, qui est soumis à un champ magnétique. La rotation de l'échantillon par rapport au ressort permet de déduire le couple exercé par le champ sur celui-ci.

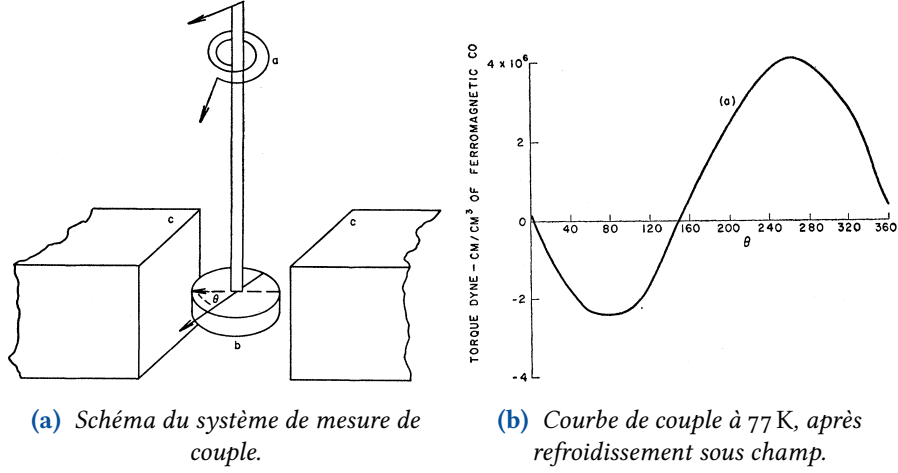


FIG. 1.21: Étude de nanoparticules de Co oxydées en surface, montrant l'existence d'un couplage à l'interface. D'après MEIKLEJOHN et BEAN^[13].

Le couple Γ est relié à l'énergie du système $E(\theta)$ par la relation

$$\Gamma \propto -\frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta}, \quad (1.27)$$

où θ représente la direction de l'aimantation θ .

Dans le cas du Co qui possède une structure hexagonale, le couple suit à température ambiante une fonction du type $\sin 2\theta$, correspondant à l'anisotropie magnétocristalline. Ainsi, l'expression du couple est de la forme

$$\Gamma = -K \sin(2\theta), \quad (1.28)$$

L'énergie volumique associée peut alors s'écrire

$$E = K_1 \sin^2(2\theta) + K_0,$$

où K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline, et K_0 une constante d'intégration. Cette expression de l'énergie montre bien qu'il existe deux directions d'équilibre de l'aimantation, à 0° et 180° . Cela correspond au cas des nanoparticules de Co-CoO à température ambiante, où le CoO est dans un état paramagnétique.

Pour une particule Co-CoO à 77 K et refroidie sous champ, le CoO devient antiferromagnétique. Le couple mesuré est également différent (figure 1.21(b)), avec une composante de type

$$\Gamma = -K_{\text{éch}} \sin \theta. \quad (1.29)$$

L'énergie est alors

$$E = -K_{\text{éch}} \cos \theta. \quad (1.30)$$

Un seul équilibre de l'aimantation existe, pour la position $\theta = 0^\circ$. Cette direction d'équilibre est imposée par la direction du champ de refroidissement.

MEIKLEJOHN et BEAN introduisent ainsi cette anisotropie dans le modèle de STONER et WOHLFARTH:

$$E = -\mu_0 H M_F \cos(\theta) + K_F V_F \sin^2(\theta) - K_{\text{éch}} \cos(\theta) \quad (1.31)$$

Le terme correspondant à l'énergie d'échange peut alors être combiné avec le terme correspondant à l'énergie ZEEMAN. Le champ effectif s'écrit alors

$$H_{\text{eff}} = H + \frac{K_{\text{éch}}}{\mu_0 M_F}. \quad (1.32)$$

Le décalage en champ obtenu est alors appelé champ d'échange, et correspond au décalage du cycle d'hystérésis.

Une étude en température est également réalisée, montrant la corrélation entre la température de NÉEL du CoO et l'apparition du champ d'échange. Ce phénomène a depuis été observé pour de nombreux systèmes composés d'un couple F-AF, que ce soit pour des systèmes de particules isolées ou en clusters, ou de films F-AF mono- ou polycristallins. Dans tous les cas, le couplage d'échange se produit lorsque le système déposé en présence d'un champ, ou bien lorsqu'il est refroidi sous champ à travers les températures T_C et T_N .

L'ensemble des angles et directions utilisés sont schématisés figure 1.22. Par simplification du modèle, l'axe d'anisotropie F et la direction du sous-réseau M_{AF} sont ici alignés, et servent de direction de référence.

Après refroidissement sous champ, l'expression de l'énergie surfacique s'écrit

$$E_{\text{surf}} = -H M_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin^2(\beta) + K_{AF} t_{AF} \sin^2(\alpha) - J_{F-AF} \cos(\beta - \alpha), \quad (1.33)$$

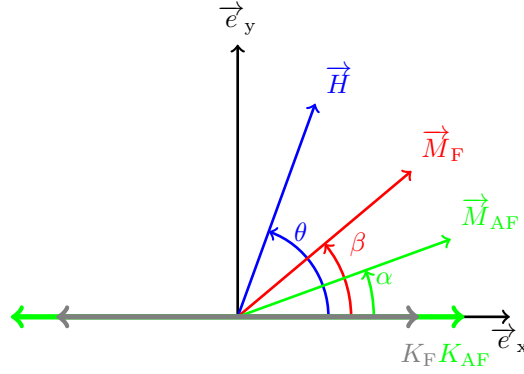


FIG. 1.22: Représentation des différents angles utilisés dans le modèle étendu de MEIKLEJOHN et BEAN.

avec θ l'angle formé par la direction du champ $\vec{H}$, β l'angle d'orientation de l'aimantation, et α l'angle d'orientation des spins AF.

Le premier terme correspond ainsi à l'interaction ZEEMAN du champ et de l'aimantation de la couche F. Les deuxième et troisième termes correspondent respectivement aux anisotropies uniaxiales des spins F et AF. Enfin, le quatrième terme correspond au couplage d'échange, ou anisotropie unidirectionnelle.

La résolution analytique des positions d'équilibre est complexe, car elles dépendent des deux variables β et α . La recherche de ces minima passe ainsi par la résolution des dérivées partielles de l'énergie selon les deux variables (β, α) , à savoir

$$\begin{cases} \frac{\partial E_{\text{surf}}}{\partial \beta} = 0 & , & \frac{\partial E_{\text{surf}}}{\partial \alpha} = 0 \\ \frac{\partial^2 E_{\text{surf}}}{\partial \beta^2} > 0 & , & \frac{\partial^2 E_{\text{surf}}}{\partial \alpha^2} > 0 \end{cases} \quad (1.34)$$

Dans le cas où le champ est aligné avec les anisotropies, et où l'anisotropie de l'AF est suffisamment élevée ($K_{\text{AF}} t_{\text{AF}} \gg J_{\text{F-AF}}$), le décalage du cycle d'hystérésis a pour valeur

$$H_e = \frac{J_{\text{F-AF}}}{\mu_0 M_F t_F} \quad (1.35)$$

Cette formule est la plus utilisée pour calculer la valeur du couplage d'échange à partir de la mesure du décalage du cycle.

Selon les valeurs des constantes énergétiques, trois comportements du modèle peuvent être distingués. Pour $J_{\text{F-AF}} = 0$, aucun couplage n'existe entre les deux couches. Le modèle correspond alors à celui de STONER et WOHLFARTH présenté section 1.2.1.

Si l'AF possède une forte anisotropie par rapport au couplage d'échange, c'est-à-dire $K_{AF}t_{AF} \gg J_{F-AF}$, les spins AF seront peu influencés par la rotation de la couche F. Dès que les spins F sont renversés antiparallèlement à la direction des spins AF de l'interface, les spins du domaine AF se réalignent selon la direction de l'anisotropie. Cet état correspond à un minimum énergétique métastable. Le renversement de la direction des spins AF permettrait de diminuer l'énergie totale du système, mais il serait nécessaire de surmonter au préalable la barrière énergétique de l'anisotropie des spins AF. Ce procédé est réversible, et la coercivité ne dépend que de l'anisotropie des spins F. Aucune augmentation de H_c n'est ainsi présente.

Dans le cas où l'anisotropie AF est faible devant le couplage (c.-à-d. $K_{AF}t_{AF} < J_{F-AF}$), le renversement simultané des spins F et AF est énergétiquement plus favorable. L'énergie nécessaire pour renverser l'ensemble des spins correspond ainsi à l'ensemble des énergies d'anisotropie F et AF. Le cycle obtenu présente donc une augmentation de la coercivité. En revanche, le renversement étant symétrique, aucun décalage de cycle n'est obtenu : le champ d'échange est donc nul.

Ce modèle prévoit ainsi une dépendance de H_e en $1/t_F$. Cette dépendance est en effet observée pour de nombreux systèmes, dans la mesure où les hypothèses initiales restent valides. Pour une trop forte épaisseur de la couche F, la structure magnétique ne pourra par rester homogène loin de l'interface, et des parois de domaines vont se former. Le comportement magnétique sera donc différent. Pour une trop faible épaisseur de la couche F, des effets d'échelle vont apparaître notamment par diffusion à l'interface.

Bien que le modèle de MEIKLEJOHN et BEAN permet d'appréhender plus profondément les effets du couplage d'échange sur le renversement de l'aimantation, et d'expliquer la plupart des effets expérimentaux, certaines incohérences subsistent. En effet, en prenant les valeurs usuelles de couplage entre deux spins voisins, la valeur d'échange théorique obtenue est largement supérieure aux valeurs mesurées expérimentalement. Pour illustrer cela, prenons l'exemple d'une interface F-AF entre Co et CoO. Avec $A_{\text{éch}} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ l'énergie par paire d'atome de Co à l'interface, et $1/a^2$ le nombre de paires par unité de surface (a correspond au paramètre de maille), l'énergie d'échange attendue pour une interface non compensée s'exprime par

$$\frac{2A_{\text{éch}}S^2}{a^2M_Ft_F} \quad (1.36)$$

Cependant, pour les valeurs tabulées de $A_{\text{éch}}$, les valeurs calculées de H_e sont bien au-dessus des valeurs expérimentales.

Ainsi, de nombreux modèles ont été développés pour essayer d'expliquer cette différence, comme l'introduction de désordre à l'interface, la formation de domaines, etc.

Néel-Mauri MAURI et al.^[69] propose en 1987, suivant une idée de NÉEL^[68] (1967), d'améliorer le modèle de MEIKLEJOHN et BEAN en considérant la formation d'une paroi au sein du domaine AF. Le modèle considère donc un coefficient d'échange non infini des spins AF.

Les hypothèses du modèle, en partie reprisent de MEIKLEJOHN et BEAN, sont les suivantes :

- spins F et AF se comportent de manière cohérente ;
- interface F–AF d'aimantation non nulle (pas de compensation totale) ;
- spins à l'interface couplés par échange ;
- anisotropie uniaxiale des spins AF ;
- aucune variation latérale des spins F et AF ;
- valeur finie du coefficient d'échange des spins AF.

Le modèle considère ainsi un système de couches minces F–AF, avec une couche F supposée de faible épaisseur t_F pour que l'aimantation se comporte de manière cohérente (pas de création de paroi) et une couche AF épaisse. À l'interface F–AF, les spins F sont couplés parallèlement aux spins AF de surface. Dans le cas d'un couplage fort, lors du renversement de la couche F sous l'effet d'un champ magnétique, une paroi de domaines se forme dans l'AF, sous l'interface. La configuration des spins pour la couche F et pour l'un des sous-réseau de la couche AF est illustrée figure 1.23, l'axe z représentant la direction du champ et de l'axe d'anisotropie AF.

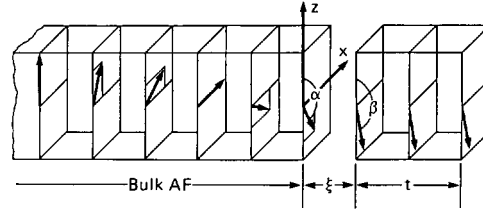


FIG. 1.23: Représentation de la configuration de spin dans l'AF imaginée par NÉEL et MAURI. Le champ magnétique appliqué est ici opposé à l'axe z . Seul le sous-réseau de l'AF parallèle au domaine F est représenté. D'après MAURI et al.^[69].

L'aimantation de la couche F forme un angle β avec l'axe z . Les spins interfaciaux de l'AF peuvent être désalignés avec la couche F supérieure, et forment donc un angle α . Pour $\alpha \neq 0$, une fraction de paroi de domaines se crée dans l'AF. L'énergie surfacique nécessaire pour la créer vaut $2\sqrt{A_{\text{éch}}K_{\text{AF}}}(1 - \cos \alpha)$, où $A_{\text{éch}}$ est le coefficient d'échange entre deux spins (*exchange stiffness*), et K_{AF} la constante d'anisotropie de

[69] D. MAURI et al. *J. Appl. Phys.*, **62**, p. 3047, 1987.

[68] L. NÉEL. *Annales de Physique*, **2**, p. 61, 1967.

l'AF. Cette énergie s'ajoute alors aux termes énergétiques de l'échange F-AF, de l'anisotropie de la couche F et de l'interaction ZEEEMAN. L'expression de l'énergie du système par unité de surface devient alors

$$E_{\text{surf}} = 2\sqrt{A_{\text{éch}}K_{\text{AF}}}(1 - \cos \alpha) + J_{\text{F-AF}}/\xi[1 - \cos(\alpha - \beta)] - K_{\text{F}}t_{\text{F}} \cos^2 \beta + \mu_0 H M_{\text{o}} t_{\text{F}}(1 - \cos \beta) \quad , \quad (1.37)$$

avec ξ la distance à l'interface F-AF.

L'expression peut être réduite par rapport à l'énergie d'une paroi de domaines à 90° d'énergie proportionnelle à $2\sqrt{A_{\text{éch}}K_{\text{AF}}}$, soit

$$E_{\text{surf}}^* = (1 - \cos \alpha) + \lambda[1 - \cos(\alpha - \beta)] + \mu \cos^2 \beta + \kappa(1 - \cos \beta) \quad , \quad (1.38)$$

avec les coefficients $\lambda = J_{\text{F-AF}}/(\xi 2\sqrt{A_{\text{éch}}K_{\text{AF}}})$ pour l'échange interfacial, $\mu = K_{\text{F}}t_{\text{F}}/(2\sqrt{A_{\text{éch}}K_{\text{AF}}})$ pour l'anisotropie de la couche F, et $\kappa = H M_{\text{F}} t_{\text{F}}/(2\sqrt{A_{\text{éch}}K_{\text{AF}}})$ pour l'interaction ZEEEMAN. Le coefficient μ est positif ou négatif selon que l'axe de facile aimantation est parallèle ou perpendiculaire à l'axe z .

À partir de cette équation sont calculés les cycles de renversement d'aimantation, suivant le même principe que MEIKLEJOHN et BEAN. Les cycles obtenus sont montrés figure 1.24.

Pour $\lambda = 0$, les cycles correspondent au modèle standard de SW. Pour $\lambda \ll 1$, le couplage est faible et α reste petit. La courbe en fonction de κ est alors décalée de $-\lambda$.

L'une des principales conclusions de MAURI et al. est que l'augmentation du couplage à l'interface ne conduit pas obligatoirement à l'augmentation du champ d'échange. Pour un fort couplage, la formation d'une paroi de domaines dans l'AF limite l'énergie du système, et donc la valeur de H_e .

XI et al.^[86,87] ont développé un modèle similaire à Mauri en considérant une structure hélicoïdale où les moments de l'AF à l'interface suivent l'aimantation de la couche F lors du renversement. Plus particulièrement, lorsque les moments AF atteignent l'axe de difficile aimantation, la structure en hélice devient instable et les moments AF se retournent dans la direction opposée. La nouvelle position d'équilibre contient toujours des moments désalignés. Cette transition irréversible a été prédite par les modèles de Mauri et Néel.

[86] H. XI et al. *Phys. Rev. B*, **60**, p. 14837-14840, 1999.

[87] H. XI et R. M. WHITE. *Phys. Rev. B*, **61**, p. 80-83, 2000.

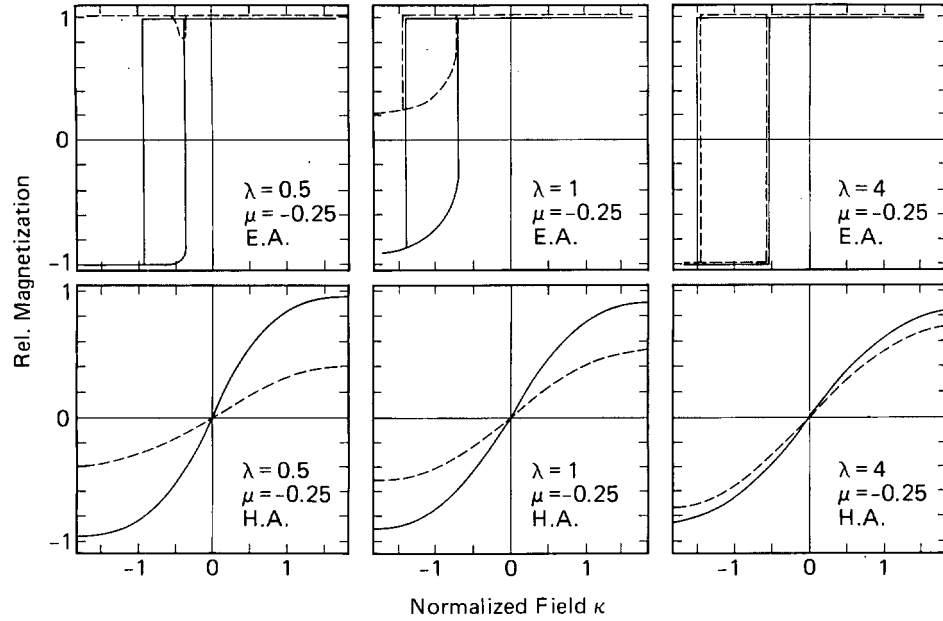


FIG. 1.24: Courbes d'aimantation pour $\mu = -0,025$ et $\lambda = (0,5; 1,0 \text{ et } 4,0)$. D'après MAURI et al.^[69].

MOROSOV et SIGOV^[88–90] présentent également un modèle basé sur Mauri, mais avec une surface d'AF non compensée. La qualité d'interface (rugueuse ou lisse) est prise en compte analytiquement dans la description du modèle. Il s'agit du seul modèle du couplage d'échange trouvé dans la littérature utilisant uniquement une méthode de résolution analytique. Pour une interface complètement lisse, les résultats montrent la création d'une paroi de domaines similaire au modèle de Mauri. Pour une interface rugueuse, le champ d'échange est causé par des vortex de spins statiques à l'interface.

Kiwi KIWI et al.^[67,74–76] ont introduit un nouveau modèle pour les systèmes couplés par échange. Ce modèle considère que l'AF à l'interface est totalement compensé et se fige dans un état de spins cantés après refroidissement, gardant l'ordre magnétique de l'AF, comme représenté figure 1.25.

[88] A. MOROSOV et A. SIGOV. *J. Magn. Magn. Mater.*, **242–245**, p. 1012–1014, 2002.

[89] A. I. MOROSOV et A. S. SIGOV. *Physics of the Solid State*, **44**, p. 2098–2103, 2002.

[90] A. MOROSOV et A. SIGOV. *J. Magn. Magn. Mater.*, **258–259**, p. 388–390, 2003.

[74] M. KIWI et al. *EPL (Europhysics Letters)*, **48**, p. 573–579, 1999.

[75] M. KIWI et al. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, p. 3995, 1999.

[76] M. KIWI et al. *Solid State Communications*, **116**, p. 315–319, 2000.

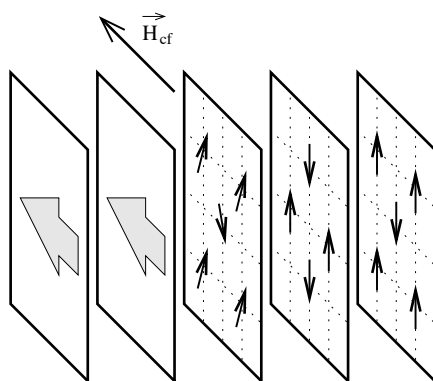


FIG. 1.25: Configuration de spins à l'interface dans le modèle de KIW1 et al., après refroidissement sous champ. L'AF possède ici un axe d'anisotropie perpendiculaire au champ de refroidissement. La couche AF à l'interface possède alors des spins cantés, qui participent à la création du couplage d'échange. D'après KIW1 et al.^[74].

L'aimantation de la couche F est perpendiculaire à l'axe d'anisotropie de l'AF. Une paroi de domaines se crée alors dans la couche F, et une augmentation de la coercivité est observée, en accord avec les études expérimentales.

Kim-Stamps Le modèle de MAURI et al. n'expliquant pas l'augmentation expérimentale du champ coercitif dans les systèmes couplés par échange, KIM et STAMPS^[91-94] reprennent le modèle en introduisant des défauts et impuretés dans le volume de l'AF. Ces impuretés agissent de manière à accrocher les parois de domaines. La conséquence est alors une augmentation du champ coercitif, ainsi qu'une asymétrie des cycles d'hystérésis.

Modèles mésoscopiques

Les modèles mésoscopiques correspondent aux modèles qui prennent en compte une variation de la configuration de spins parallèlement à l'interface. Le premier modèle incluant une distribution latérale des spins est probablement celui de KOUVEL.^[95,96] Le modèle, conçu pour expliquer le champ d'échange dans un alliage de CuMn, établit la possibilité de domaines AF. Bien qu'il soit introduit pour des alliages

[91] J.-V. KIM et R. L. STAMPS. *Phys. Rev. B*, **71**, p. 094405, 2005.

[92] J.-V. KIM et al. *Phys. Rev. B*, **61**, p. 8888-8894, 2000.

[93] J.-V. KIM et R. L. STAMPS. *J. Magn. Magn. Mater.*, **286**, p. 233-237, 2005.

[94] R. L. STAMPS. *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245**, p. 139-145, 2002.

[95] J. S. KOUVEL. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **24**, p. 795-822, 1963.

[96] I. S. JACOBS et J. S. KOUVEL. *Phys. Rev.*, **122**, p. 412-418, 1961.

non homogènes, l'idée développée peut être étendue pour des systèmes en couches minces.

Une deuxième contribution majeure est apportée par FULCOMER et CHARAP^[62], qui considèrent la contribution de la distribution de taille des grains AF à l'interface. Le modèle défini des grains AF distribués en taille, et couplés à un macrodomaine F. L'interaction entre les différents grains n'est pas considérée. La nouveauté de cette approche est que chaque grain étant différent des autres, il sera couplé différemment à la couche F. Ainsi, les grains de fort volume seront fortement couplés et auront donc une forte participation à l'échange, tandis que les petits grains auront tendance à avoir un comportement superparamagnétique.

Plus récemment, des modèles dérivés de cette approche ont été proposés, basés sur différentes propriétés des grains AF (par exemple, distribution du nombre de spins non compensés, distribution d'axe d'anisotropie ou de valeur de couplage F-AF)^[58,61,84,97-99] ou sur différents degrés d'interaction entre les grains AF.^[100,101]

Des modèles plus complexes basés sur des idées semblables et appliqués à des systèmes F-AF polycristallins, introduisent la possibilité de création de parois de domaines partielles ou un couplage perpendiculaire des grains AF. Par exemple, STILES et McMICHAEL^[30,84,85] considèrent que la couche AF est composée d'un ensemble de cristallites de tailles et de directions d'anisotropie AF différentes. Ils montrent que pour de tels systèmes, les grains avec un fort couplage F-AF et des axes d'anisotropie proches du champ de refroidissement seront difficilement retournés lors du renversement de la couche F, et contribuent ainsi fortement au couplage d'échange. En revanche, des grains avec un fort couplage mais dont l'axe forme un angle supérieur à un certain angle critique par rapport à la direction de refroidissement, accompagneront le mouvement de renversement de la couche F et contribueront seulement à l'augmentation de H_c . Les grains restants, de faible couplage F-AF, ne contribueront ni à l'échange ni à la coercivité. Ce modèle sert particulièrement à expliquer les fortes disparités de résultats expérimentaux pour des systèmes de particules fines, où différentes microstructures peuvent contribuer à une grande variété d'effets.

Cependant, l'exemple principal des modèles de type mésoscopique est celui de

[84] M. D. STILES et R. D. McMICHAEL. *Phys. Rev. B*, **59**, p. 3722-3733, 1999.

[97] T. MEWES et R. L. STAMPS. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, p. 3840, 2004.

[98] J. GESHEV et al. *Phys. Rev. B*, **66**, p. 134432, 2002.

[99] M. TSUNODA et M. TAKAHASHI. *J. Appl. Phys.*, **87**, p. 4957-4959, 2000.

[100] D. SUESS et al. *J. Appl. Phys.*, **93**, p. 8618-8620, 2003.

[101] H. FUJIWARA et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **235**, p. 319-328, 2001.

[85] M. D. STILES et R. D. McMICHAEL. *Phys. Rev. B*, **63**, p. 064405, 2001.

MALOZEMOFF.^[72,102,103] Le modèle, basé sur les idées de IMRY et MA^[104] et MEIKLEJOHN et BEAN, inclut la possibilité d'une interface F-AF non lisse. La rugosité de l'interface produit alors un champ d'interaction aléatoire, qui provoque la formation de domaines dans l'AF avec des parois de domaines perpendiculaires à l'interface. Le déséquilibre statistique des spins AF à l'interface crée une population de spins non compensés et couplés à la couche F, contribuant alors à la création du champ d'échange. Plus récemment, des modèles basés sur la formation de domaines AF ont été développés afin d'expliquer d'autres phénomènes comme l'augmentation de la coercivité.^[48,82,88,105]

Il est au final important de signaler que les modèles basés sur des domaines ou les modèles basés sur des grains sont similaires. Nous ne développerons ici que les modèles les plus importants.

FULCOMER et CHARAP En étudiant l'oxydation d'une couche de Py, FULCOMER et CHARAP^[62] observent la dépendance du champ d'échange en fonction de la fréquence de mesure et de la température. Ils proposent un modèle permettant de prendre en compte cette dépendance, et intégrant l'existence de grains AF de différentes tailles et caractéristiques (direction d'anisotropie, constante de couplage, etc.). Ce modèle granulaire est constitué d'une couche F monodomaine, sur laquelle interagissent des grains AF aléatoirement disposés. La figure 1.26 illustre la géométrie du système.

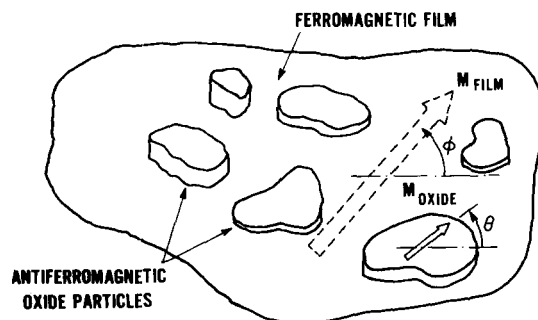


FIG. 1.26: Représentation schématique de la couche F et des grains AF dans le modèle de FULCOMER et CHARAP. D'après FULCOMER et CHARAP^[62].

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- [72] A. P. MALOZEMOFF. *Phys. Rev. B*, **35**, p. 3679–3682, 1987.
- [102] A. P. MALOZEMOFF. *Phys. Rev. B*, **37**, p. 7673–7679, 1988.
- [103] A. P. MALOZEMOFF. *J. Appl. Phys.*, **63**, p. 3874, 1988.
- [104] Y. IMRY et S.-k. MA. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, p. 1399–1401, 1975.
- [82] S. ZHANG et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **198-199**, p. 468–470, 1999.
- [105] LEIGHTON et al. *Physical review letters*, **84**, p. 3466–9, 2000.

- couche F de type macrospin ;
- les spins AF de chaque grain sont cohérents ;
- grains AF sans interaction ;
- distribution en taille, volume, et orientation d'anisotropie des grains AF.

L'effet de la température est introduit sous la forme de fluctuations thermiques formulées par Néel-Brown,^[106–108] comme dans le cas du modèle de FRANCO et CONDE.^[34] À chaque grain correspond alors un temps caractéristique de stabilité τ , que l'on peut traduire par une température de blocage. Cette température est définie ici comme la température limite pour laquelle le grain reste bloqué durant la mesure. L'évolution de l'orientation de l'ensemble des grains au cours d'un cycle, distribués en taille et direction d'anisotropie anisotropie, permet d'obtenir les valeurs des champs H_e et H_c .

L'évolution de ces champs est illustrée figure 1.27, pour des grains AF identiques. Le résultat montre deux comportements : à basse température, les grains sont stables et la couche présente un décalage du cycle d'hystérésis, de valeur constante. À une température de transition, correspondante à la température de blocage d'échange, les grains perdent leur stabilité, et se retournent avec la couche F sous-jacente. Ce comportement entraîne une perte du couplage d'échange, et une augmentation de la coercivité, du fait de l'apport d'anisotropie des grains AF à la couche F.

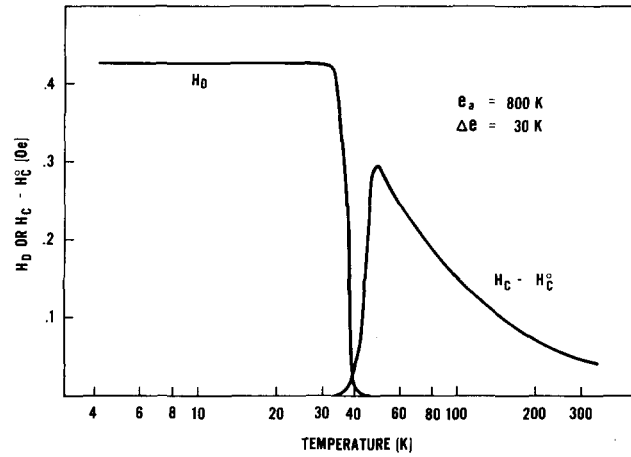


FIG. 1.27: Évolution des champs H_e (noté ici H_D) et $(H_c - H_c^0)$ pour des grains AF de même taille. Les constantes e_a et Δe correspondent respectivement aux énergies d'anisotropie AF et de couplage F-AF.

[106] W. F. BROWN. *J. Appl. Phys.*, **34**, p. 1319, 1963.

[107] W. F. BROWN. *Phys. Rev.*, **130**, p. 1677–1686, 1963.

[108] W. T. COFFEY et Y. P. KALMYKOV. *J. Appl. Phys.*, **112**, p. 121301, 2012.

Les simulations ont montré un comportement similaire aux résultats expérimentaux sur des systèmes de type Co-CoO et Ni-NiO.

MALOZEMOFF En 1987, MALOZEMOFF^[72] propose un modèle du couplage, basé sur l'aspect aléatoire de l'interaction d'échange, afin de prédire des valeurs de H_e pour des systèmes F-AF possédant une interface rugueuse. Cet aspect aléatoire peut provenir par exemple de la rugosité au niveau de l'interface. Le couplage d'échange moyen/efficace peut alors être interprété comme la conséquence au niveau mésoscopique d'un champ d'échange aléatoire (*random field*), sous la forme de domaines latéraux. La formation de ces domaines a été proposée par IMRY et MA.^[104]

Ce modèle va plus loin que les modèles de NÉEL^[68] ou de KOUVEL,^[109] car il permet d'approcher les valeurs d'échange obtenues expérimentalement. Il s'agit d'une approche mésoscopique, par comparaison avec l'approche microscopique de Koon-Schulthess, ou celle macroscopique de MEIKLEJOHN-MAURI.^[13,39,69]

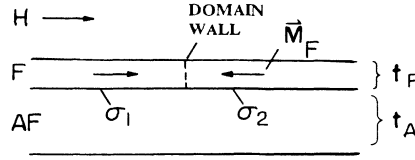


FIG. 1.28: Vue schématique en coupe d'une paroi de domaines F dans le modèle de Malozemoff. D'après MALOZEMOFF^[72].

Figure 1.28 montre le principe du modèle, sous la forme d'une coupe d'une bicouche F-AF présentant dans la couche F deux domaines séparés par une paroi. Cette paroi de domaines est déplacée par l'application d'un champ magnétique externe H , qui exerce une pression $2\mu_0 H M_F$ (dans le cas d'une paroi à 180°). La différence d'énergie interfaciale due au déplacement de la paroi s'exprime par

$$\Delta\sigma = 2J_{F-AF}\Delta S, \quad (1.39)$$

où ΔS est la différence de surface entre les deux domaines d'aimantation opposée. La paroi atteint son équilibre lorsque la pression de H égalise la pression en provenance de la différence d'énergie de couplage entre les deux domaines, soit un champ d'échange

$$H_e = \frac{\Delta\sigma}{2\mu_0 M_F t_F}. \quad (1.40)$$

[109] J. S. KOUVEL. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **21**, p. 57-70, 1961.

Modèles microscopiques

Les modèles microscopiques correspondent aux modèles qui considèrent la configuration des spins de chaque atome ou groupement d'atomes. Il s'agit donc de modèles à trois dimensions. Différentes approches existent : simulations de Monte-Carlo,^[14,110–118] calculs micromagnétiques,^[79,80,119–121] ou différents modèles de réseaux de spins.^[122,123]

Du fait du grand nombre de modèles microscopiques existant, nous ne présentons que les deux plus importants.

Koon-Schulthess-Butler L'un des premiers modèles théoriques de simulation d'interfaces compensées est proposé par KOON^[79]. Le modèle, de type microscopique, n'intègre pas la température et modélise une surface lisse. L'étude de l'énergie surfacique d'une bicouche F-AF de 30 atomes d'épaisseur conduit à conclure que l'état d'énergie le plus faible correspond à un angle de 90° entre les directions des deux couches, soit une configuration perpendiculaire des spins F et AF à l'interface. Cela a ensuite été démontré expérimentalement.^[124,125] Dans ces conditions, l'état de l'AF est frustré et montre un désalignement de ses sous-réseaux (état dit « spin-flop » de l'AF), illustré figure 1.25. Un nouveau terme de type biquadratique apparaît donc dans l'expression de l'énergie (c.-à-d. du type $J(M_{AF}M_F \cos \theta)^2$), afin de prendre en compte le couplage avec l'interface cantée des spins AF. Cette effet est aujourd'hui souvent introduit dans des modèles de type macroscopique.

Les résultats montrent également un effet non attendu de la rugosité sur le champ d'échange. L'interface lisse compensée étant déjà frustrée, tout désordre entraînerait une diminution de la frustration, et donc une diminution de l'énergie de couplage. Un

-
- [110] P. MILTÉNYI et al. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, p. 4224–4227, 2000.
 - [111] U. NOWAK et al. *J. Appl. Phys.*, **89**, p. 7269–7271, 2001.
 - [112] U. NOWAK et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **240**, p. 243–247, 2002.
 - [113] U. NOWAK et al. *Phys. Rev. B*, **66**, p. 14430, 2002.
 - [114] A. MISRA et al. *J. Appl. Phys.*, **93**, p. 6593–6595, 2003.
 - [115] B. BECKMANN et al. *Physical review letters*, **91**, p. 187201, 2003.
 - [116] D. LEDERMAN et al. *Phys. Rev. B*, **70**, p. 184422, 2004.
 - [117] S.-H. TSAI et al. *J. Appl. Phys.*, **93**, p. 8612–8614, 2003.
 - [118] C. MITSUMATA et al. *Phys. Rev. B*, **68**, p. 014437, 2003.
 - [79] N. C. KOON. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p. 4865–4868, 1997.
 - [80] T. C. SCHULTHESS et W. H. BUTLER. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, p. 4516–4519, 1998.
 - [119] D. SUESS et al. *IEEE Transactions on Magnetics*, **38**, p. 2397–2399, 2002.
 - [120] D. SUESS et al. *Phys. Rev. B*, **67**, , 2003.
 - [121] M. KIRSCHNER et al. *IEEE Transactions on Magnetics*, **39**, p. 2735–2737, 2003.
 - [122] J.-V. KIM et R. L. STAMPS. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, p. 2785, 2001.
 - [123] T. MEWES et al. *Phys. Rev. B*, **68**, , 2003.
 - [124] T. J. MORAN et al. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, p. 617, 1998.
 - [125] Y. IJIRI et al. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, p. 608–611, 1998.

tel comportement a déjà été observé dans un système Fe/FeF₂, où le champ d'échange décroît avec l'augmentation de la rugosité. Enfin, en simulant un renversement de l'aimantation, le modèle montre la formation d'une paroi dans l'AF parallèle à l'interface, similaire au modèle de MAURI et al.^[69].

Cependant, bien que ce modèle permet de calculer de manière pertinente l'état magnétique de l'interface, SCHULTHESS et BUTLER^[81] ont montré que cette configuration ne permettait pas d'obtenir un champ d'échange au niveau du cycle d'hystérésis. Des éléments supplémentaires sont nécessaires pour avoir $H_e \neq 0$, comme par exemple des défauts à l'interface. Dans ce cas, le modèle permet d'obtenir des valeurs de H_e et H_c comparables à des systèmes expérimentaux. De plus, les mêmes auteurs ont montré que le même modèle appliqué à une interface non compensée (similaire aux propositions de MALOZEMOFF^[103] ou TAKANO et al.^[58]) peut expliquer simultanément le décalage d'échange et l'augmentation de la coercivité des bicouches F-AF.^[80]

Domain state model Le « *domain state model* »^[113,126] est un modèle microscopique qui considère la formation de désordre au sein de l'AF par dilution, par exemple en introduisant des impuretés non magnétiques. Le désordre créé n'est pas uniquement présent à l'interface comme dans le cas d'une interface rugueuse, mais se retrouve au niveau de l'ensemble du volume de l'AF. Le modèle est alors analysé comme un modèle d'ISING antiferromagnétique, avec différentes phases possibles selon la température et le champ de refroidissement. Ces différentes phases sont visibles figure 1.29(a). En l'absence de champ, le système subit une transformation de phase à la température de Néel, d'un ordre paramagnétique à un domaine incommensurable antiferromagnétique. Lorsqu'un champ de refroidissement est présent, une phase présentant des domaines AF peut se développer. Cette phase apparaît du fait du déséquilibre local d'impuretés dans les deux sous-réseaux de l'AF. Le moment magnétique local résultant peut se coupler au champ magnétique externe, et le réseau AF se brise en différents domaines. Les parois de domaines sont localisées principalement au niveau des impuretés, réduisant l'énergie totale du système.

Ainsi, pour un ensemble F-AF refroidi sous champ entre $T_c(B)$ et $T_i(B)$, un surplus d'aimantation est présent, et un champ d'échange apparaît. NOWAK et al.^[113] propose alors que cet état en domaines, contrôlé par la dilution du matériau AF, dirige les propriétés du couplage d'échange.

De nombreuses études ont suivi, étudiant la structure des domaines à l'interface en fonction de l'épaisseur de la couche AF et de son anisotropie,^[14] l'augmentation

[81] T. C. SCHULTHESS et W. H. BUTLER. *J. Appl. Phys.*, **85**, p. 5510–5515, 1999.

[126] J. KELLER et al. *Phys. Rev. B*, **66**, p. 14431, 2002.

de H_c proche de la température de NÉEL de l'AF,^[127] ou bien l'effet de la rugosité de surface.^[128]

[127] G. SCHOLTEN et al. *Phys. Rev. B*, **71**, p. 064413, 2005.

[128] J. SPRAY et U. NOWAK. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **39**, p. 4536–4539, 2006.

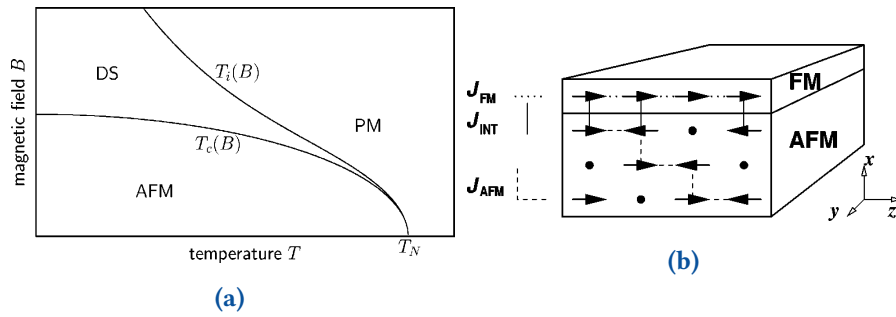


FIG. 1.29: (a) Diagramme de phase d'un volume AF dans le modèle d'ISING, avec trois phases présentes : paramagnétique (PM), antiferromagnétique (AFM) et état en domaines (DS). (b) Dessin d'une bicouche F-AF avec dilution des spins AF. Les points marquent les atomes non magnétiques. D'après NOWAK et al.^[113].



Les nanostructures magnétiques font aujourd'hui l'objet de nombreuses études, tant au niveau fondamental qu'appliqué. Les avancées ainsi réalisées ont permis ces dernières décennies le développement de nouveaux composants, possédant des capacités accrues en matière d'efficacité, de rapidité, de fiabilité, de stabilité, etc.

Le contrôle de l'aimantation, et donc de son renversement, est intimement lié à l'agitation thermique. Ce chapitre a donc permis de présenter les différentes notions du magnétisme nécessaires à la compréhension du renversement en température de l'aimantation. Également, le couplage d'échange entre matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques a été introduit.

Différentes théories et modèles ont été présentés, dans un premier temps sur les matériaux ferromagnétiques, et dans un deuxième temps sur les matériaux couplés par échange. La présentation de ces différentes approches souligne la complexité du couplage d'échange, ainsi que la diversité des approches au sein de la communauté scientifique. L'une de ces approches servira notamment de base au modèle présenté chapitre 3.

2 Matériaux et techniques de croissance/caractérisation

2.1	Introduction à BiFeO_3	63
2.1.1	Magnétoélectricité et multiferroïques	63
2.1.2	Propriétés de BiFeO_3	65
2.2	Le permalloy $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	69
2.3	Technique de croissance : la pulvérisation cathodique radiofréquence	71
2.4	Techniques d'analyse	75
2.4.1	Propriétés morphologiques et micro-structurales	75
2.4.2	Propriétés magnétiques	79



2.1 Introduction à BiFeO_3

2.1.1 Magnétoélectricité et multiferroïques

Un matériau est dit « fonctionnel » lorsqu'il possède une propriété physique utilisable dans une application. Certains matériaux sont alors appelés multifonctionnels lorsqu'ils possèdent simultanément plusieurs propriétés fonctionnelles, avec l'existence possible d'un couplage mutuel. Le développement de nouvelles applications utilisant l'association combinée de ces propriétés passe alors nécessairement par l'étude du couplage, et des mécanismes qui y sont liés.

Une certaine classe de matériaux, appelés « multiferroïques » (MF), suscitent un intérêt considérable depuis quelques décennies.^[129,130]

[129] J. KREISEL et al. *Reflets de la physique*, , p. 10–13, 2008.

[130] W. PRELLIER et al. *Reflets de la physique*, , p. 14–16, 2008.

Ces matériaux multifonctionnels possèdent des propriétés dites « ferroïques » : *ferromagnétisme*, *ferroélectricité*, et *ferroélasticité*.^[131–133] Le préfixe *ferro* fait ici référence aux propriétés magnétiques du fer possédant une aimantation spontanée, et qui peut être notamment retournée par l'application d'un champ magnétique. De la même manière, un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique, et un matériau ferroélastique peut être déformé par une contrainte mécanique. Cette classe de matériaux a été également étendue aux propriétés *antiferroïques*, comme par exemple l'antiferromagnétisme et l'antiferroélectricité.

Deux classes de matériaux multiferroïques existent.^[134] Les multiferroïques *extrinsèques* associent un matériau ferroélectrique avec un matériau magnétique, sous la forme de couches minces ou sous une forme plus complexe comme des nanoparticules. Ces assemblages composites offrent un plus grand choix au niveau des matériaux. Les multiferroïques *intrinsèques* possèdent les deux propriétés ferroïques au sein de la même phase. De ce fait, le nombre de matériaux MF intrinsèques est fortement restreint en raison d'incompatibilité de symétrie. De plus, leur température de transition d'ordre est généralement inférieure à la température ambiante, ce qui diminue d'autant plus les possibilités d'applications.

L'effet magnétoélectrique,^[135] à savoir le couplage entre les propriétés magnétiques et électriques, bien que démontré théoriquement depuis 1894 par Pierre CURIE,^[136] n'a été obtenu expérimentalement que 70 ans plus tard dans Cr_2O_3 .^[137–139] L'utilisation d'un tel couplage a été proposé pour de nombreuses applications – capteurs de champs magnétiques,^[140] de courant,^[141–143] transformateurs,^[144,145] amplificateurs, antennes,^[146] filtres fréquentiels accordables,^[147] mémoire magné-

[131] K. AIZU. *Phys. Rev. B*, **2**, p. 754–772, 1970.

[132] H. SCHMID. *Bulletin of Materials Science*, **17**, p. 1411–1414, 1994.

[133] D. KHOMSKII. *Physics*, **2**, p. 20, 2009.

[134] Y. WANG et al. *NPG Asia Materials*, **2**, p. 61–68, 2010.

[135] K. WANG et al. *Advances in Physics*, **58**, p. 321–448, 2009.

[136] P. CURIE. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **3**, p. 393–415, 1894.

[137] G. T. RADO. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, p. 609–610, 1961.

[138] V. J. FOLEN et al. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, p. 607–608, 1961.

[139] G. T. RADO et V. J. FOLEN. *Phys. Rev. Lett.*, **7**, p. 310–311, 1961.

[140] J. ZHAI et al. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 062510, 2006.

[141] S. DONG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, p. 2307, 2004.

[142] S. DONG et al. *J. Appl. Phys.*, **96**, p. 3382–3387, 2004.

[143] S. DONG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 182506, 2005.

[144] S. DONG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, p. 3534, 2004.

[145] S. DONG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, p. 4188, 2004.

[146] C.-W. NAN et al. *J. Appl. Phys.*, **103**, p. 031101–031101, 2008.

[147] M. I. BICHURIN et al. *Phys. Rev. B*, **64**, p. 094409, 2001.

tiques,^[148] etc. – montrant le fort potentiel d'un tel effet. Ce couplage a été démontré expérimentalement pour des matériaux massifs. Pour permettre l'intégration de matériaux multiferroïques dans des composants micro-électroniques, la réalisation de films minces utilisant des procédés industriels est nécessaire.

2.1.2 Propriétés de BiFeO₃

La ferrite de bismuth, de formule BiFeO₃, est l'un des rares multiferroïques intrinsèques avec des températures de transition MF supérieures à la température ambiante. Ce composé fait partie du groupe des *perovskites*, WEST^[149, p. 54] et a été étudié depuis la fin des années 50 pour ses propriétés multiferroïques. Synthétisé pour la première fois en 1957 par ROYEN et SWARS^[150], il a par la suite été étudié sous la forme de couches minces, notamment pour étudier l'influence des contraintes du substrat.^[151]

Forme massive

Sous la forme massive, le BFO cristallise sous sa phase α dans une structure de type rhomboédrique du groupe d'espace R3c. Cette symétrie permet l'existence simultanée d'un ordre antiferromagnétique et d'un ordre ferroélectrique. La maille peut être décrite selon deux mailles équivalentes. La maille complète représentée figure 2.1(a) correspond à une maille hexagonale de paramètres $a_{\text{hex}} = 5,58 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex}} = 13,87 \text{ \AA}$.

La deuxième représentation figure 2.1(b) correspond à deux mailles pseudocubiques, connectées par leur sommet et légèrement déformées selon la diagonale [111]. Les paramètres sont proches de $a_c = 3,96 \text{ \AA}$ et $\alpha_c = 89,4^\circ$. Le passage d'une représentation à l'autre peut se faire par l'intermédiaire d'une matrice de passage. Le type de représentation utilisé au niveau des plans cristallographiques sera indiqué par un indice « h » ou « c ».

Le diagramme de phase figure 2.2 montre que la fusion de BiFeO₃ est non congruente, et produit le composé Bi₂Fe₄O₉. Également, BiFeO₃ peut coexister avec Bi₂₅FeO₃₉. Cela explique la difficulté de synthèse de BFO, qui présente généralement des phases parasites qu'il est alors difficile d'éliminer par traitement thermique. Le BFO possède une seconde phase β orthorhombique, stable à plus haute température, mais qui ne possède pas de propriétés multiferroïques.

[148] M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY. *Nat. Mater.*, **7**, p. 425–6, 2008.

[149] A. R. WEST. *Solid state chemistry and its applications, Second edition*. 2014. P. 556.

[150] P. ROYEN et K. SWARS. *Angewandte Chemie*, **69**, p. 779–779, 1957.

[151] Y. YANG et al. *Comptes Rendus Physique*, **16**, p. 193–203, 2015.

[152] A. M. KADOMTSEVA et al. *Phase Transitions*, **79**, p. 1019–1042, 2006.

[153] C. EDERER et N. A. SPALDIN. *Phys. Rev. B*, **71**, p. 60401, 2005.

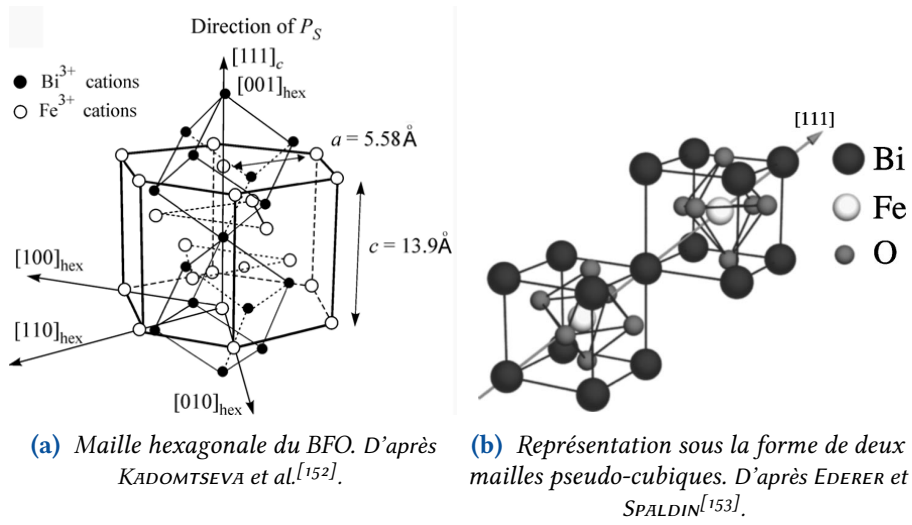


FIG. 2.1: Représentations de la maille de BFO sous sa forme massive.

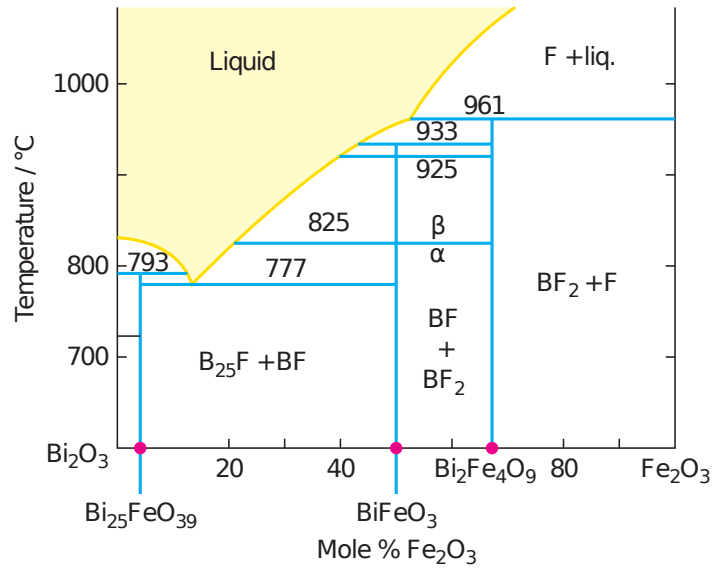


FIG. 2.2: Diagramme de phase de Bi₂O₃ – Fe₂O₃ contenant BiFeO₃. Seule la phase α du BFO présente des propriétés multiferroïques. D'après WEST^[149, p. 355].

TAB. 2.1: Valeurs mesurées de la polarisation de BiFeO₃ pour différents systèmes. D'après NEATON et al.^[154].

Refs.	P ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Échantillon
TEAGUE et al. ^[155]	6,1	monocristal massif, 77 K
UEDA et al. ^[156]	2,5	(Bi _{0.7} Ba _{0.3})(Fe _{0.7} Ti _{0.3})O ₃ (300 nm) sur SrTiO ₃ dopé au Nb
PALKAR et al. ^[157]	2,2	film polycristallin 200 nm
WANG et al. ^[158]	50 à 90	film épitaxié (400 nm à 100 nm) sur SrRuO ₃ /SrTiO ₃
YUN et al. ^[159]	35,7	film polycristallin (300 nm)
WANG et al. ^[160]	8,9	céramique massive
YUN et al. ^[161]	158	film polycristallin (300 nm), 90 K

Ferroélectricité Le caractère ferroélectrique du BFO a été démontré par VENEVTSEV et al.^[162] en 1960. La température de transition ferroélectrique se situe aux alentours de 820 °C.

La polarisation provient des électrons délocalisés des ions Bi. Ces électrons n'étant pas impliqués dans une liaison covalente, ils provoquent une asymétrie de charge au sein de la maille.

Différentes valeurs de polarisation ont été mesurées, sur des monocristaux ou des couches minces épitaxiées/polycristallines. Quelques unes de ces valeurs sont reportées tableau 2.1. Ainsi, les plus fortes valeurs de polarisation ont été obtenues par YUN et al.^[161], avec une polarisation rémanente de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à température ambiante. Le cycle de polarisation correspondant est reporté figure 2.3. Cependant, ces valeurs dépendent fortement de la qualité des cristaux étudiés, et de leur structure. LEBEUGLE et al.^[163] ont ainsi obtenu une valeur de polarisation de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ selon la direction [111] du système pseudo-cubique. Cette forte valeur de polarisation ainsi que sa température de Curie élevée font du BFO un excellent candidat pour des applications industrielles utilisant ses propriétés ferroélectriques, comme dans le cas d'une FeRAM.

[155] J. R. TEAGUE et al. *Solid State Communications*, **8**, p. 1073–1074, 1970.

[156] K. UEDA et al. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, p. 555, 1999.

[157] V. R. PALKAR et al. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, p. 1628, 2002.

[158] J. WANG et al. *Science*, **299**, p. 1719–1722, 2003.

[159] K. Y. YUN et al. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, p. 3981, 2003.

[160] Y. P. WANG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, p. 1731, 2004.

[161] K. Y. YUN et al. *J. Appl. Phys.*, **43**, p. L647–L648, 2004.

[162] Y. N. VENEVTSEV et al. *Kristallografiya*, **5**, p. 620, 1960.

[163] D. LEBEUGLE et al. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, p. 2907, 2007.

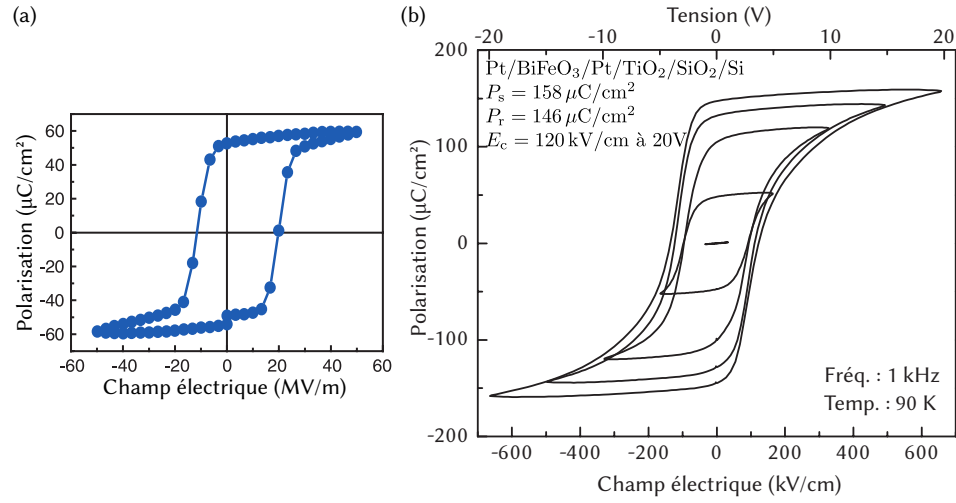


FIG. 2.3: (a) Cycle ferroélectrique pour une couche de BFO épitaxiée de 200 nm d'épaisseur, à température ambiante. D'après WANG et al.^[158].
(b) Cycle ferroélectrique pour du BFO polycristallin 300 nm à 90 K. D'après YUN et al.^[161].

Antiferromagnétisme La structure antiferromagnétique du BFO a été déterminée par mesures de diffraction des neutrons^[164] ou d'effet Mössbauer.^[165] Cette structure est de type G, c'est-à-dire que le BFO possède des plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement entre eux (plans $[111]_c$ dans le système cubique ou $[001]_h$ dans le système hexagonal). Elle possède une température de NÉEL d'environ 643 K.^[166,167] L'ordre des spins au sein du cristal n'est pas homogène, mais possède une modulation spatiale.^[168] Cette modulation s'exprime par une structure magnétique de type cycloïdale le long de l'axe $[110]_h$, périodique de longueur d'onde d'environ 62 nm.^[152] À cause de la présence de cette cycloïde, le couplage magnéto-électrique reste faible. Cependant, il a été montré qu'en présence d'un champ fort ($B > 18 \text{ T}$), un ordre magnétique sans cycloïde apparaît. Cette ordre magnétique correspond à un état canté des spins, et possède donc un moment magnétique rémanent non nul.

[164] S. V. KISELEV et al. *Soviet Physics Doklady*, **7**, p. 742, 1963.

[165] V. G. BHIDE et M. S. MULTANI. *Solid State Communications*, **3**, p. 271–274, 1965.

[166] D. LEBEUGLE et al. *Phys. Rev. B*, **76**, p. 24116, 2007.

[167] F. BAI et al. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 032511, 2005.

[168] I. SOSNOWSKA et al. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **15**, p. 4835–4846, 1982.

Sous la forme d'une couche mince monocristalline, il a été proposé^[167] puis expérimentalement confirmé par diffraction des neutrons^[10] que cette modulation cycloïdale se brise par l'application d'une contrainte épitaxiale (avec $t_{\text{BFO}} < 240 \text{ nm}$). SANDO et al.^[169] ont évalué le domaine de stabilité en contrainte de la cycloïde entre -1,5% et 0,5%. À plus forte épaisseur, et dans le cas où la contrainte est relaxée, d'autres mesures ont confirmé la présence de la cycloïde.^[170]

Sous la forme d'une couche mince polycristalline, cet ordre incommensurable ne peut exister pour des tailles de grains inférieures à la période de la cycloïde.^[171,172] La structure des spins est alors cantée et présente un comportement faiblement ferromagnétique.

2.2 Le permalloy $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$

Le permalloy (Py) est un alliage de nickel et de fer, de composition proche de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. Sa structure est de type cubique face centrée, avec un paramètre de maille $a \approx 3,5 \text{ \AA}$. La figure 2.4 montre le diagramme de phase Fe–Ni.

Le Py est un matériau souvent utilisé du fait de ses propriétés magnétiques exceptionnelles. Il possède en effet une forte perméabilité magnétique comparée à celle présentée par d'autres métaux de transition comme Ni ou Co, ce qui le rend intéressant pour des applications en dynamique (faible largeur de raie).

La valeur d'aimantation massique du Py est d'environ 800 kA/m^2 . Sous la forme de couches minces, sa valeur est généralement plus faible, et décroît pour une épaisseur décroissante de Py, comme illustré figure 2.5.

Le Py est également connu pour être un matériau ferromagnétique doux, c'est-à-dire qu'il possède une faible coercivité, d'environ 10 mT à 40 mT .^[21,66] Celle-ci dépend fortement des conditions de croissance. L'application d'un champ magnétique lors du dépôt et parallèlement à la couche induit un axe d'anisotropie uniaxiale. L'origine de cette anisotropie est complexe. La direction de son axe n'est donc pas toujours parallèle au champ de dépôt, et peut varier en fonction de l'épaisseur de Py.

[169] D. SANDO et al. *Nature materials*, **12**, p. 641–6, 2013.

[170] X. KE et al. *Phys. Rev. B*, **82**, p. 134448, 2010.

[171] P. JALKANEN et al. *The journal of physical chemistry letters*, **5**, p. 4319–23, 2014.

[172] F. HUANG et al. *Scientific reports*, **3**, p. 2907, 2013.

[173] K. OUNADJELA et al. *Le Journal de Physique Colloques*, **49**, p. C8–1709–C8–1710, 1988.

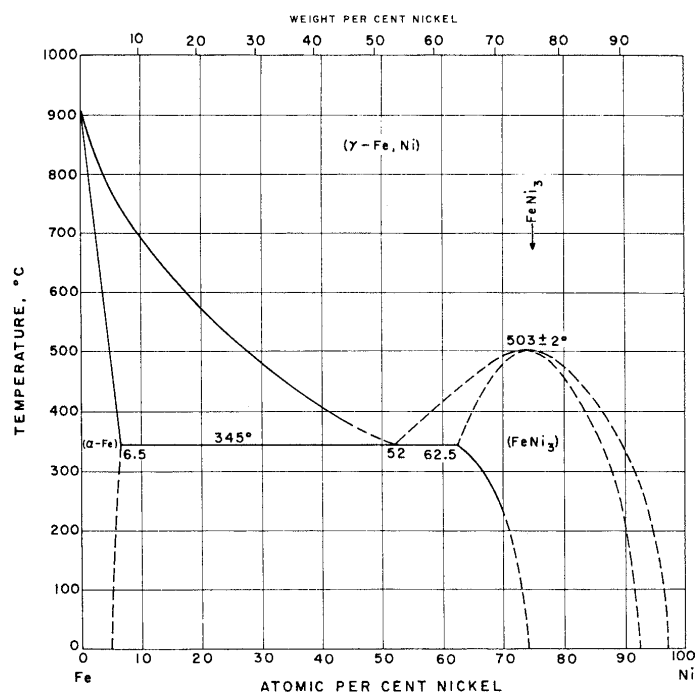


FIG. 2.4: Diagramme de phase de l'alliage Fe-Ni. D'après CULLITY et GRAHAM^[21, p. 337].

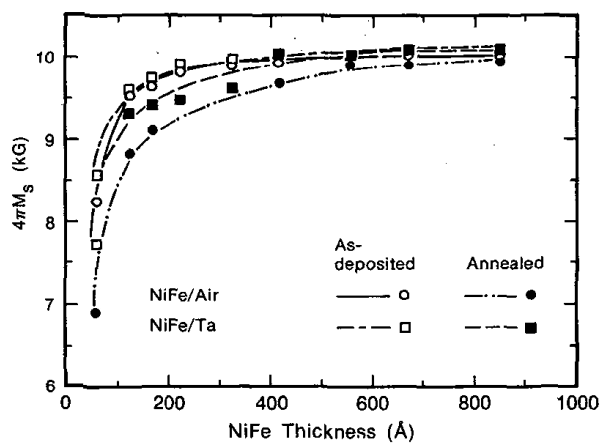


FIG. 2.5: Évolution de l'aimantation en fonction de l'épaisseur de Ni₈₁Fe₁₉, avec une couche de protection (Ta) et sans couche (air), et selon la présence d'un recuit. D'après OUNADJELA et al.^[173].

2.3 Technique de croissance : la pulvérisation cathodique radiofréquence

La synthèse de films minces requiert l'utilisation de méthodes de croissance spécifiques. De nombreux procédés existent, chacun présentant des avantages et inconvénients selon l'épaisseur du film, le type de matériau, ou la structure à réaliser. Ces méthodes de croissance peuvent être divisées en deux catégories principales : les méthodes physiques, incluant différentes techniques d'évaporation ou de dépôts par décharge plasma ; les méthodes par voies chimiques, en phase liquide ou vapeur.

La présentation de l'ensemble des techniques a été abordé dans différents ouvrages, comme celui de SESHAN^[174]. Nous ne présenterons ici que celle de pulvérisation cathodique radiofréquence, qui correspond à la méthode utilisée dans la réalisation des couches minces de $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ présentés dans cette thèse. Cette technique est l'un des deux procédés de croissance utilisés par le laboratoire, le deuxième étant une technique d'épitaxie en phase liquide. Suivra ensuite la description du protocole de croissance des couches minces.

Principe

La pulvérisation cathodique radiofréquence (*RF sputtering*) est une technique de synthèse utilisant la condensation d'une vapeur métallique. Cette vapeur est produite à partir d'une ou plusieurs sources (appelées cibles) constituées du matériau ou des éléments à déposer.

La machine de dépôt est composée d'une enceinte, dans laquelle sont placés les cibles ainsi que le substrat servant de support au film, d'une armoire de commande et d'un générateur, et également d'un ensemble de pompes afin de réaliser le vide dans l'enceinte. La figure 2.6 reproduit le schéma de l'ensemble du système, avec les cibles fixées sur la partie supérieure de l'enceinte. Chaque cible est en contact avec une cathode, isolée électriquement de l'enceinte et connectée à un générateur de tension alternative de fréquence 13,56 MHz.

Dans un premier temps, un système de pompes permet d'obtenir un vide secondaire à l'intérieur de l'enceinte. Généralement, une pompe primaire est utilisée pour amener l'intérieur de l'enceinte de la pression atmosphérique jusqu'à des pressions de 10^{-2} mbar. Une pompe turbomoléculaire placée entre l'enceinte et la pompe primaire permet ensuite d'obtenir des pressions de 10^{-7} mbar. Cette pression constitue le vide initiale (*base pressure*) nécessaire à chaque dépôt, afin de vider l'enceinte des impuretés volatiles.

[174] K. SESHAN. *Handbook of Thin Film Deposition*, 3rd edition. Sous la dir. de W. ANDREW. 2012.

[175] G. RENO. *Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : synthèse et élaboration*, , nm610, 2016.

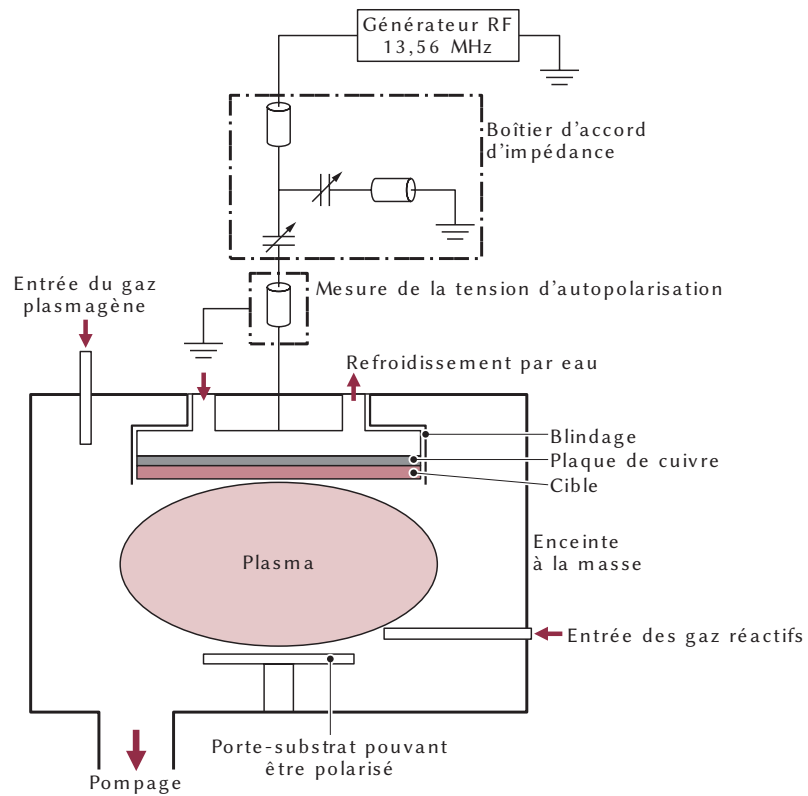


FIG. 2.6: Schéma d'un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique RF. D'après RENOUE^[175].

Ensuite, un gaz (généralement un gaz rare comme l'argon, ne réagissant pas avec les matériaux déposés) est insufflé dans la chambre sous une pression de l'ordre de quelques mbar. La décharge créée par la différence de potentiel au niveau de la cathode ionise le gaz, qui forme alors un plasma. La fréquence d'excitation du plasma est réglée de manière à ce que les cations, plus lourds que les électrons, ne puissent pas être influencés par le champ alternatif. En revanche, les électrons étant beaucoup plus mobiles, leur parcours moyen dans le plasma est plus important, ce qui augmente ainsi sa densité. Il est à noter qu'une tension alternative n'est pas une condition nécessaire à la création du plasma et au processus de dépôt. Une tension continue est en effet suffisante, mais nécessite des cibles conductrices afin d'évacuer les électrons. Dans le cas d'une cible isolante (par ex. un oxyde), elle induirait une trop forte accumulation de charges au niveau du substrat et de la cible. Entre le générateur et la cathode est placé un boîtier d'accord d'impédance, ainsi qu'un condensateur d'autopolarisation. Le boîtier d'accord (correspondant à un filtre RLC) permet d'optimiser la puissance transmise par le générateur au plasma, en modifiant le déphasage entre courant et tension. Ce réglage se fait par la lecture de la puissance réfléchie. Le condensateur d'autopolarisation bloque tout courant entre la cathode et le générateur. La surface de la cathode étant petite devant celle de l'enceinte portée à la masse, le condensateur se charge négativement côté cible. Le potentiel négatif ainsi créé au niveau de la cible permet d'accélérer les cations d'Ar vers la cible, amorçant le phénomène de pulvérisation. L'énergie cinétique des ions Ar est transmise à la cible, ce qui provoque l'éjection d'amas d'atomes, qui se déposent progressivement sur le substrat. La tension mesurée au niveau du condensateur (tension d'autopolarisation) est alors caractéristique des conditions de dépôt. Cette légère différence de potentiel entre la cible et le substrat permet d'accélérer les cations du nuage ionique vers la cible.

Le processus de pulvérisation peut se quantifier en matière de rendement, déterminé par le nombre d'atomes éjectés de la cible comparé au nombre de particules incidentes du plasma. Ce rendement dépend :

- de la géométrie (distance, inclinaison de la cible)
- de la nature de la cible (composition, surface)
- de l'énergie transmise au plasma (puissance du générateur)
- de la nature du substrat/couche tampon (pour les faibles épaisseurs, c.-à-d. quelques nanomètres)

La variation de ces paramètres permet de modifier les conditions de pulvérisation, et ainsi contrôler les propriétés physiques du film.

Description du bâti

Le bâti de dépôt utilisé au cours de cette thèse est de marque *Leybold Heraeus Z550*, visible figure 2.7. Il est constitué de trois logements pour cible, d'un diamètre

de 10 cm, placées dans la partie supérieure de la chambre. Un disque permet de masquer les cibles, et par rotation découvrir alternativement chaque emplacement. Les substrats sont posés sur un porte-échantillon fixé au plateau, à une distance approximative de 5 cm des cibles. Cette distance, inférieure au diamètre des cibles, permet de s'assurer d'une bonne homogénéité des couches déposées, que ce soit en épaisseur ou en composition. Le plateau est également mobile en rotation, afin d'amener les échantillons en dessous de la cible voulue.

Le porte-échantillon est composé de deux aimants permanents, situés de part et d'autre de l'emplacement de l'échantillon. Ils permettent de générer un champ magnétique planaire d'environ 24 kA/m (soit 300 Oe). Ce champ est nécessaire dans le cas de dépôts magnétiques, afin d'induire un axe de facile aimantation.

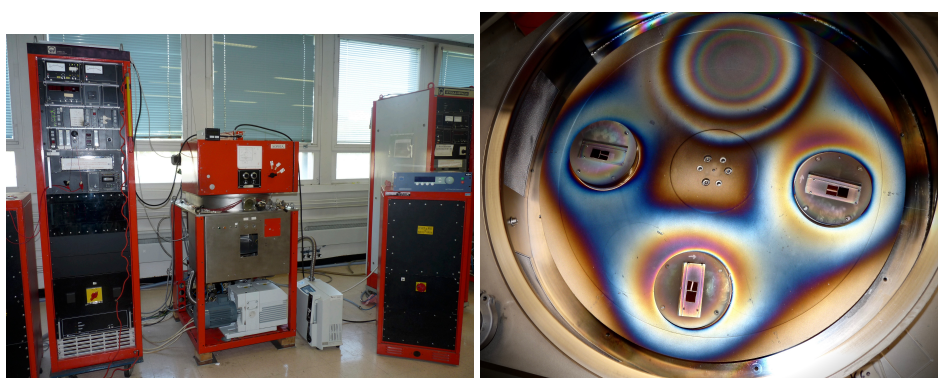


FIG. 2.7: Photographie du bâti de pulvérisation, ainsi que de la chambre à vide. Les trois porte-échantillons sont équipés d'un système d'aimant, appliquant un champ uniforme planaire. La quatrième position vide permet d'effectuer une prépulvérisation sans affecter les échantillons.

Élaboration des couches minces

L'ensemble des couches déposées ont été réalisées par pulvérisation cathodique. Le vide initial est d'environ 5×10^{-7} mbar.

Avant chaque dépôt, une étape de prépulvérisation est nécessaire. En effet, lors de l'ouverture ou de la manipulation des cibles, une couche d'oxydation ou des impuretés peuvent se former à la surface, notamment au contact de l'humidité de l'air. Une pulvérisation de quelques dizaines de minutes sans présence du substrat permet ainsi d'éviter toute impureté au cours du dépôt.

Les conditions de dépôt sont contrôlées par les paramètres de pression d'argon et la puissance transmise à la cible. Le temps de dépôt définit alors l'épaisseur de la couche.

TAB. 2.2: Conditions de dépôt pour les trois éléments Pt, BFO et Py. La calibration effectuée au profilomètre permet d'obtenir la vitesse de croissance. Cette calibration est à refaire après chaque changement de cible, et n'est donnée ici qu'à titre indicatif.

Cible	Puissance (W)	P (mbar)	v_{dep} (nm/s)
Pt	200	5×10^{-3}	0,38
BFO	200	80×10^{-3}	0,27
Py	200	8×10^{-3}	0,41

Les conditions de dépôt pour les trois éléments utilisés sont indiquées tableau 2.2, avec la vitesse de dépôt v_{dep} correspondant à une des calibrations.

2.4 Techniques d'analyse

2.4.1 Propriétés morphologiques et micro-structurales

L'étude de la morphologie et micro-structure des films minces a été réalisée à l'aide de différentes techniques : la profilométrie, la diffraction des rayons X (XRD, *X-ray diffraction*) et la microscopie à force atomique (AFM, *atomic force microscopy*).

Profilométrie

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, il est nécessaire de déterminer la vitesse de pulvérisation pour chaque condition de dépôt. De plus, l'épaisseur des couches pouvant être de quelques nanomètres (c.-à-d. moins de 10 s de temps de dépôt), il est également nécessaire d'inclure l'épaisseur de la couche déposée lors du mouvement du cache.

L'une des méthodes utilisées consiste à réaliser pour chaque cible des échantillons de calibration (l'un correspondant à un dépôt seul, l'autre à de multiples rotations du masque), chacun possédant une zone recouverte par un masque où le dépôt ne sera pas réalisé. La différence entre la surface du dépôt et celle du substrat est alors mesurée à l'aide d'un profilomètre à pointe (modèle *KLA-Tencor P10*). Le principe de mesure consiste à déplacer l'échantillon, en contact avec un stylet dont la pointe est un diamant de 5 μm de rayon de courbure. Le stylet étant relié à un système de mesure piezoélectrique, tout déplacement vertical entraîne une variation sa capacité, notamment au niveau de la marche entre la zone sans dépôt et le film. Il est alors possible d'en déduire la vitesse de dépôt.

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X peut être utilisée selon différents modes :

- analyse des phases (configuration Bragg-Brentano) ;
- épaisseur des couches, rugosité (réflectométrie) ;
- texture.

Deux diffractomètres différents ont été utilisés. Le premier (de marque *Panalytical*, modèle *Empyrean*, avec une anti-cathode en Cu et un détecteur *Pixcell-3D*) est un diffractomètre pour poudre/couches minces, qui fournit une courbe de diffraction donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction (capteur linéaire). Le deuxième modèle (type *Oxford*, modèle *X-Calibur-2*, anti-cathode au molybdène, détecteur *Sapphire-2*), donne un diffractogramme en deux dimensions. Bien qu'il ne soit pas adapté pour des mesures quantitatives de couches minces, il permet d'étudier les variations en température des phases (jusqu'à 77 K).

Principe Le diffractomètre est composé d'une ligne optique (illustrée figure 2.8), entre le générateur de rayons X (anti-cathode) et le détecteur. Les rayons X sont produits à l'aide d'un filament en tungstène, chauffé dans un tube sous vide. Sous la chaleur, des électrons sont éjectés du filament. Un champ électrique (20 à 60 kV) permet de les accélérer vers l'anti-cathode (anode) constituée d'un matériau comme du cuivre ou du molybdène. La collision des électrons avec la cathode produit par divers processus un spectre d'émission continu dans la gamme des rayons X. Ajouté à cela, lorsque l'énergie cinétique des électrons incidents est supérieure à celle d'ionisation des électrons de cœur des atomes de l'anti-cathode, des raies d'émission X sont générées. Elles proviennent de la recombinaison d'électrons des niveaux d'énergie supérieure vers les niveaux vacants. Dans le cas du Cu, deux raies de longueur d'onde proches sont produites : $K_\alpha = 1,541\,84\text{ \AA}$ et $K_\beta = 1,392\,22\text{ \AA}$.

Le deuxième élément de la ligne optique est composé d'un filtre ne laissant passer que la raie K_α . Viennent ensuite différentes fentes et collimateurs afin d'avoir un faisceau fin et directif.

Les atomes de l'échantillon à analyser s'organisent généralement sous la forme de structures périodiques, dont l'espacement entre les différents plans sont de l'ordre de grandeur de l'ångström, comme K_α . Ainsi, un matériau non amorphe diffracte donc les rayons X, et agit comme un réseau où seules certaines directions de diffraction sont autorisées selon l'espacement d_{hkl} entre les plans d'atomes (schématisé figure 2.9). La loi de BRAGG donne l'expression entre les directions autorisées θ et l'espacement d_{hkl} :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta), \quad (2.1)$$

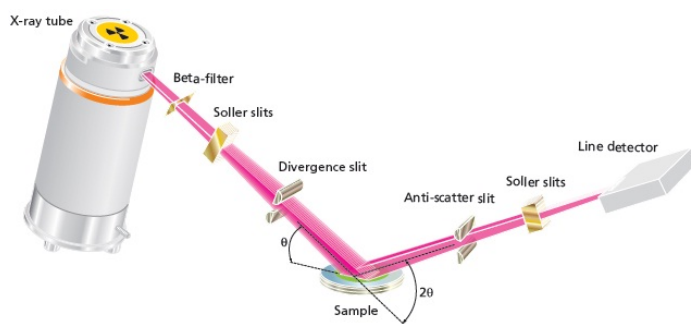


FIG. 2.8: Représentation schématique de la ligne optique du diffractomètre, avec de gauche à droite : tube à rayons X, filtre K_β , fentes de Soller (lames de cuivre parallèles), fente de divergence, fente anti-diffusion, fentes de Soller, détecteur. D'après ARKIN^[176].

où λ correspond à la longueur d'onde de la raie X considérée, et n l'ordre de diffraction (généralement, seul le premier ordre $n = 1$ est détectable).

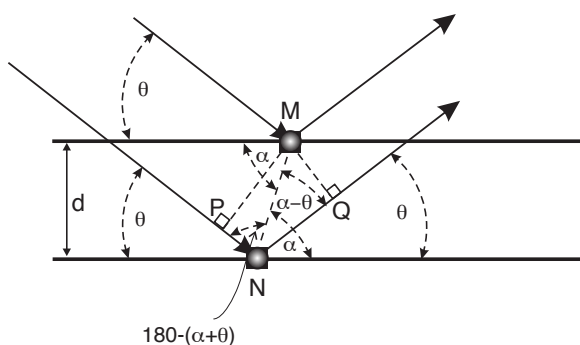


FIG. 2.9: Illustration de la géométrie pour le calcul de la loi de BRAGG. D'après DINNEBIER et BILLINGE^[177, p. 5].

Dans le cas d'un monocristal ou d'une couche épitaxiée, les directions de diffraction sont discrètes et imposées par la symétrie du cristal par rapport à la direction du faisceau incident. Dans le cas d'une couche polycristalline, les directions de diffraction forment des cônes de direction parallèle au faisceau de rayons X. L'angle au sommet est donné par la loi de BRAGG.

[177] R. E. DINNEBIER et S. J. L. BILLINGE. *Powder Diffraction*. Sous la dir. de R. E. DINNEBIER et S. J. L. BILLINGE. 2008. DOI : 10.1039/9781847558237.

Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (ou AFM pour *atomic force microscopy*) est une technique de microscopie à champ proche qui permet de sonder le relief d'une surface.^[178-180] La technique consiste à faire parcourir une pointe supportée par un microlevier, comme illustré figures 2.10(a) et 2.10(b). Différents modes (contact, tapping, résonnant) sont utilisés selon la distance pointe-surface.^[181] En mode tapping, la pointe très proche de la surface subit de la part de celle-ci une force attractive ou répulsive selon la distance pointe-surface mesurée par la déviation du levier. La stabilisation au cours du balayage de la position de la pointe par rapport à la surface permet d'obtenir une image iso-force, qui reflète la topographie du chemin parcouru. En effectuant plusieurs passes, et en décalant le point initial, cette méthode permet d'obtenir une image topographique en deux dimensions de la surface.

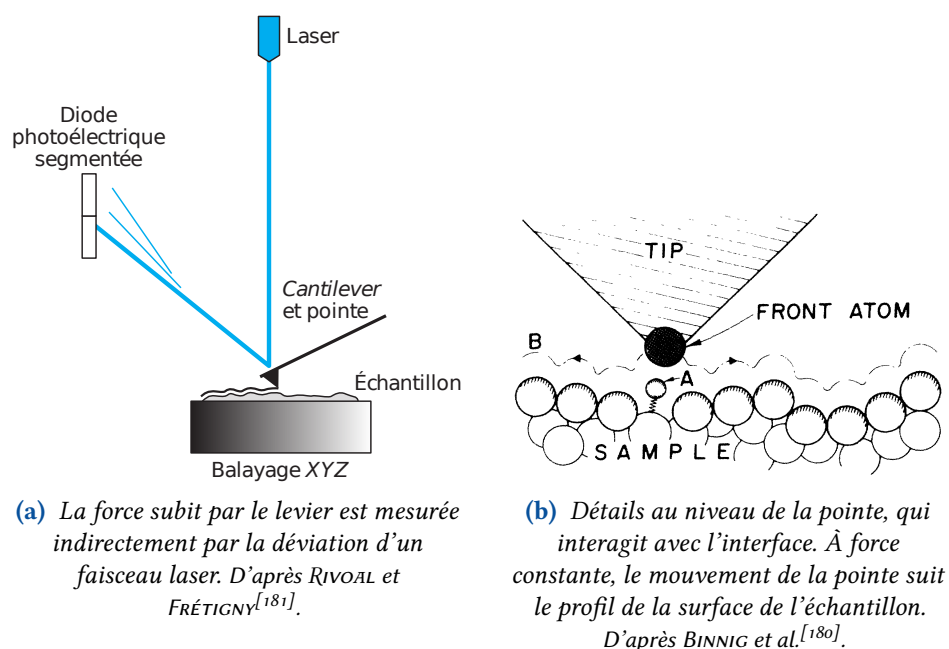


FIG. 2.10: Principe de mesure de la microscopie à force atomique.

[178] E. MEYER. *Progress in Surface Science*, **41**, p. 3-49, 1992.

[179] X. XIE et al. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, **54**, p. 1-48, 2006.

[180] G. BINNIG et al. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, p. 930-933, 1986.

[181] J.-C. RIVOAL et C. FRÉTIGNY. *Techniques de l'ingénieur Mesures tridimensionnelles et états de surface*, , 2016.

À partir de ces résultats, il est possible d'extraire un critère dit de rugosité de la surface, qui correspond à un écart type du profil de hauteur de la surface. Ce critère (rms pour *root mean square*) s'exprime par :

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}. \quad (2.2)$$

Le principe de l'AFM se basant sur la mesure de la force s'exerçant sur le levier, d'autres utilisations sont possibles comme par exemple la mesure de l'interaction magnétique (MFM pour *magnetic force microscopy*) ou électrique (PFM pour *piezoelectric force microscopy*) entre l'échantillon et la pointe. Ces modes n'ont pas été utilisés dans le cadre de cette thèse.

2.4.2 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des échantillons ont été mesurées à l'aide de deux équipements : un magnétomètre vectoriel à échantillon vibrant (VVSM, pour *vector vibrating sample magnetometer*), et un magnétomètre à SQUID (*superconductive quantum interference device*).

Magnétomètre à échantillon vibrant

Mesures standards Le VSM permet de mesurer le moment magnétique d'un échantillon en fonction du champ magnétique appliqué.^[182–184] Certains appareils sont également conçus pour effectuer des mesures en température.^[185] Le VSM utilisé est de fabrication non commerciale, et permet de mesurer les deux composantes du moment magnétique, d'où la dénomination de « vectoriel ».

L'ensemble est composé d'un électro-aimant, alimenté par un générateur de courant, d'une tête vibrante sur laquelle est fixée une canne, et d'une cellule de mesure composée de 8 bobines au centre desquelles est placé le bout de la canne recueillant l'échantillon. La cellule de mesure et l'échantillon sont placés dans l'entrefer de l'aimant permanent, afin que le champ appliqué soit uniforme. Les bobines sont maintenues fixes par rapport à l'entrefer, de manière à limiter les fluctuations du champ et tout bruit électrique subséquent. La mesure du champ est effectuée par une sonde de HALL et permet de contrôler précisément la valeur du champ appliqué. La précision en champ est alors de l'ordre de 1×10^{-5} T, avec une valeur maximale de 2 T. La

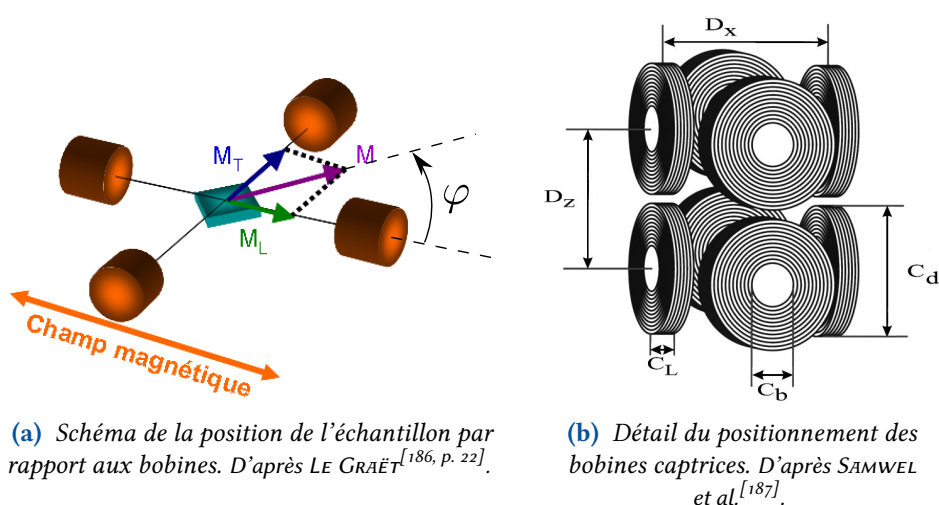
[182] S. FONER. *Review of Scientific Instruments*, **30**, p. 548, 1959.

[183] S. R. HOON. *European Journal of Physics*, **4**, p. 61–67, 1983.

[184] S. R. HOON et S. N. M. WILLCOCK. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, **21**, p. 772–785, 1988.

[185] A. NIAZI et al. *Current Science*, **79**, p. 99, 2000.

canne est animée d'un mouvement oscillant, d'une fréquence de 83,9 Hz, qui permet de faire varier le flux magnétique en provenance de l'échantillon. Celui-ci est détecté par deux jeux de 4 bobines, permettant d'obtenir une variation de flux magnétique parallèlement et perpendiculairement à la direction du champ magnétique de l'entrefer. L'ensemble est représenté figure 2.11. De part la loi de LENZ, la tension mesurée au niveau des bobines captrices est proportionnelle à la variation du flux traversant les bobines. Ce flux étant proportionnel au moment magnétique de l'échantillon, cette méthode permet une mesure directe des deux composantes du moment magnétique, parallèlement et perpendiculairement au champ. Également, la tension mesurée étant très faible, son amplitude peut être calculée par détection synchrone, en utilisant le signal de commande de la canne.



(a) Schéma de la position de l'échantillon par rapport aux bobines. D'après LE GRAËT^[186, p. 22].

(b) Détail du positionnement des bobines captrices. D'après SAMWEL et al.^[187].

FIG. 2.11: Cellule de mesure du magnétomètre à échantillon vibrant. Les composantes longitudinales et transverses du moment magnétique sont représentées par m_L et m_T . La direction de vibration de la canne est perpendiculaire au plan des bobines.

Comme représenté figure 2.11(a), l'échantillon est de forme carrée d'une surface d'environ 1 cm^2 . Une taille d'échantillon plus grande peut être utilisée, l'espace entre les bobines étant d'environ 2 cm. Il serait cependant nécessaire d'utiliser un échantillon de forme sphérique, afin de permettre sa rotation totale dans la cellule. Également, un trop faible espacement entre les bobines et l'échantillon risque de fausser les mesures, le moment magnétique n'étant plus ponctuel par rapport aux bobines. Pour

[186] C. LE GRAËT. «Nano-structures ferromagnétique/anti-ferromagnétique pour applications en hyperfréquence». Thèse de doct. 2011.

[187] E. O. SAMWEL et al. *Review of Scientific Instruments*, **69**, p. 3204–3209, 1998.

les mesures présentées dans cette thèse, seuls des échantillons de forme carrée ont été utilisés. Cette forme présente l'avantage de repérer facilement les axes d'anisotropie de l'échantillon, le champ de dépôt étant appliqué perpendiculairement/parallèlement à ses bords. Le champ de dépôt H_{dep} correspond donc à la direction de référence de l'échantillon. L'angle entre le champ $\vec{H}$ positif du cycle et $\vec{H}_{\text{dep}}$ est alors noté φ , comme indiqué figure 2.11(a). L'application d'un cycle en champ selon cette direction produit ainsi un champ d'échange négatif, l'axe d'anisotropie unidirectionnelle étant plus ou moins orientée selon le champ de dépôt (en considérant le couplage F-AF parallèle à l'interface). Ainsi, par convention, lors de la présentation des mesures azimutales, le demi-cadrant droit correspondra à un champ d'échange négatif, tandis que le cadrant de gauche aura un champ d'échange positif.

Du fait de la mesure des deux composantes du moment magnétique, il est possible d'étudier les processus mis en jeu lors du renversement. La figure 2.12 présente un exemple de cycle mesuré au VSM pour un échantillon de BFO(29 nm)/Py. Différents paramètres peuvent être extraits des moments magnétiques longitudinaux m_L et transverses m_T (notés avec un M en majuscule pour l'aimantation, soit M_L et M_T). Les paramètres issus des branches à champ croissant et décroissant seront distingués respectivement par un exposant «+» et «-». Les champs H_c^+ et H_c^- correspondent ainsi aux valeurs de champ pour lesquels le moment longitudinal s'annule. Le moment longitudinal à champ nul correspond aux moments rémanents, notés m_r^+ et m_r^- (M_r pour l'aimantation rémanente), tandis que la saturation de m_L est notée m_s (M_s pour l'aimantation à saturation). Enfin, pour le moment transverse, le paramètre important correspond à l'extremum max $|m_T|$ défini par la position du pic principal de chaque branche, notés respectivement m_t^+ et m_t^- .

De ces paramètres expérimentaux, d'autres valeurs peuvent être déduites. Le champ coercitif H_c est défini comme la largeur du cycle, soit

$$H_c = \frac{H_c^+ - H_c^-}{2}. \quad (2.3)$$

Le champ d'échange correspond au décalage du cycle, soit

$$H_e = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2}. \quad (2.4)$$

Il est possible de caractériser le moment rémanent par les termes de moment moyen m_r et d'asymétrie Δm_r , soit

$$m_r = \frac{|m_r^+| + |m_r^-|}{2} \quad (2.5)$$

$$\Delta m_r = \frac{|m_r^+| - |m_r^-|}{2}. \quad (2.6)$$

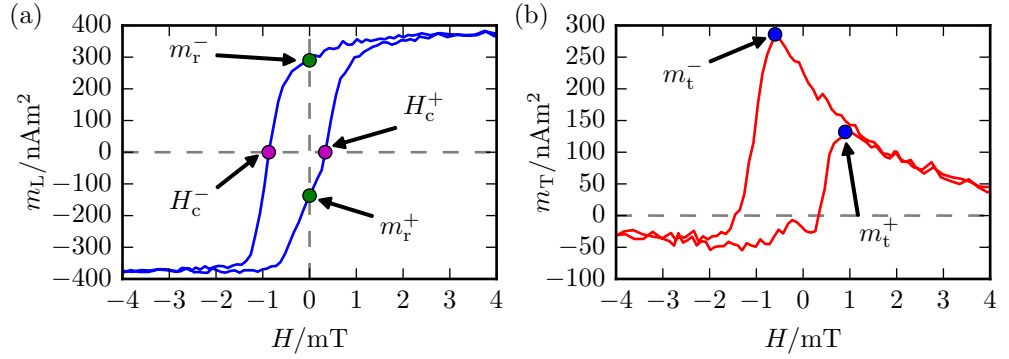


FIG. 2.12: Exemple de renversement d'aimantation obtenu au VSM (BFO(29 nm)/Py), avec le moment magnétique (a) longitudinal et (b) transverse. Les différents paramètres affichés sont calculés par régression linéaire entre deux points consécutifs. Les exposants + et - correspondent respectivement aux branches à champ croissant et décroissant.

De la même manière, pour l'extremum du transverse :

$$m_t = \frac{|m_t^+| + |m_t^-|}{2} \quad (2.7)$$

$$\Delta m_t = \frac{|m_t^+| - |m_t^-|}{2}. \quad (2.8)$$

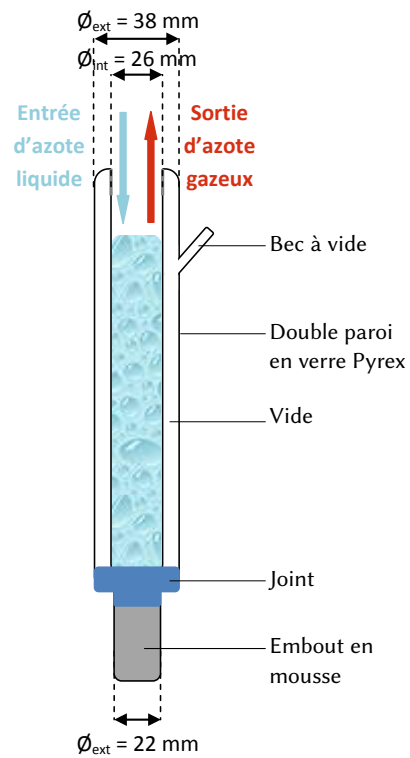
Cryostat à immersion À mon arrivée en thèse, le VSM utilisé par le laboratoire était conçu uniquement pour des mesures à température ambiante. De manière à pouvoir observer le comportement des couches magnétiques à une température différente de l'ambiante, nous avons donc cherché à mettre au point un système permettant de modifier la température de l'échantillon, tout en gardant le dispositif fonctionnel pour les mesures à température ambiante.

Différents systèmes commerciaux de cryostat sont disponibles, mais nécessitent une modification de la cellule de mesure, celle-ci ne permettant l'insertion que d'un système de faible diamètre du fait de ses dimensions réduites. La principale contrainte consiste donc à obtenir un système s'insérant parfaitement au niveau de la cellule de mesure, et à ne pas perturber thermiquement son fonctionnement. Un tel système nécessite également un dispositif complexe de régulation de la température, généralement réalisé par génération d'un flux gazeux à basse température.

Devant ces difficultés, nous avons choisi de concevoir un cryostat à immersion permettant de contenir de l'azote liquide, et d'accueillir un échantillon, le tout étant



(a) Première version du cryostat, sans isolation.



(b) Schéma pour un cryostat avec une paroi double sous vide.

FIG. 2.13: Dispositif et schéma du cryostat permettant le refroidissement de l'échantillon.

facilement démontable. Le principe d'un cryostat à immersion est de plonger l'échantillon à étudier dans un fluide cryogénique à pression ambiante. Celui-ci étant en ébullition, sa température est connue et reste constante. Le premier essai du dispositif est visible figure 2.13(a). Suivant les premiers résultats positifs de ce système, nous avons par la suite amélioré ce cryostat par l'utilisation de doubles parois en verre, comme représenté sur le schéma figure 2.13(b). Les plans ont été soumis à Mr. Claude CALVARIN du service verrerie de l'UBO. Le processus de fabrication est visible figure 2.14.

Afin d'obtenir une isolation convenable, le vide a été réalisé entre la double paroi de verre en branchant le « bec » du cryostat sur l'enceinte de pulvérisation. Le bec est alors scellé sur place par le verrier. Le vide ainsi obtenu est estimé entre 10^{-6} mbar et 10^{-5} mbar. Deux versions sont représentées figure 2.15.

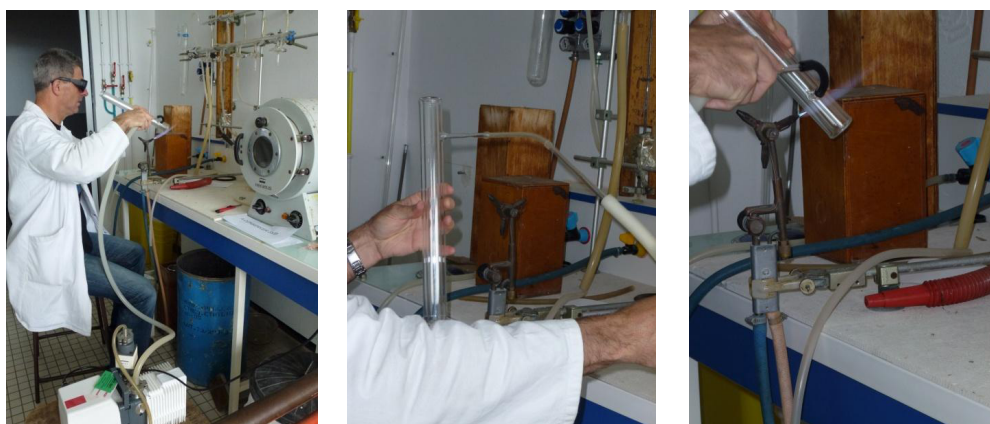


FIG. 2.14: Réalisation du cryostat par Claude CALVARIN. Photographies de Marine ESSAYAN.

Le cryostat ainsi conçu se fixe au niveau du bâti de l'électro-aimant, et est rempli d'azote liquide une fois l'échantillon en place. Il est ainsi possible d'effectuer un refroidissement sous champ. Du fait de l'ébullition de l'azote, sa température est d'environ 77 K. La fixation au niveau du bâti permet de limiter les perturbations mécaniques liées à l'ébullition, et la double paroi évite le refroidissement des bobines.



FIG. 2.15: Deux versions du cryostat, avec en haut une double paroi au niveau des bobines. Cette version permet de ne pas influencer thermiquement les bobines, mais oblige à réduire la taille de l'échantillon étudié.

Magnétomètre SQUID

L'évolution en température du renversement d'aimantation a été mesurée par magnétométrie SQUID.^[188,189] L'ensemble des mesures a été effectué au département de physique de l'université de Johannesburg, en Afrique du Sud.

Le magnétomètre utilisé est un appareil commercial de mesure de propriétés magnétiques (modèle MPMS-7XL, pour *Magnetic Property Measurement System*), commercialisé par la société *Quantum Design*. Ce dispositif permet selon les options de réaliser des mesures d'aimantation sur une plage de température allant de 0,45 K à 400 K, et pour un champ magnétique appliqué jusqu'à 7 T. Différents types de cannes supportant l'échantillon peuvent être utilisés, par exemple afin de mesurer des propriétés de transport électrique, ou bien pour permettre la rotation de l'échantillon par rapport au champ appliqué.

Capteur SQUID La magnétométrie SQUID s'est développée à partir de la découverte du phénomène de supercourant, prédit en 1962 par JOSEPHSON.^[190,191] Ce phénomène, appelé par la suite effet JOSEPHSON, se produit lorsque deux matériaux dans un état supraconducteur sont séparés par une fine couche (de l'ordre de quelques nanomètres) non supraconductrice, formant une jonction. Un courant tunnel de paires

[188] J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. *The SQUID Handbook*. Sous la dir. de J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. T. 1. 2004. DOI : 10.1002/3527603646.

[189] J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. *The SQUID Handbook*. Sous la dir. de J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. T. 2. 2006. P. 653. DOI : 10.1002/9783527609956.

[190] B. D. JOSEPHSON. *Review of Modern Physics*, **46**, p. 251–254, 1974.

[191] B. D. JOSEPHSON. *Physics Letters*, **1**, p. 251–253, 1962.

de COOPER se manifeste alors, même en l'absence de différence de potentiel entre les deux matériaux supraconducteurs.

Du fait de leur propriétés, ces jonctions sont aujourd'hui utilisées au sein de différents composants électroniques dans de nombreux domaines d'applications. En particulier, la réalisation d'une boucle à une ou deux jonctions permet d'obtenir un convertisseur flux magnétique–tension, de très grande précision (champ inférieur à 2×10^{-16} T).^[192, p. 385] Les magnétomètres à capteur SQUID possèdent ainsi une meilleure sensibilité comparée aux magnétomètres classiques de type VSM.

Conception du MPMS Le MPMS est composé de différentes parties :

- un système de contrôle électronique, pilotable par ordinateur par l'intermédiaire du logiciel *MultiVu* dédié ;
- une enceinte de DEWAR, contenant les différents liquides cryogéniques ;
- un cryostat régulé en température ;
- un ensemble d'éléments de mesure (capteur SQUID et transformateur de flux) ainsi que les bobines d'application du champ ;
- un système de chargement de l'échantillon, muni d'un moteur contrôlant la position de l'échantillon ;
- enfin, un système de récupération et liquéfaction de l'hélium est également présent.

Une partie de ces éléments est représentée figure 2.16.

L'enceinte de DEWAR est composée de différentes parties afin de réduire les pertes thermiques. Le volume principal contenant l'hélium liquide est entouré par une enceinte contenant de l'azote liquide (non représentée figure 2.16), dont le but est de diminuer la consommation d'hélium. L'ensemble des éléments sont également séparés par des doubles parois sous vide.

Au centre du Dewar se trouve la chambre de l'échantillon, correspondant à un tube de faible diamètre. Celui-ci est entouré d'une colonne de refroidissement, elle-même isolée thermiquement du bain d'hélium par une double paroi sous vide. Afin de favoriser le transfert thermique de la colonne vers l'intérieur du tube, celui-ci est entouré de feuillets de cuivre réalisant un pont thermique et permettant une bonne homogénéité de la température de la chambre.

Selon la température voulue, deux processus de refroidissement différents sont appliqués. Au-dessus de 4,2 K, le refroidissement de l'échantillon situé dans la chambre

[192] L.-P. LÉVY. *Magnétisme et supraconductivité*. EDP Sciences, 1997.

[193] B. MUCHONO. «Spin-density-wave effects and quantum critical behaviour of the $(\text{Cr}_{98.4}\text{Al}_{1.6})_{100-x}\text{Mo}_x$, $(\text{Cr}_{100-y}\text{Al}_y)_{95}\text{Mo}_5$ and $(\text{Cr}_{100-z}\text{Al}_z)_{99}\text{V}_1$ alloy systems». Thèse de doct. 2015.

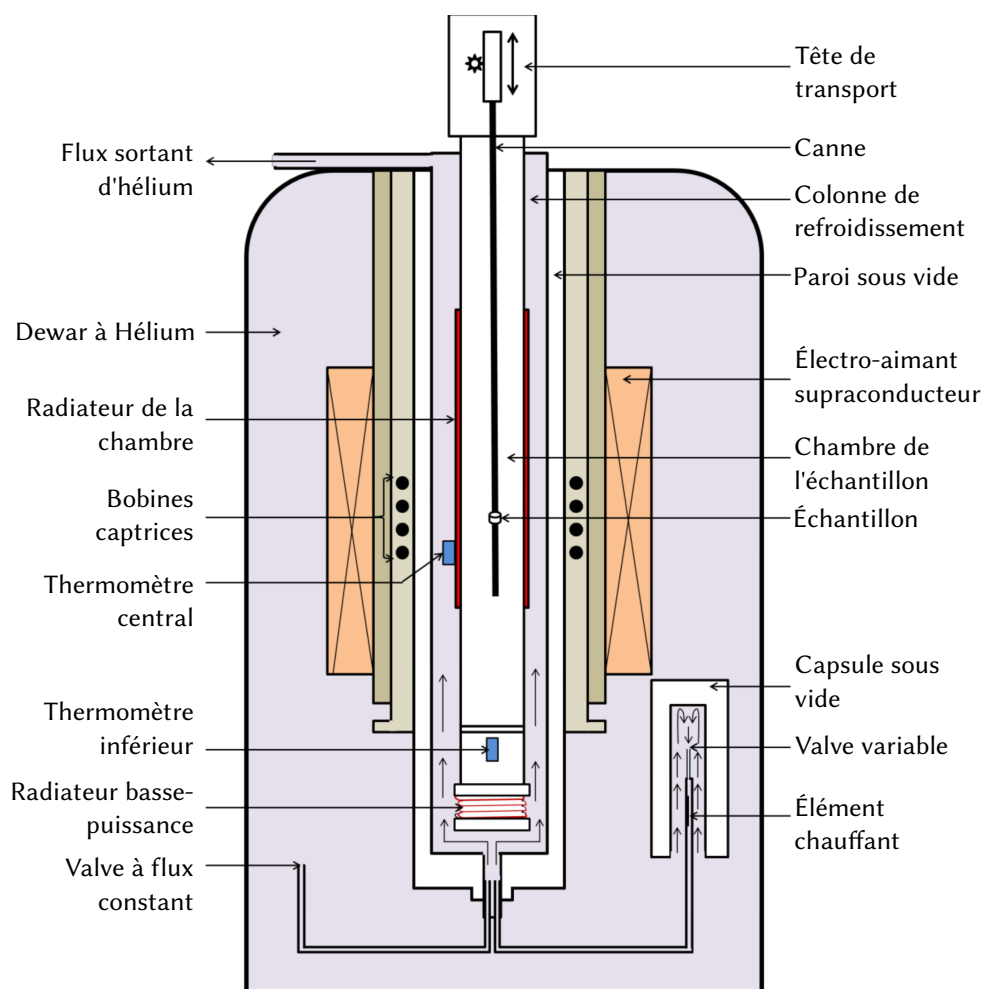


FIG. 2.16: Schéma d'un magnétomètre à SQUID standard. D'après MUCHONO^[193, p. 137].

s'effectue par l'application d'un flux d'azote gazeux contrôlé en température dans la colonne de refroidissement, en provenance du bain d'hélium. Un élément chauffant de faible puissance couplé à un thermomètre résistif permet le contrôle précis de la température du flux d'azote. Également, une résistance de plus forte puissance est disponible afin de chauffer directement la chambre, permettant d'augmenter la température l'échantillon au-dessus de la température ambiante à une vitesse de 10 K/min. Cependant, afin de limiter la consommation d'hélium, le refroidissement de l'échantillon est ici limité à 3 K/min et le réchauffement à 7 K/min. En dessous de 4,2 K, le refroidissement s'effectue en remplissant d'hélium liquide une partie de la colonne de refroidissement. Puis, après avoir coupé l'admission d'hélium, une pompe diminue la pression. L'évaporation de l'hélium à basse pression provoque alors une diminution de la température, jusqu'à ce que la totalité du liquide soit évaporée.

L'application du champ magnétique s'effectue à l'aide d'un électro-aimant supraconducteur, enroulé autour du cryostat. Le champ magnétique est ainsi appliqué selon la verticale, et l'amplitude du flux est déterminée par la valeur du courant traversant l'aimant. Dans le cas de l'application de faibles champs après un champ fort, une dérive du courant peut être observée. Il est nécessaire de réinitialiser le courant, par le réchauffement d'une des sections de l'électro-aimant au-dessus de sa température critique. Cette méthode augmentant la consommation d'hélium, elle ne doit être réalisée qu'une seule fois avant chaque campagne de mesure.

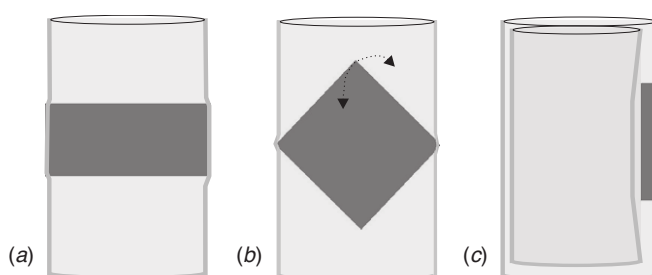


FIG. 2.17: Différentes méthodes de fixation d'une couche mince sur une paille pour les mesures au magnétomètre à SQUID. (a) et (b) représentent deux configurations possibles de l'échantillon, dans le cas d'une taille adaptée; (c) correspond au cas d'un échantillon plus petit, un morceau de paille coupée dans la longueur permettant de plaquer et maintenir en place l'échantillon contre la paille principale. D'après SAWICKI et al.^[194].

L'échantillon est placé au centre d'une paille en plastique, qui présente l'avantage de ne générer qu'un très faible signal diamagnétique. Différentes méthodes de fixation de l'échantillon sur la paille peuvent être utilisées selon sa taille, représentées

[194] M. SAWICKI et al. *Semiconductor Science and Technology*, **26**, p. 064006, 2011.

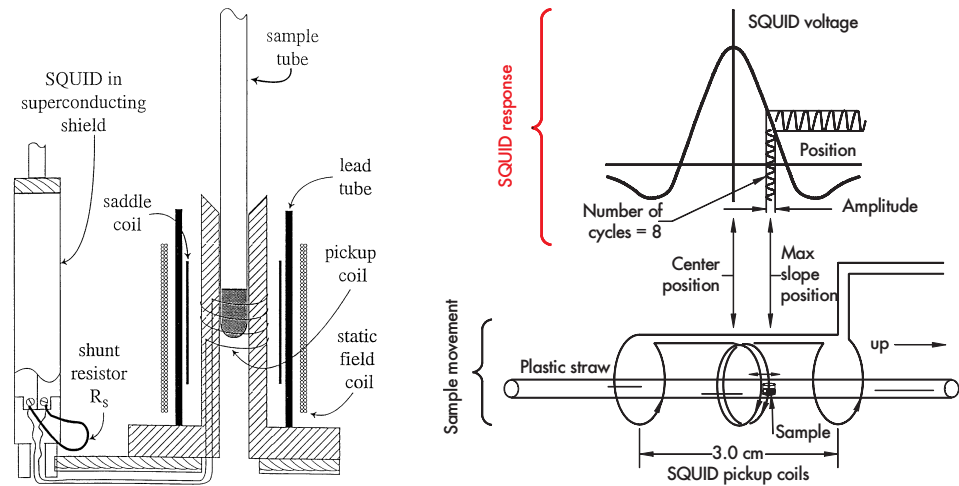
figure 2.17. La paille est alors emboîtée sur une canne, et peut être insérée au niveau du mécanisme de chargement. Celui-ci contrôle la position de la canne au sein du Dewar, et effectue également un vide partiel de la chambre afin de diminuer sa capacité calorifique.

Principe de mesure Le capteur SQUID possédant une très forte sensibilité au champ magnétique, il doit être isolé de toutes perturbations extérieures (magnétiques, thermiques, vibrationnelles, etc.). Le capteur est ainsi placé dans un bouclier magnétique constitué d'un matériau supraconducteur (à base de Niobium par ex.), comme représenté figure 2.18(a). La mesure du champ magnétique produit par l'échantillon s'effectue alors par l'intermédiaire d'un transformateur de flux, constitué de deux structures de bobines reliées par un circuit entièrement supraconducteur. La première structure est située autour de l'échantillon à mesurer (bobines de mesure), tandis que la deuxième se situe au niveau du capteur SQUID (bobines d'entrée du SQUID). Du fait de l'état supraconducteur du circuit, le flux total du champ à travers les deux structures doit rester constant. Ainsi, lorsque le flux créé par l'échantillon au niveau des bobines de mesure change, celui créé par les bobines d'entrées décroît. Le capteur SQUID peut alors mesurer indirectement le flux passant par les bobines de mesure.

Les bobines de mesure sont soumises, en plus du champ créé par l'échantillon, à l'induction magnétique du champ environnant. Afin d'annuler cette contribution, la structure de mesure est constituée de quatre bobines alignées, avec un enroulement des bobines centrales de sens opposé par rapport à celui des bobines externes, comme représenté figure 2.18(b). Le flux du champ magnétique appliqué au travers de l'ensemble est alors nul, et seul le flux de l'échantillon généré localement au centre produit une induction de courant.

La mesure du flux de l'échantillon est réalisée selon le mode RSO (pour *reciprocating sample option*). Ce mode consiste à faire osciller l'échantillon autour d'une position, à une fréquence de 0,5 Hz à 4 Hz. Ce mouvement résulte en un signal alternatif capté par le système SQUID, augmentant la sensibilité et le rapport signal sur bruit du capteur SQUID. Les données recueillies sont ensuite analysées afin de déterminer le flux magnétique généré par l'échantillon, et ainsi d'en déduire son moment magnétique, avec une précision de $1 \times 10^{-11} \text{ Am}^2$. Le signal moyen obtenu en fonction de la position de l'échantillon par rapport aux bobines est représenté figure 2.18(b) (en haut). Il permet en particulier de situer l'échantillon, et d'effectuer son centrage.

[195] QUANTUM DESIGN. *Magnetic Property Measurement System – MPMS®-XL*. Août 2011.



(a) Configuration du magnétomètre pour la mesure longitudinale de l'aimantation, représentant l'échantillon fixé à la canne, ainsi que le composant SQUID isolé de l'échantillon. D'après CLARKE et BRAGINSKI^[189, p. 62]. (b) Détail du principe de mesure de l'aimantation de l'échantillon par bobines supraconductives interposées (en bas), ainsi que le signal recueilli par le capteur SQUID en fonction de la position de l'échantillon. D'après QUANTUM DESIGN^[195].

FIG. 2.18



Dans ce chapitre, l'ensemble des matériaux utilisés au sein de la bicouche $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ couplée par échange ont été présentés.

Le matériau BiFeO_3 est l'un des rares matériaux multiferroïques à garder ses propriétés à température ambiante. Ce matériau est ainsi très étudié, en raison de sa capacité potentielle d'un contrôle par champ électrique de l'aimantation. D'ordre antiferromagnétique, il doit nécessairement être couplé à un matériau ferromagnétique pour être directement intégré dans un dispositif comme une vanne de spins.

Le matériau $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ a donc été choisi comme matériau ferromagnétique, du fait de ses propriétés magnétiques exceptionnelles.

Le principe de fonctionnement du réacteur de pulvérisation cathodique utilisé pour la croissance de l'ensemble des couches est présenté. Est également décrit l'ensemble des techniques de mesure : diffractométrie par rayons X, microscopie électronique à transmission, microscopie à force atomique, magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et à SQUID. Enfin, nous avons présenté l'élaboration d'un cryostat à azote liquide afin de réaliser des mesures au VSM à basse température.

3 Modélisation du renversement en température

3.1	Description du modèle	95
3.2	Nanoparticules ferromagnétiques	102
3.2.1	Taille unique.	102
3.2.2	Distribution en taille	106
3.3	Nano-particules de type core-shell	108
3.3.1	Principe du modèle	108
3.3.2	Distribution en taille	109



AU COURS des dernières décennies, les nanoparticules magnétiques (NPMs) ont suscité un fort intérêt de la part de la communauté scientifique.^[196,197] En effet, ces structures de taille nanométrique possèdent des propriétés différentes de celles des mêmes matériaux massifs, en raison d'une part de leur dimension réduite, révélant l'effet des interfaces, et d'autre part dans une certaine mesure aux interactions entre particules.^[198] De nombreuses études ont été réalisées afin d'appréhender les aspects fondamentaux de ces propriétés, et de développer des nouvelles technologies applicatives comme l'enregistrement magnétique ou l'hyperthermie.

Cette dernière correspond à une technique de traitement du cancer, qui consiste à transférer de l'énergie sous forme de chaleur à des cellules cancéreuses, par l'intermédiaire d'un champ magnétique haute fréquence excitant des nanoparticules magnétiques. L'efficacité thermique d'une particule est représentée par le taux d'absorption

[196] J. L. DORMANN et al. *Advances in Chemical Physics*, **98**, p. 283–494, 1997.

[197] J. L. DORMANN et D. FIORANI. *Magnetic Properties of Fine Particles*. Elsevier, 1992.

[198] O. PETRACIC. *Superlattices and Microstructures*, **47**, p. 569–578, 2010.

spécifique (*specic absorption rate* ou SAR), relié à l'aire du cycle d'hystérésis (au travers de pertes d'hystérésis), elle-même dépendante de la température T ainsi que de la fréquence d'excitation.^[35,199] Dans le cadre des supports d'enregistrement magnétique, la perturbation thermique du renversement de l'aimantation peut avoir des conséquences importantes sur la vitesse d'enregistrement et la stabilité de l'information. L'état superparamagnétique des particules est à éviter car il conduit à la déstabilisation des spins par effet thermique.^[200] À l'inverse, un tel changement de température provoqué par chauffage laser ou densité de courant, peut favoriser le renversement et donc permettre l'écriture dans un système à forte résilience des données.^[201]

Par conséquent, la maîtrise des effets thermiques sur le renversement de l'aimantation en température est d'un intérêt capital pour les applications technologiques, en particulier pour celles basées sur des nanoparticules magnétiques. La compréhension des phénomènes physiques à la base du renversement magnétique de nanoparticules nécessite leur modélisation. De manière à obtenir un comportement réaliste, une distribution de taille doit être introduite. En effet, des études précédentes ont montré qu'une distribution de taille est toujours présente, indépendamment de la méthode d'élaboration utilisée,^[202] et malgré les nombreux progrès de ces dernières décennies en matière de synthèse. Dans l'exemple de l'hyperthermie magnétique, la dispersion en taille est un facteur important du SAR, réduisant l'efficacité de production de chaleur.^[203] Dans l'exemple de l'enregistrement magnétique, il a été montré que la distribution en taille dégrade l'uniformité des propriétés magnétiques et par conséquent compromet les technologies des supports nanostucturés pour disques magnétiques.^[204]

Parmi les différentes assemblées de NPMs, les structures de type cœur-coquille avec un cœur ferromagnétique et une coquille antiferromagnétique (F-AF) présentent un attrait particulier pour les applications. En effet, les NPMs de type F-AF peuvent présenter un couplage d'échange interfacial entre le cœur et la coquille, modifiant ses propriétés magnétiques comme le renversement d'aimantation ou sa dépendance en température.^[205] Dans le cas de l'hyperthermie magnétique, il a été montré que le SAR des structures F-AF cœur-coquille est approximativement d'un ordre de grandeur plus élevé que ceux sans matériau AF.^[206,207] Il est ainsi suggéré

[199] I. OBAIDAT et al. *Nanomaterials*, **5**, p. 63–89, 2015.

[200] D. WELLER et A. MOSER. *IEEE Transactions on Magnetics*, **35**, p. 4423–4439, 1999.

[201] H.-D. DENG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, p. 233103, 2008.

[202] R. HERGT et al. *J. Phys. : Cond. Mat.*, **18**, S2919–S2934, 2006.

[203] R. ROSENSWEIG. *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, p. 370–374, 2002.

[204] H. ZHOU et H. N. BERTRAM. *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**, p. 61–66, 2000.

[205] R. F. L. EVANS et al. *EPL (Europhysics Letters)*, **88**, p. 57004, 2009.

[206] R. HERGT et al. *J. Phys. : Cond. Mat.*, **20**, p. 385214, 2008.

[207] B. MEHDAOUI et al. *Advanced Functional Materials*, **21**, p. 4573–4581, 2011.

que le couplage d'échange à l'interface peut être contrôlé de manière à augmenter l'aire du cycle d'hystérésis afin d'améliorer le SAR.^[208] Concernant l'enregistrement magnétique,^[209] il est attendu que les NPMs de type F–AF améliorent la stabilité thermique des bits magnétiques, et repoussent ainsi la « limite superparamagnétique » d'enregistrement.^[210,211]

Bien que de nombreuses structures F–AF de type cœur-coquille ont été étudiées de manière expérimentale et théorique (voir les références associées de IGLESIAS et al.^[212]), aucun modèle décrivant le renversement d'aimantation d'une telle assemblée distribuée en taille n'a été étudié. Ce chapitre aborde donc une étude théorique de la dépendance en température du renversement d'aimantation dans des assemblées de nanoparticules F et F–AF de type cœur-coquille distribuées en taille. La section 3.1 concerne la description du modèle de renversement. Ensuite, dans la section 3.2, le modèle sera appliqué à des NPMs ferromagnétiques sans coquille. Enfin, la section 3.3 s'intéressera aux NPMs de type F–AF. Pour chacun des deux systèmes F et F–AF, deux assemblées de particules, l'une de taille unique et l'autre de taille dispersée, seront considérées séparément.

3.1 Description du modèle

La structure des nanoparticules considérée est de type *cœur-coquille* (core-shell), avec un cœur ferromagnétique et une coquille antiferromagnétique, comme schématisé figure 3.1. Comme nous le verrons plus loin, cette structure n'est pas indispensable, mais elle permet de simplifier la présentation du modèle, et de s'adapter plus facilement aux études expérimentales.

L'interface entre les volumes F et AF, respectivement notés V_F et V_{AF} , est une surface sphérique notée $S_{F/AF}$. Par soucis de simplification, le système de coordonnées choisi est à deux dimensions. Cette simplification revient à considérer de manière acceptable que l'ensemble des axes d'anisotropie ainsi que le champ externe évoluent dans un même plan. L'ensemble des vecteurs et angles utilisés est illustré figure 3.2. Le volume F possède un moment magnétique $\vec{\mu}_F = M_F V_F \hat{e}_F$ formant un angle θ avec l'axe de référence $\hat{e}_{ua}$ de la particule. Le volume AF possède une aimantation nulle, mais ses sous-réseaux de spins permettent de définir une direction $\hat{e}_{AF}$, formant un angle α avec $\hat{e}_{ua}$. Les spins des deux volumes possèdent un axe d'anisotropie uniaxiale $\hat{e}_{ua}$, formant un angle φ avec le champ magnétique externe $\mu_0 H \hat{e}_x$. Les axes d'aniso-

[208] J.-H. LEE et al. *Nature nanotechnology*, **6**, p. 418–22, 2011.

[209] A. MOSER et al. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **35**, R157–R167, 2002.

[210] J. NOGUÉS et al. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, p. 157203, 2006.

[211] V. SKUMRYEV et al. *Nature*, **423**, p. 850–853, 2003.

[212] Ö. IGLESIAS et al. *J. Phys. : Cond. Mat.*, **19**, p. 406232, 2007.

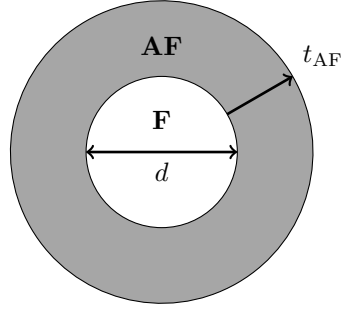


FIG. 3.1: Géométrie de la particule F–AF de type cœur-coquille, avec d le diamètre du cœur et t_{AF} l'épaisseur de la couche AF.

trope sont ici considérés comme colinéaires et communs aux deux ensembles de spins.

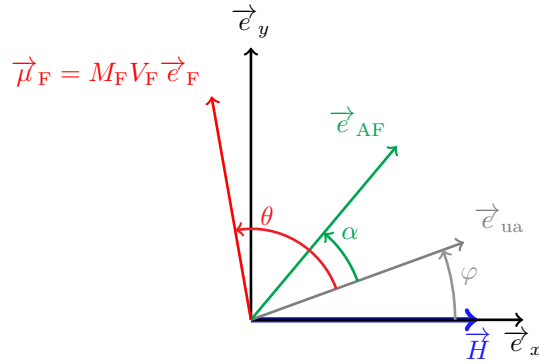


FIG. 3.2: Schéma des différents vecteurs utilisés, avec $\hat{e}_F$, $\hat{e}_{AF}$ et $\hat{e}_{ua}$ correspondant respectivement aux vecteurs unitaires du domaine F, du domaine AF et de l'axe d'anisotropie. Le vecteur $\vec{H}$ correspond au champ appliqué, qui définit également la direction selon laquelle est mesuré le moment magnétique.

L'énergie libre $\mathcal{F}$ de la particule est donnée par l'équation (3.1), avec K_F et K_{AF} les constantes d'anisotropie des spins F et AF respectivement, et J_{F-AF} l'énergie surfacique du couplage d'échange.

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(\theta, \alpha) = & -\mu_0 H \times M_F V_F \cos(\theta + \varphi) \\
& + K_F V_F \sin^2 \theta \\
& + K_{AF} V_{AF} \sin^2 \alpha \\
& - J_{F-AF} S_{F/AF} \cos(\theta - \alpha).
\end{aligned} \tag{3.1}$$

L'équation (3.1) est basée sur le modèle de MEIKLEJOHN et BEAN, avec un comportement cohérent des spins F et AF. Tous les paramètres magnétiques — à savoir M_F , K_F , K_{AF} et J_{eb} — sont considérés comme indépendants de la température. Des études antérieures^[213,214] ont montré qu'une telle approximation est raisonnable si aucune modification de structure ou transition magnétique n'apparaît dans la plage de température considérée, et si ces températures ne sont pas proches des températures d'ordre des spins F et AF (c.-à-d. T_C et T_N).

Pour l'ensemble des calculs numériques présentés dans cette partie, les paramètres physiques des volumes F et AF sont indiqués dans le tableau 3.1. Il est à noter que les constantes physiques des matériaux F et AF varient fortement d'un système à l'autre, en particulier pour des systèmes de taille nanométrique. Ici, les constantes M_F et K_F du tableau 3.1 correspondent aux valeurs tabulées du Fe.^[20,215] La constante K_{AF} est également en accord avec celles des oxydes de type AF.^[216] Également, la valeur de J_{F-AF} est comparable à celles présentées dans des études antérieures, qui proposent pour des oxydes AF des valeurs variant de $3 \mu\text{J}/\text{m}^2$ à $840 \mu\text{J}/\text{m}^2$.^[41] Finalement, la plupart des études sur des nanoparticules de type cœur-coquille rapportent des épaisseurs de couche AF de l'ordre du nanomètre.^[211,212] Ainsi, les paramètres présentés sont caractéristiques des systèmes expérimentaux de nanoparticules.

Ajouté à cela, pour un meilleur compromis entre rapidité de calcul et précision, la discrétisation des paramètres de simulation est de $0,1^\circ$ en θ pour des particules F, $0,5^\circ$ et 2° en θ et α respectivement pour des particules F-AF. Enfin, la résolution en champ est de $0,2 \text{ mT}$. Ces paramètres correspondent à une référence et sont susceptibles de varier légèrement selon les simulations. Tout changement sera alors indiqué de manière explicite.

L'analyse de l'énergie libre $\mathcal{F}$ montre que pour une valeur et direction donnée du champ ($\mu_0 H$, φ), le paysage énergétique est composé d'un ou plusieurs minima locaux, séparés par des barrières énergétiques en selle à cheval (col énergétique). La région comprenant tous les états (α , θ) possibles autour d'un minimum et en dessous du col environnant le plus bas définit une vallée à l'intérieur de laquelle le système F-AF est

[213] T. JONSSON et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **168**, p. 269–277, 1997.

[214] B. CRAIG et al. *J. Appl. Phys.*, **103**, p. 07C102, 2008.

[215] J. SORT et al. *Nanotechnology*, **15**, S211–S214, 2004.

[216] G. F. GOYA et al. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **22**, p. 33–38, 2004.

TAB. 3.1: Constantes physiques utilisées pour les NPMs F et F-AF à géométrie cœur-coquille. L'exposant « * » correspond à un deuxième jeu de paramètres.

Cœur F		Coquille AF	
$\langle d \rangle$	8 nm	t_{AF}	0,5 nm
M_F	1740 kA/m	J_{F-AF}	75 $\mu\text{J}/\text{m}^2$
K_F	50 kJ/m ³	K_{AF}	200 kJ/m ³
		J_{F-AF}^*	10 $\mu\text{J}/\text{m}^2$
		K_{AF}^*	100 kJ/m ³

contraint de rester. La figure 3.3 montre un exemple du paysage énergétique de $\mathcal{F}$, avec quatre vallées différentes comprenant chacune un minimum d'énergie indiqué par une marque (● pour stable, ■ pour métastable). Le changement de la valeur de H fait évoluer le profil énergétique, modifiant en même temps les minima des différentes vallées ainsi que leurs barrières énergétiques correspondantes. En particulier, à fort champ (c.-à-d. au-dessus du champ de saturation), une seule vallée énergétique subsiste.

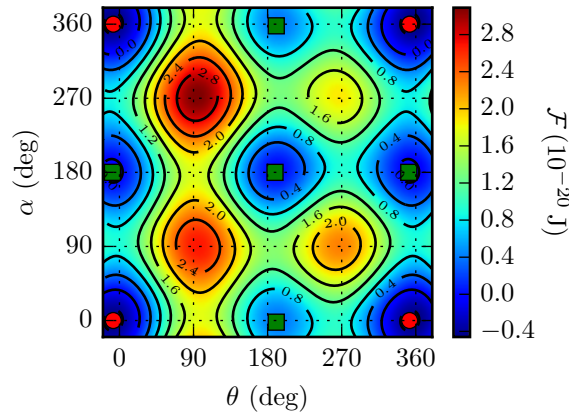


FIG. 3.3: Paysage énergétique $\mathcal{F}$, avec $\mu_0 H = 15 \text{ mT}$ et $\varphi = 60^\circ$. ●, équilibre stable; ■, équilibre métastable. — représente les lignes de contour iso- $\mathcal{F}$.

Pour passer d'une vallée à l'autre en faisant varier H , l'état d'équilibre de la particule doit passer au-dessus de la barrière énergétique représentée par le col. Suivant cette méthode, à chaque valeur de H peut être déterminé un couple (α, θ) , et l'évolution de cet état définit le renversement de l'aimantation.

De manière à introduire une agitation thermique, un critère de transition d'une vallée à l'autre est déterminé en utilisant la théorie de relaxation de NÉEL-BROWN,^[108,217] présentée section 1.2.2. Connaissant la valeur ΔE de la barrière énergétique séparant un minimum local d'une autre vallée, la probabilité de rester dans cette vallée est proportionnelle à $\exp(-t/\tau)$. Cette probabilité dépend du temps t , ainsi que du temps de relaxation τ défini équation (1.25). La valeur de f_0 choisie est 10^{10} Hz, en accord avec d'autres études.^[108]

Par l'introduction d'un temps de mesure τ_{mes} , il est communément accepté que la transition vers une nouvelle vallée se produit lorsque le temps de relaxation τ est en dessous ou du même ordre de grandeur que τ_{mes} , ce qui conduit à l'équation

$$\Delta E < \ln(f_0 \tau_{\text{mes}}) \times k_B T. \quad (3.2)$$

Ce critère est généralement approximé par $\Delta E < 25k_B T$.^[218,219]

La méthode utilisée pour choisir la position d'équilibre impose que l'état du système ne se situe que dans une unique vallée. En partant du minimum énergétique de la vallée et après un incrément en champ, l'énergie du minimum local change vers une nouvelle valeur E_{ini} , proche de la précédente. Comme discuté précédemment, seule une barrière énergétique inférieure à $25k_B T$ peut permettre à la température de faire sortir l'aimantation de la vallée. Le domaine des états statistiquement accessibles $\mathcal{S}$ est alors défini par l'ensemble des niveaux d'énergie inférieurs à $E_{\text{ini}} + 25k_B T$ et formant un domaine connexe incluant la vallée initiale. Ce domaine d'accessibilité peut contenir plusieurs vallées et leurs barrières énergétiques correspondantes.

Dans ce cas, la probabilité du système de se trouver dans l'état (α, θ) est

$$P(\alpha, \theta) = \begin{cases} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{F}(\alpha, \theta)}{k_B T}\right), & \text{si } (\alpha, \theta) \in \mathcal{S} \\ 0, & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.3)$$

La fonction de partition Z est définie par

$$Z = \int_{\mathcal{S}} \exp\left(-\frac{\mathcal{F}(\alpha, \theta)}{k_B T}\right) d\theta d\alpha. \quad (3.4)$$

Figure 3.4 (en haut) montre un exemple du paysage énergétique correspondant à la figure précédente pour $T = 10$ K. La partie basse de la figure correspond à une coupe pour $\alpha = 0^\circ$. Le domaine d'accessibilité $\mathcal{S}$ est en couleur, alors que l'ensemble des états non-accessibles et donc de probabilité nulle est en blanc. La barre de couleur sur

[217] L. NÉEL. *Annales de Geophysique*, **5**, p. 99–136, 1949.

[218] C. P. BEAN et J. D. LIVINGSTON. *J. Appl. Phys.*, **30**, S120, 1959.

[219] W. C. NUNES et al. *Phys. Rev. B*, **70**, p. 014419, 2004.

le côté donne la valeur de la probabilité normalisée par rapport à son maximum. À cette température, un seul minimum local est accessible, l'énergie thermique n'étant pas suffisamment élevée pour dépasser les barrières énergétiques environnantes. La partie basse de la figure 3.4 représente le paysage énergétique en coupe, avec la probabilité normalisée correspondante.

L'état le plus probable est alors le point énergétique le plus bas de $\mathcal{S}$. Si cette vallée est différente de celle de départ, la position d'équilibre du système change vers ce nouvel équilibre. Dans le cas contraire, le système reste dans la même vallée. Ce procédé évite ainsi de déterminer numériquement l'ensemble des cols énergétiques, et est répété autant de fois que nécessaire tant que la vallée d'équilibre change.

Enfin, le moment magnétique moyen $\langle \mu_F \rangle$ est déduit en intégrant sur l'ensemble des états énergétiques accessibles $\mathcal{S}$ la projection du moment magnétique sur la direction du champ, soit

$$\langle \mu_F \rangle = M_F \int_{\mathcal{S}} P(\alpha, \theta) \cos(\theta + \varphi) d\theta d\alpha. \quad (3.5)$$

Les valeurs des champs coercitifs H_{c1} et H_{c2} sont alors calculées en examinant l'évolution de μ_F avec le champ magnétique appliqué.

Il est à noter que l'agitation thermique peut être implémentée de différentes manières. En effet, deux approches différentes existent dans la littérature : le moment magnétique peut être considéré comme étant dans une unique vallée comme nous l'avons introduit (vallée énergétique unique ou *one-valley state approximation*),^[33,34,37] ou bien il est possible de considérer une probabilité de présence de l'aimantation dans chacune des vallées énergétiques, à laquelle il est alors nécessaire d'associer une probabilité de transition d'une vallée à l'autre en fonction de la barrière énergétique qui les sépare (vallées énergétiques multiples ou *multiple-valley state approximation*).^[35,220–224]

L'approximation d'un état à vallées multiples est plus difficile à résoudre numériquement, car il est nécessaire de calculer l'ensemble des positions métastables ainsi que l'ensemble des barrières énergétiques associées, et ensuite de résoudre une équation différentielle avec autant de variable qu'il existe d'état d'équilibre. Jusqu'à présent, cette approche n'a été réalisée que pour une équation différentielle à deux états d'énergie possibles, et une seule variable d'état, alors que l'énergie libre considérée ici dans l'équation (3.1) possède deux variables d'état.

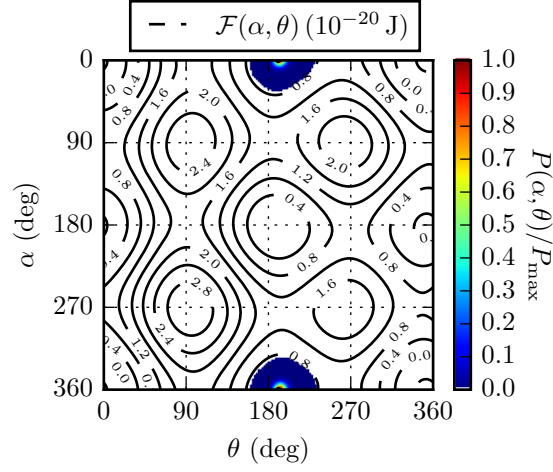
[220] H. PFEIFFER. *physica status solidi (a)*, **120**, p. 233–245, 1990.

[221] H. PFEIFFER. *physica status solidi (a)*, **122**, p. 377–389, 1990.

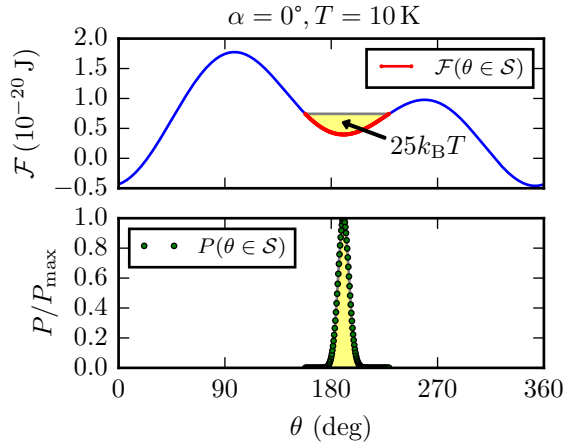
[222] Ò. IGLESIAS et A. LABARTA. *J. Appl. Phys.*, **91**, p. 4409, 2002.

[223] C. XU et al. *J. Appl. Phys.*, **89**, p. 3403, 2001.

[224] H. F. DU et A. DU. *J. Appl. Phys.*, **99**, p. 104306, 2006.



(a) Probabilité normalisée (dégradé de couleur) pour $T = 10$ K, avec le paysage énergétique (lignes de contour).



(b) Coupe pour $\alpha = 0^\circ$, avec en haut $\mathcal{F}(\alpha, \theta)$ et en bas la probabilité normalisée.

FIG. 3.4: Paysage énergétique de la figure 3.3. Ici, l'aimantation se trouve dans une position métastable. Le domaine d'accessibilité $\mathcal{S}$ est déduit du calcul de l'ensemble des états d'énergie inférieurs à $25k_B T$ et incluant la position métastable initiale.

Par exemple, le paysage énergétique figure 3.3 possède quatre vallées accessibles et 8 cols différents, ce qui demande la résolution d'une équation différentielle à 12 variables indépendantes. Ainsi, l'aimantation sera ici considérée comme étant dans une unique vallée d'équilibre mais avec la possibilité de fluctuations thermiques, ce qui permet à l'état d'équilibre (α, θ) de la particule F-AF de ne se retrouver que dans une seule vallée énergétique pour un couple (H, T) donné.

3.2 Nanoparticules ferromagnétiques

Cette partie présente la dépendance en température du renversement d'aimantation de particules ferromagnétiques. En conséquence, les constantes d'échange J_{F-AF} et d'anisotropie AF K_{AF} sont de valeur nulle, et la direction du réseau AF α n'est pas considérée. La fonction d'énergie libre $\mathcal{F}$ ne dépend alors que de H et θ .

La dépendance de H_c en fonction de T d'une unique nanoparticule F est tout d'abord présentée afin d'examiner et de comprendre l'approche numérique décrite dans la partie précédente. S'ensuit alors une discussion de l'évolution selon T de la dépendance angulaire du renversement de l'aimantation.

En effet, cette dépendance angulaire est une propriété clé du renversement de l'aimantation car elle fournit des indices sur les propriétés d'anisotropie axiale et/ou unidirectionnelle. De la même manière, l'évolution en température de cette même dépendance angulaire peut également fournir des informations essentielles sur les anisotropies, et notamment sur les modifications de la configuration des anisotropies en fonction de la température.^[70,92]

De plus, la présence de désalignement entre les axes d'anisotropie a été étudié précédemment dans des systèmes couplés par échange en utilisant la dépendance angulaire du renversement de l'aimantation. Cela fournit des informations clés sur le rapport entre les différentes anisotropies en présence.^[225-227] Les résultats des simulations sur les nanoparticules couplées par échange seront ainsi présentés section 3.3.

3.2.1 Taille unique

Le paysage énergétique $\mathcal{F}(H, \theta)$ est représenté figure 3.5 pour une particule F, pour différentes températures et directions du champ H .

À $T = 0$ K (figure 3.5, première ligne), le renversement de l'aimantation correspond au cycle d'hystérésis de STONER et WOHLFARTH^[32]. En effet, la direction de μ_F suit l'évolution du minimum local de la vallée et ne peut se renverser que lorsque cet

[70] T. AMBROSE et al. *Phys. Rev. B*, **56**, p. 83–86, 1997.

[225] E. JIMÉNEZ et al. *J. Appl. Phys.*, **109**, p. 07D730, 2011.

[226] W. ZHANG et al. *J. Appl. Phys.*, **107**, p. 09D724, 2010.

[227] D. T. DEKADJEVI et al. *Eur. Phys. J. B*, **80**, p. 121–125, 2011.

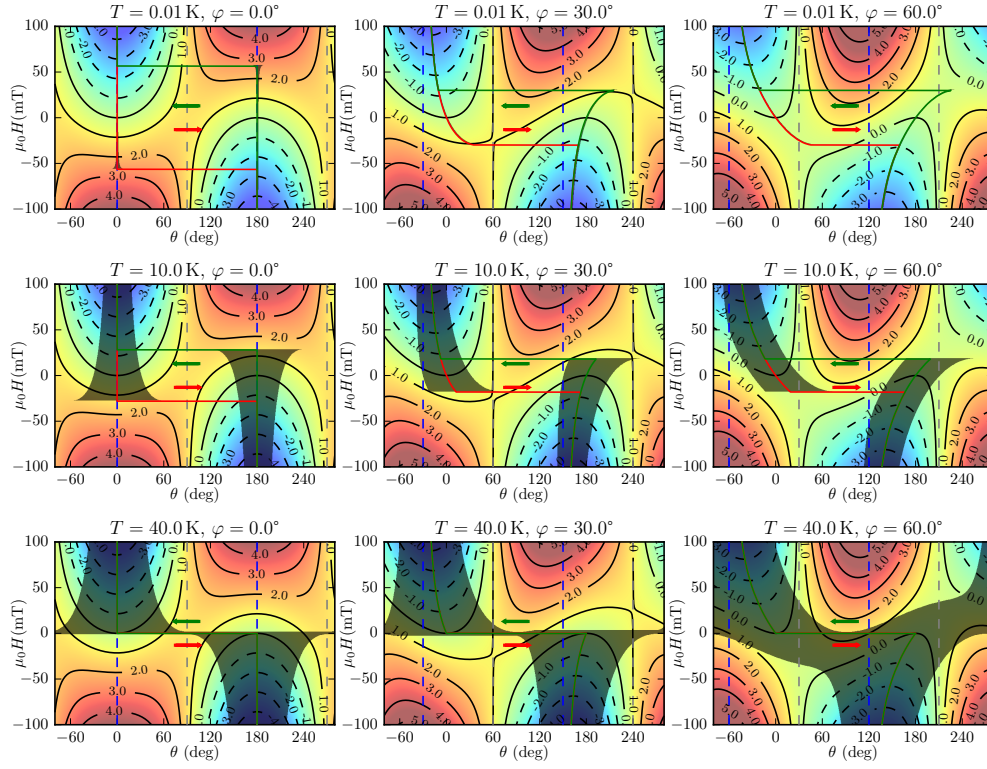


FIG. 3.5: Évolution pour une particule de type F de la direction θ du moment magnétique en fonction du champ appliqué, pour différentes directions du champ magnétique et à différentes températures. Les chemins — et — représentent les branches à champ décroissant et croissant respectivement. La carte en dégradé de couleur avec les lignes iso-énergétiques (en unité de 10^{-20} J) correspondent au paysage énergétique $\mathcal{F}(H, \theta)$, avec la zone grisée représentant l'ensemble des directions accessibles selon la température. Les lignes hachurées bleues et grises servent de guide visuel et représentent respectivement les directions parallèles et perpendiculaires à la direction du champ.

équilibre disparaît. Pour $\varphi = 0^\circ$ (champ aligné avec l'axe de facile aimantation), la position d'équilibre reste alignée avec le champ, créant ainsi un cycle d'hystérésis carré. Pour $\varphi \neq 0$ (seconde et troisième ligne figure 3.5), la position d'équilibre s'écarte de la direction du champ, réduisant ainsi la projection de l'aimantation $\mu_F \cos \theta$ et la valeur de $\mu_0 H$ à laquelle μ_F se renverse.

À $T \neq 0$ K, du fait de l'agitation thermique, μ_F peut accéder à tout un ensemble d'état de la vallée, réduisant ainsi la barrière énergétique de $25k_B T$. Ainsi, μ_F se renverse pour une valeur de champ appliquée plus faible, ce qui a pour conséquence de diminuer H_c pour T croissant, comme obtenu figure 3.6. La relation de décroissance de H_c a déjà été obtenue précédemment^[33,219] et s'exprime par

$$H_c = H_c^0 \left[1 - \sqrt{25k_B T / (K_F V_F)} \right]. \quad (3.6)$$

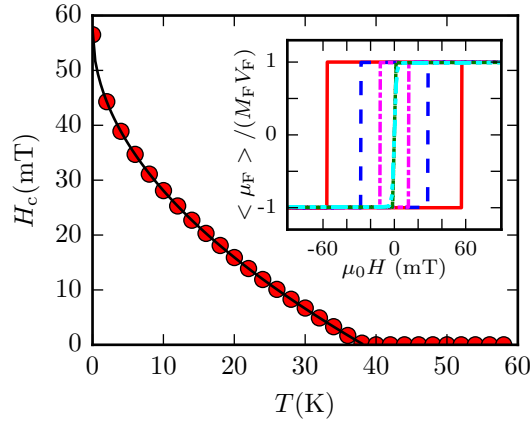


FIG. 3.6: Évolution de $H_c(T)$ (●) avec $\varphi = 0^\circ$ pour une particule F de diamètre 8 nm, accompagnée de son évolution théorique (—) selon l'équation (3.6). L'encart montre les cycles de renversement correspondants pour $T = 0,01$ K (—), 10 K (---), 24 K (---), 40 K (---) et 58 K (---).

L'évolution de H_c atteint la valeur nulle lorsque $K_F V_F = 25k_B T$. Au-dessus de cette température de blocage, l'ensemble des barrières énergétiques sont inférieures à $25k_B T$ et la particule possède alors un comportement superparamagnétique.^[198] Le moment μ_F change alors de direction de manière aléatoire sous l'influence de T . Ainsi, la moyenne temporelle de μ_F est nulle en l'absence de champ. Figure 3.5 (troisième ligne) illustre ce comportement (c.-à-d. un renversement de l'aimantation sans hystérèse).

Dans la suite, la dépendance angulaire de H_c réduit (défini par $H_c^r = H_c(\varphi)/H_c(\varphi = 0^\circ)$) est étudiée en fonction de T (voir figure 3.7) pour une particule de 8 nm, dont les

paramètres magnétiques sont résumés tableau 3.1. À 0 K, sa dépendance angulaire révèle une géométrie en forme de papillon, comme attendu dans le cas d'un modèle de SW. Cependant, l'augmentation de T modifie sa forme, notamment proche de l'axe difficile où H_c augmente localement. Cela conduit à une forme moins arrondie de H_c^r , dont les apexes (maxima locaux de H_c) sont plus prononcés (indiqués par des flèches figure 3.7). La position angulaire de ces apexes évolue avec T vers l'axe de difficile aimantation, et leur amplitude augmente. Ces évolutions proviennent de la différence entre les champs coercitifs (valeurs de H pour lesquelles μ_F est perpendiculaire à la direction du champ) et le champ de renversement (qui est défini comme les valeurs H pour lesquelles la variation de la direction de μ_F est discontinue^[33]). En effet, à 0 K et pour $\varphi > 45^\circ$, H_c diverge du champ de renversement et décroît pour s'annuler progressivement, alors que le champ de renversement augmente pour retrouver sa valeur maximale à $\varphi = 90^\circ$. Cependant, pour $T \neq 0$, cette divergence apparaît à un angle plus élevé, ce qui explique l'augmentation de H_c proche de l'axe difficile lorsque T approche de la température de blocage.

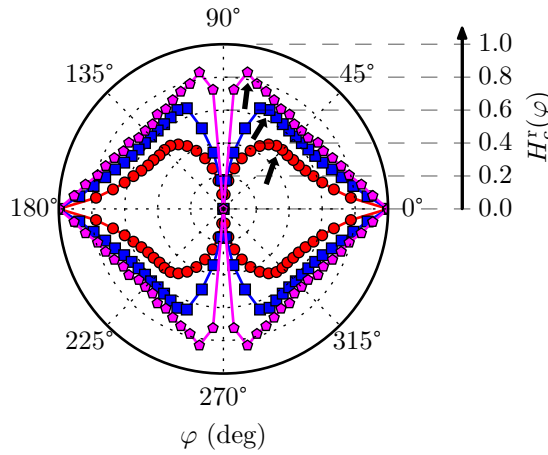


FIG. 3.7: Comportement angulaire du champ coercitif réduit H_c^r pour une particule F à $T = 0,01$ K (●), 10 K (■) et 30 K (◆). Les flèches indiquent les positions des apexes.

Bien que le modèle de SW est souvent considéré comme une bonne approximation, il ne permet pas de reproduire les évolutions discutées précédemment. Ce comportement à température non nulle doit être pris en compte dans le cas d'étude sur la dépendance en température du renversement de l'aimantation.

3.2.2 Distribution en taille

Afin de reproduire le comportement du renversement magnétique des systèmes expérimentaux, il est nécessaire de considérer une population de nanoparticules distribuées en taille. En effet, des études expérimentales ont montré que la distribution de la taille de particule F joue un rôle prépondérant dans leur comportement magnétique.^[213,228–230]

Pour la suite, une distribution suivant une loi de type log-normale est choisie, utilisant un diamètre moyen $\langle d \rangle = 8,29$ nm et un écart-type $\sigma_{sd} = 2,99$ nm. Le choix de ce type de distribution est justifiée par de nombreuses études, obtenant expérimentalement une distribution log-normale des tailles de particule.^[211,215,228,230,231]

La figure 3.8 (axe de gauche, ●) montre la distribution normalisée D des diamètres des particules, sur une plage de 4 nm à 25 nm et pour 100 valeurs discrètes de d . À chaque diamètre correspond une population de nanoparticules de moment magnétique par particule $\mu_{\text{eff}} = \mu_F \times D$. Le moment magnétique effectif normalisé $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{sat}}$ est tracé figure 3.8 (axe de droite), avec μ_{sat} correspondant au moment magnétique de l'assemblée de particules. La différence entre ces deux distributions montre que le diamètre qui prédomine le comportement magnétique de l'assemblée ne correspond pas à son diamètre moyen ni à l'antécédent du maximum de la distribution en taille, mais correspond plutôt à un équilibre entre le nombre de particules à ce diamètre et leur moment magnétique correspondant. La plage de particules à simuler doit donc se baser sur cette distribution des moments magnétiques effectifs.

Le procédé permettant de calculer le cycle de renversement pour une assemblée de particules distribuées en taille est le suivant. Pour chaque diamètre parmi les 100 valeurs discrètes, un cycles de renversement est calculé. Les interactions entre particules étant négligées, le moment magnétique totale à chaque valeur de champ est déterminé en sommant le moment magnétique de chaque particule pondéré par la densité de distribution.

La figure 3.9 montre les cycles obtenus à différents T et pour $\varphi = 0^\circ$. Comme attendu, la température critique à laquelle la coercivité est négligeable (température de blocage F) pour une assemblée de particules (avec un diamètre moyen de 8 nm) est plus grande que pour une particule unique de 8 nm de diamètre. L'assemblée de particules montre ainsi une coercivité plus grande pour tout T du fait de la présence de nanoparticules de plus grand diamètre.

Le comportement angulaire en température pour une assemblée distribuée en taille (figure 3.10, quadrant de droite) montre la même symétrie et forme que celui obtenu

[228] S. TIWARI et K. RAJEEV. *Solid State Communications*, **152**, p. 1080–1083, 2012.

[229] L. KHANNA et N. VERMA. *J. Magn. Magn. Mater.*, **336**, p. 1–7, 2013.

[230] K. PISANE et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **384**, p. 148–154, 2015.

[231] K. NISHIOKA et al. *J. Appl. Phys.*, **80**, p. 4528, 1996.

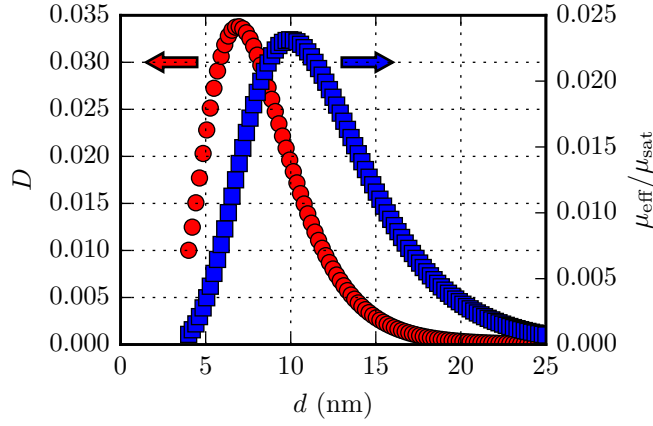


FIG. 3.8: À gauche : ●, distribution log-normale normalisée du diamètre des particules, pour 100 valeurs discrètes. À droite : ■, moment magnétique effectif par particule pour chaque diamètre correspondant, normalisé avec le moment magnétique total μ_{sat} de l'assemblée.

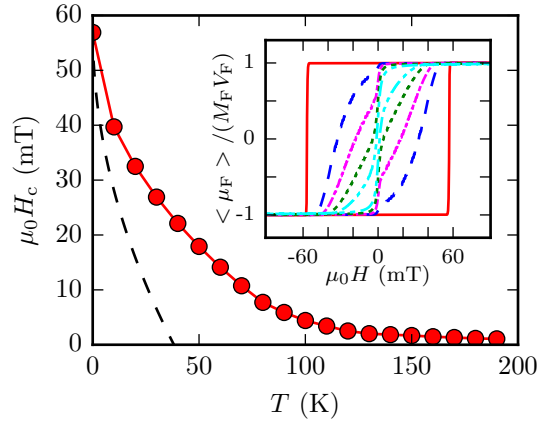


FIG. 3.9: Évolution en température de H_c (●) pour une assemblée discrète de 100 nanoparticules F distribuées en taille, comparée à l'évolution de H_c (—) pour une seule particule de 8 nm de diamètre selon $\varphi = 0^\circ$. L'encart montre les cycles de renversement correspondants pour l'assemblée de particules, à $T = 0, 0,1$ K (—), 20 K (---), 50 K (····), 100 K (— · —) et 190 K (— · — · —). Pour l'ensemble des mesures, $\varphi = 0^\circ$.

pour une particule unique (figure 3.7, quadrant de gauche). De plus, les champs H_c^r sont identiques à 0 K. Enfin, il est à noter que l'évolution de l'apex observé pour une particule unique est toujours présent pour une assemblée de particules.

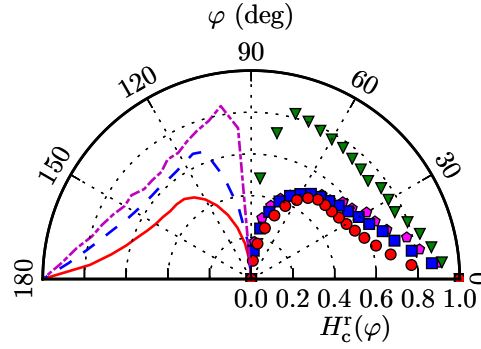


FIG. 3.10: *Quadrant droit : comportement angulaire pour une assemblée de particules distribuées en taille pour $T = 0,01$ K (●), 20 K (■), 50 K (◆) et 100 K (▼). Quadrant gauche, pour comparaison : évolution de H_c^r pour une particule de 8 nm à $T = 0,01$ K (—), 10 K (— —) et 30 K (— · —).*

3.3 Nano-particules de type core-shell

3.3.1 Principe du modèle

Cette partie se concentre sur les nanoparticules de type cœur-coquille couplées par échange. Le cœur F est à présent couplé à une coquille AF, avec les valeurs des paramètres J_{F-AF} , K_{AF} , et t_{AF} du tableau 3.1. L'ajout d'un degré de liberté au domaine AF est fondamental pour la dépendance thermique du retournement de l'aimantation comme expliqué par la suite, et n'a été simulé que dans le cas de couches minces n'utilisant qu'un seul domaine AF,^[49,232] ou des grains multiples.^[61]

En effet, dans le modèle conventionnel de MB, la couche AF est rigide et ne peut pivoter. L'énergie d'échange crée des vallées de potentiels énergétiques dissymétriques, de la même manière qu'un champ magnétique le ferait. Ainsi, le cycle de renversement est décalé du champ d'échange H_e . L'énergie thermique n'affecte alors que le champ de renversement, correspondant à la valeur du champ appliqué lorsque le moment magnétique se retourne. De ce fait, H_e ne dépend pas de T et prend la valeur constante de $J_{F-AF}S_{F/AF}$ pour $\varphi = 0^\circ$.

[232] C. BINEK et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, p. 353–358, 2001.

Cependant, lorsque les spins AF sont autorisés à pivoter, deux vallées de potentiel supplémentaires existent, correspondant aux minimums énergétiques lorsque les spins AF sont parallèles ou antiparallèles aux spins F. Ces vallées sont visibles figure 3.3. L'énergie d'échange crée alors une dissymétrie entre ces potentiels énergétiques comme dans le cas précédent, favorisant un alignement entre les spins F et AF au détriment des autres vallées. Selon le rapport entre les termes énergétiques de $\mathcal{F}$, deux processus différents de retournement peuvent être observés pour une particule F-AF. En dessous d'une température définie comme la température de blocage d'échange (c.-à-d. la température à laquelle H_e s'annule), l'énergie d'anisotropie de la coquille AF est supérieure aux fluctuations thermiques. Les spins F tournent alors indépendamment des spins AF, et un décalage du cycle de retournement est observé. À plus haute température, lorsque la barrière énergétique de l'anisotropie des spins AF est suffisamment faible pour que les fluctuations thermiques soient dominantes, les spins F et AF tournent simultanément, et aucun décalage de cycle n'apparaît. À la place, comme les spins F et AF pivotent ensemble, leur anisotropie totale est plus importante et le champ coercitif augmente. La température à laquelle s'effectue cette transition dépend communément de l'anisotropie des spins AF et du couplage d'échange.

Ces deux processus de renversement sont montrés figure 3.11(a) et figure 3.11(b), qui représentent l'évolution de l'angle des spins F et AF avec le champ appliqué à deux températures différentes, et pour les mêmes valeurs des paramètres magnétiques. Pour un champ H suffisamment élevé, les moments F sont entraînés par H du fait de l'interaction ZEEMAN, et les spins AF sont entraînés par le moment F du fait de l'interaction d'échange F-AF. À 0,01 K, seul le moment F se retourne, et un décalage de cycle est observé. La direction α des spins AF subit également une hystérèse, visible figure 3.11(a) pour $\mu_0 H \in [-50, -25]$ mT. À 15 K, les spins F et AF tournent en bloc. Les branches de H_c sont alors symétriques, et aucun décalage H_e n'est visible. Entre ces deux comportements différents, H_e et H_c changent de manière abrupte du fait de l'approximation à une vallée.

3.3.2 Distribution en taille

Évolution en température

La création d'une distribution de taille s'effectue de la même manière que pour les particules F, avec une distribution log-normale du diamètre du cœur F (voir figure 3.8), et en considérant l'épaisseur de la coquille AF t_{AF} comme constante.

Les cycles obtenus à différentes températures sont tracés figure 3.12(a) (encart), à côté de H_c (●, axe de droite) et H_e (■, axe de gauche) en fonction de T .

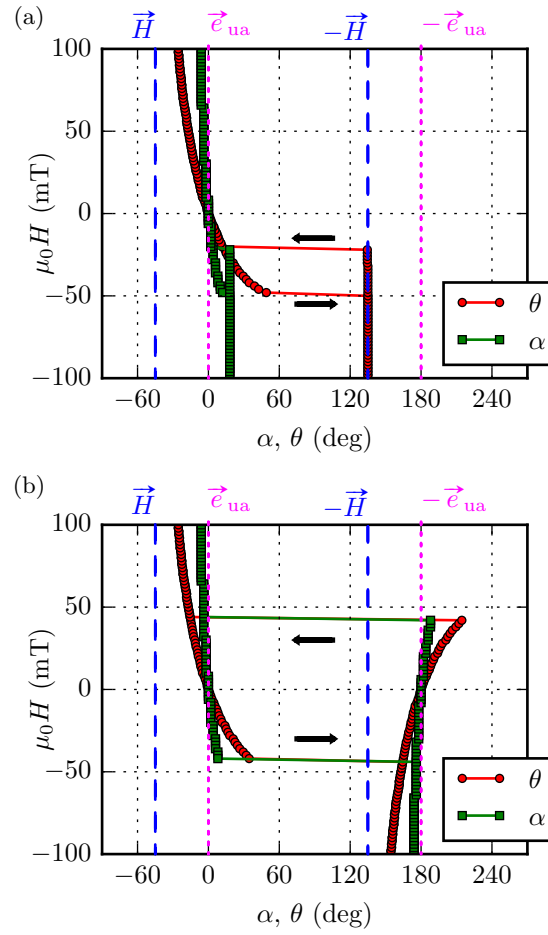


FIG. 3.11: Direction des spins F et AF durant un cycle en champ avec $\varphi = 45^\circ$, pour (a) $T = 0,01$ K, et (b) $T = 15$ K. Les valeurs obtenues de H_c sont $-33,7$ mT et 0 mT respectivement, et les valeurs de H_c $13,0$ mT et $42,3$ mT. Les vecteurs $\vec{H}$ (—) et $\vec{e}_{ua}$ (---) représentent respectivement les directions du champ et de l'axe d'anisotropie.

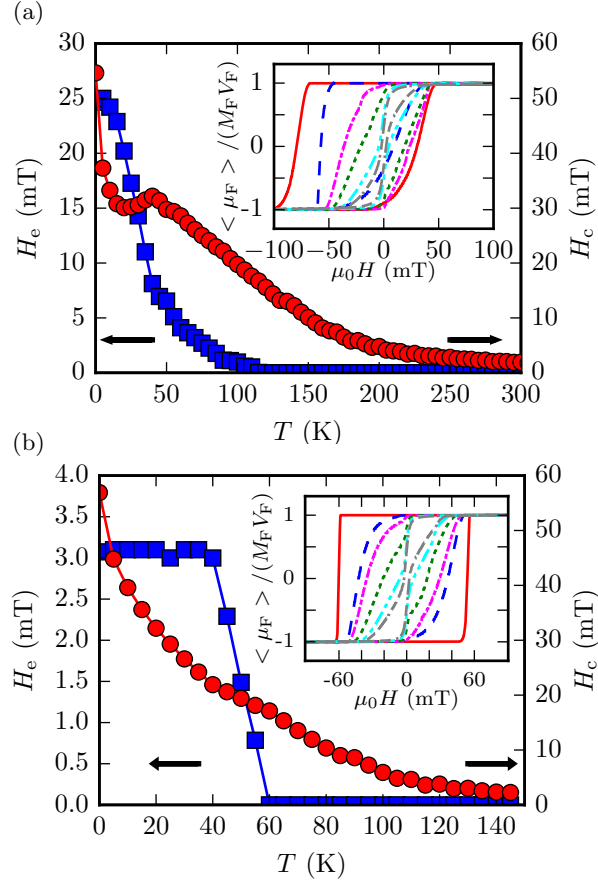


FIG. 3.12: Champs H_c (●) et H_e (■) le long de l'axe d'anisotropie pour des particules F-AF distribuées en taille. (a) correspond au couple de paramètres (K_{AF}, J_{F-AF}) . L'encart montre les cycles de renversement correspondants pour $T = 0, 10$ K (—), 50 K (---), 100 K (---), 200 K (---) et 300 K (---). (b) correspond au couple (K_{AF}^*, J_{F-AF}^*) , avec également dans l'encart les cycles de renversement correspondants pour $T = 0, 10$ K (—), 20 K (---), 50 K (---), 100 K (---) et 145 K (---).

L'introduction d'une interaction d'échange dans une assemblée de particules distribuées en taille produit une augmentation de la température critique pour laquelle H_c est négligeable, comme montré figure 3.12(a). Cet accroissement de coercivité a déjà été observée expérimentalement dans des systèmes de nanoparticules F-AF de type cœur-coquille.^[205,211] Ici, cette accroissement est clairement reproduit par les simulations, et provient de l'apport additionnel d'anisotropie lors de la rotation des spins AF avec les spins F.

Il est à noter que l'interaction d'échange F-AF produit une évolution non monotone de H_c avec T . En effet, une bosse est présente vers 50 K, visible figure 3.12(a). Cette augmentation de H_c résulte d'une compétition entre l'énergie d'anisotropie AF additionnelle, et l'énergie thermique. Cette évolution non monotone de H_c a déjà été obtenue expérimentalement pour des nanoparticules ferromagnétiques.^[233,234] Ce comportement est cependant attribué à la frustration magnétique en surface des particules,^[235] ce qui peut se rapporter à un apport d'anisotropie des spins frustrés avec l'accroissement de température. Dans notre cas, l'interaction à la surface des particules correspond à un couplage d'échange interfacial avec le domaine AF. Ce comportement a été prédit par des simulations sur des couches minces couplées à des grains AF,^[62] et a également été vérifié expérimentalement.^[60,61]

Ajouté à cela, une décroissance de H_e avec T est observée. En effet, les particules de faible diamètre possèdent une température de blocage d'échange basse causée par le faible moment magnétique du cœur F (et donc une énergie d'échange plus importante). Lors de l'inversion de la direction du champ, les spins AF sont entraînés avec le cœur F du fait du fort couplage, et induisent donc une augmentation de H_c . À l'inverse, la couche AF des particules de plus gros diamètre reste gelée, et ne participe pas à cette augmentation mais au contraire contribue au champ d'échange. Lorsque la température augmente, la population de particules bloquées diminue, et le champ d'échange disparaît.

Les cycles de renversement de l'aimantation (encart figure 3.12 (a)) présentent une asymétrie, évoluant avec la température. Cette asymétrie est une propriété caractéristique des systèmes couplés par échange, comme indiqué dans des études précédentes.^[236] Ici, il est démontré que l'asymétrie est également dépendante de la température.

Il est attendu que les évolutions thermiques de H_c et H_e sont dépendantes des paramètres F-AF (t_{AF} , K_F , K_{AF} , J_{F-AF} , etc.), même pour des systèmes présentant une même distribution en taille. Afin d'illustrer cette dépendance, un autre jeu de paramètres (J_{F-AF}^* et K_{AF}^*) défini tableau 3.1 a été utilisé. La dépendance de H_c et H_e en

[233] R. ZYSLER et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **266**, p. 233–242, 2003.

[234] B. N. PIANCIOLA et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **377**, p. 44–51, 2015.

[235] E. DE BIASI et al. *Physica B : Condensed Matter*, **372**, p. 345–349, 2006.

[236] D. SPENATO et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**, p. 294–301, 2003.

fonction de T avec ce second jeu est illustré figure 3.12 (b). Le champ H_e prend une valeur constante en dessous de $T = 40$ K, pour s'annuler au-dessus. Cette saturation est expliquée par la distribution utilisée, associée avec des paramètres (J_{F-AF}^*, K_{AF}^*) de faibles valeurs comparés à (J_{F-AF}, K_{AF}). Ce phénomène a été précédemment observé dans une étude expérimentale impliquant des nanoparticules de Fe distribuées en taille, avec une matrice AF de Cr_2O_3 .^[215] Également, comme $J_{F-AF}^* < J_{F-AF}$, la valeur maximale de H_e est plus petite que pour l'autre couple de paramètres.

Le champ H_c décroît de manière monotone. Il est à noter que l'amélioration de la coercivité (comparée à des nanoparticules sans couche AF et distribuée en taille) observée figure 3.12 (a) n'est plus présente. De plus, la forte asymétrie visible figure 3.12 (a) (encart) n'est plus présente. En effet, la constante d'anisotropie K_{AF}^* est beaucoup plus faible que K_{AF} .

Enfin, la bosse de H_c est observée pour les deux jeux de paramètres au niveau de la décroissante de H_e , à $T = 40$ K figure 3.12 (a) et 60 K figure 3.12 (b). L'amplitude et la position de cette bosse sont difficiles à prédire, car elles dépendent des paramètres du système. En effet, elles sont reliées au taux d'évolution de la population de nanoparticules avec couche AF non bloquée.

Comportement angulaire

Les dépendances angulaires de H_e et H_c sont tracées figure 3.13 pour les deux jeux de paramètres. Dans les deux cas, l'évolution de la forme angulaire de H_c^i avec T est similaire à celle observée précédemment. Les apexes sont toujours présents, mais leurs position angulaires et amplitudes évoluent de manière plus complexe avec T . L'évolution angulaire de H_e est quant à elle fortement dépendante des paramètres (K_{AF}, J_{F-AF}), et varie également avec la température.

Par conséquent, la mesure de la dépendance angulaire en température de H_e et H_c serait un outil efficace afin de déterminer précisément les constantes magnétiques des systèmes de nanoparticules F-AF distribuées en taille.

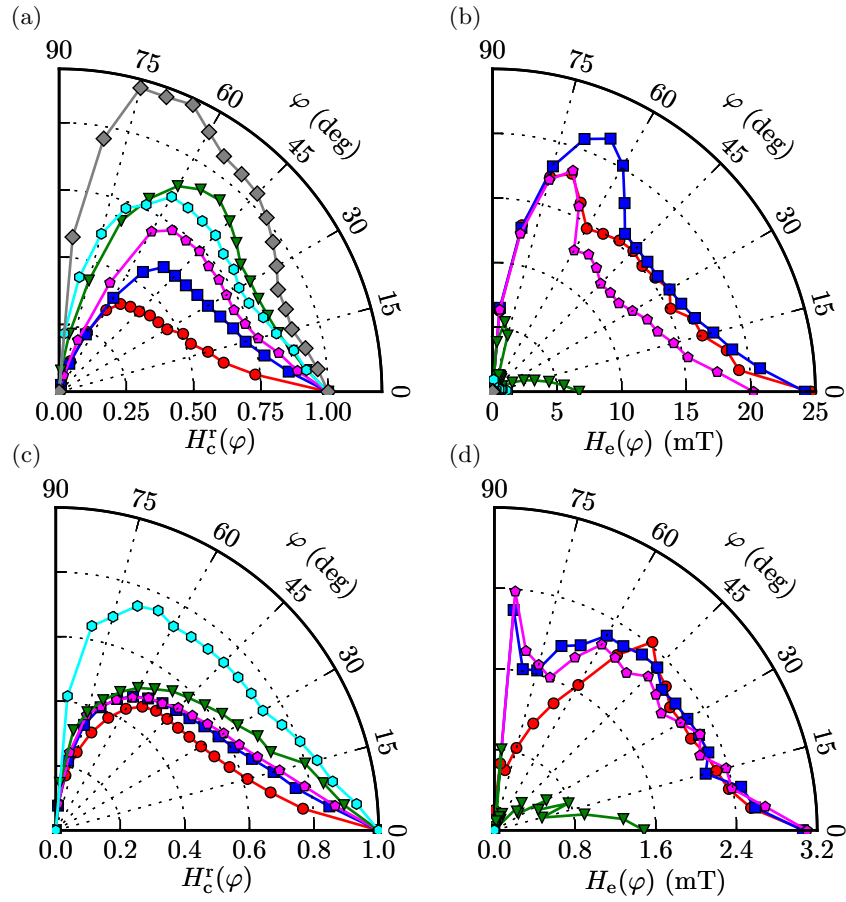


FIG. 3.13: (a) et (b) : évolution angulaire thermique respective de H_c et H_e pour des particules F-AF distribuées en taille avec le couple de paramètres (K_{AF}, J_{F-AF}) . (c) et (d) : évolution angulaire respective de H_c et H_e pour le second couple (K_{AF}^*, J_{F-AF}^*) . Les températures sont $T = 0,01$ K (●), 10 K (■), 20 K (◆), 50 K (▼), 100 K (▲) et 200 K (◆Gray).



Dans ce chapitre, un modèle théorique de renversement cohérent d'aimantation pour des particules F-AF est proposé. La dépendance thermique est introduite grâce à la théorie de relaxation de NÉEL, dans l'approximation d'un état d'énergie à une seule vallée et par intégration de tous les états d'énergie autour de cette vallée d'équilibre. Les particules possèdent des anisotropies F et AF uniaxiales, avec un couplage d'échange entre le cœur F et la coquille AF. Aucune interaction inter-particule n'est considérée, et une distribution en taille est introduite, de manière à reproduire le comportement de systèmes expérimentaux.

L'implémentation de ce modèle a permis d'analyser le comportement en température et angulaire d'assemblées de particules distribuées en taille, pour des particules de type ferromagnétique (sans coquille AF) et des particules de type cœur-coquille F-AF couplées par échange.

Les résultats obtenus pour une particule F unique correspondent aux comportements attendus des modèles existants. En particulier, la transition de l'état ferromagnétique à l'état superparamagnétique est obtenue, grâce à l'intégration des états accessibles.

Les particules couplées par échange et distribuées en taille révèlent un accroissement d'anisotropie apporté par les coquilles AF, augmentant ainsi la température de blocage de l'assemblée. Cette accroissement de stabilité et de coercivité sont des facteurs importants pour les applications comme le stockage magnétique ou le chauffage par hyperthermie. De plus, cette étude a montré que la distribution en taille des nanoparticules produit une évolution non monotone de H_e et H_c avec T . La dépendance angulaire du champ coercitif avec la température pré-

sente un comportement complexe, avec la présence d'apexes, dont la position et l'amplitude dépendent fortement de la température. La dépendance angulaire du champ d'échange avec la température révèle quant à elle une dépendance complexe par rapport à l'anisotropie de l'AF et à l'énergie d'échange. Ainsi, le comportement angulaire démontre le rôle clé de la distribution en taille et de la température dans la réponse magnétique des nanoparticules.

Afin de rendre accessible les simulations pour les chercheurs et ingénieurs, le code source du programme a été rendu librement disponible sous licence GPLv3 à l'adresse <https://github.com/LabMagUBO/StoneX> (doi : <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.58957>).

4 Renversement en température de $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$

4.1 Protocoles expérimentaux	120
4.2 Propriétés de structure	123
4.3 Protocole standard.	127
4.4 Protocole de SOEYA	129
4.5 Comportement angulaire.	132



PARMI les propriétés étudiées du couplage d'échange, la dépendance thermique du renversement de l'aimantation est un phénomène clé pour la compréhension des systèmes de type F–AF du fait de son importance dans des applications comme l'enregistrement magnétique, ou dans la compréhension de la thermodynamique des systèmes magnétiques à l'échelle nanométrique. Cette compréhension permettrait de contrôler la dépendance thermique du renversement de l'aimantation dans des systèmes nécessitant par exemple un chauffage par laser,^[237] ou un courant appliqué.^[238] De la même manière, un composant électronique est sensible aux fluctuations de température, notamment en présence d'un champ magnétique.^[200] Dans le cas du BFO, où le contrôle de l'aimantation se ferait grâce à l'utilisation de ses propriétés multiferroïques, le mécanisme du renversement en température de systèmes de type F–BFO est crucial du point de vue applicatif, et doit être étudié. Des études expérimentales précédentes ont révélé un comportement non monotone du champ d'échange avec la température.^[55,57,239,240] Ce phénomène est présent quel que

[237] H. KATAYAMA et al. *IEEE Transactions on Magnetism*, **36**, p. 195–199, 2000.

[238] S. ZHANG et al. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, p. 236601, 2002.

[239] L. W. MARTIN et al. *Nano Letters*, **8**, p. 2050–2055, 2008.

[240] X. XUE et al. *Eur. Phys. J. B*, **86**, p. 121, 2013.

soit l'ordre cristallin, c'est-à-dire dans du BFO épitaxié,^[55,57,239] ou polycristallin,^[240] mais également pour différents matériaux de la couche F (incluant CoFe, CoFeB et Co) couplés avec BFO, et ce pour différentes épaisseurs de BFO. Ce phénomène, commun aux systèmes de type F-BFO, n'est pas encore compris en dépit de son importance.

Nous présentons dans ce chapitre le comportement en température de couches de type $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{BiFeO}_3$, pour différentes épaisseurs de BFO, et en utilisant des approches complémentaires. Les résultats sont analysés par comparaison avec des études antérieures sur le renversement de l'aimantation en température, pour des systèmes F-BFO polycristallins et épitaxiés, afin de comprendre l'évolution non monotone de H_e .

Dans un premier temps, nous décrivons section 4.1 les procédures expérimentales utilisées. Ensuite, est proposé section 4.2 une analyse structurale basée sur la microscopie électronique à transmission et sur la diffraction des rayons X afin de déterminer les propriétés cristallographiques et morphologiques de nos couches. Dans la section 4.3, la dépendance thermique du renversement — incluant les évolutions du champ d'échange et du champ coercitif — est étudiée en utilisant un protocole standard de refroidissement sous champ, afin d'analyser l'aspect du comportement non monotone des échantillons étudiés ici. Dans la continuité de ce protocole, la section 4.4 rapporte l'évolution du champ d'échange en utilisant un protocole introduit par SOEYA et al.^[241], de manière à sonder les énergies thermiques d'activation dans le système F-BFO considéré. Il s'agit ici de la première étude de la dépendance en température sur un système polycristallin F-BFO couplé par échange. Enfin, dans la section 4.5, la dépendance en température de l'évolution angulaire du renversement de l'aimantation est étudiée. Cette dépendance angulaire est en effet une indication des anisotropies effectives en présence dans les systèmes couplés par échange.

4.1 Protocoles expérimentaux

Les hétérostructures $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{BiFeO}_3$ ont été réalisées par pulvérisation cathodique radiofréquence. Les couches ont été déposées séquentiellement suivant la structure $\text{Pt}(30\text{ nm})\backslash\text{BFO}(t_{\text{BFO}})\backslash\text{Py}(10\text{ nm})\backslash\text{Pt}(30\text{ nm})$, sur un substrat de silicium orienté (111) et naturellement oxydé. Un champ magnétique de 30 mT a été appliqué durant le dépôt, afin d'induire un axe d'anisotropie au sein de la couche F. Cette direction de dépôt sera ici référée par H_{dep} . Il est à noter que ces couches ont déjà fait l'objet de trois publications précédentes.^[52,242,243]

Les épaisseurs de BFO ont été choisies parmi 0 nm, 29 nm et 177 nm. Ces échantillons seront appelés par la suite respectivement S_0 , S_{29} et S_{177} . L'épaisseur critique

[241] S. SOEYA et al. *J. Appl. Phys.*, **76**, p. 5356, 1994.

[242] T. HAUGUEL et al. *J. Appl. Phys.*, **110**, p. 073906, 2011.

[243] J. BEN YOUSSEF et al. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **49**, p. 375001, 2016.

t_c est définie comme la valeur critique de BFO pour laquelle H_e apparaît. Elle a été déterminée pour ce système Py/BFO dans une précédente publication,^[52] et a pour valeur $t_c = 23$ nm. Ces trois échantillons sont ainsi représentatifs de trois régimes de comportement pour $H_e(t_{\text{BFO}})$: S_0 correspond à un échantillon de référence ; S_{29} possède une épaisseur juste au-dessus de t_c , dans une zone où $H_e(t_{\text{BFO}})$ dépend fortement de l'épaisseur t_{BFO} ; et S_{177} présente une épaisseur où $H_e(t_{\text{BFO}})$ sature.

Afin de caractériser les propriétés structurales, des mesures par microscopie électronique à transmission (TEM) et par diffraction des rayons X (XRD) ont été réalisées. Les échantillons ont été examinés au TEM sur un modèle TECNAI F-20 opérant à 200 kV, et équipé d'un correcteur d'aberration sphérique au niveau de la lentille de l'objectif, de manière à éviter les effets de délocalisation aux interfaces.* Les mesures par DRX ont été réalisées par deux diffractomètres : un diffractomètre conventionnel Panalytical, modèle Empyrean (tube à anticathode de cuivre), équipé d'un détecteur linéaire Pixcell-3D ; et un diffractomètre Oxford, modèle X-Calibur-2 (tube à anticathode de molybdène), équipé d'un détecteur Sapphire-2 à deux dimensions.† Le deuxième modèle permet d'effectuer des mesures entre 100 K et 300 K afin d'observer les évolutions de phase avec la température.

Les mesures magnétiques en fonction de la température ont été réalisées par magnétométrie à SQUID.‡ À chaque série de mesures, un grand soin a été apporté pour mesurer et corriger le champ rémanent du SQUID, causé par des vortex piégés au niveau des bobines supraconductives du SQUID. Deux protocoles ont donc conduit grâce à cet équipement. Le premier correspond à un protocole standard de mesure en température. Ce protocole a consisté à refroidir les échantillons de 300 K à 10 K, sous un champ de refroidissement $H_{\text{FC}} = 100$ mT selon H_{dep} . De manière à éviter tout effet de traînage, quatre à six cycles en champ ont été réalisés à 10 K entre $\pm H_{\text{FC}}$. Ensuite, une série de cycles ont été effectués à différentes températures, de 10 K à 380 K.

Le deuxième protocole a été proposé par SOEYA et al.^[241], et ensuite reformulé par O'GRADY et al.^[244] (sous le nom de protocole de York). Ce protocole, nommé ici protocole de SOEYA, est constitué de différentes étapes en champ et température, schématisées figure 4.1 :

1. augmentation de la température jusqu'à la température d'initialisation T_{set} (*setting temperature*) ;
2. application d'un champ positif H_{FC} selon H_{dep} , et refroidissement jusqu'à T_m ;

* Mesures réalisées par la plateforme de microscopie METSA, à Toulouse.

† Mesures réalisées à la plateforme PIMM-DRX de l'université de Brest.

‡ Mesures réalisées au département de physique de l'université de Johannesburg.

[244] K. O'GRADY et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, p. 883–899, 2010.

3. inversion du champ à $-H_{\text{FC}}$ et augmentation de la température jusqu'à une température intermédiaire dites d'activation T_a , conduisant au renversement des entités de faible énergie comparée à l'énergie thermique à T_a ;
4. refroidissement jusqu'à la température de mesure T_m ;
5. pour supprimer tout effet de traînage, six renversements de champ entre $\pm H_{\text{FC}}$ sont appliqués ;
6. le cycle de renversement est alors mesuré à T_m .

Pour nos mesures, le champ magnétique $\mu_0 H_{\text{FC}}$ est fixé à 200 mT, la température T_m à 10 K et T_{set} à 380 K afin d'éviter toute interdiffusion entre les couches. Le processus est alors répété pour différentes températures T_a . Un exemple d'évolution de la température et du champ au cours du protocole pour une valeur de $T_a = 300$ K est représenté figure 4.2.

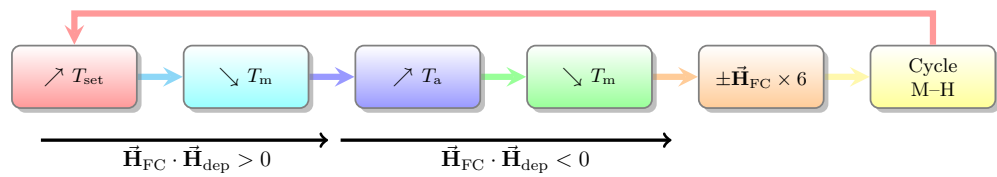


FIG. 4.1: Diagramme représentant la procédure en champ et température du protocole de Soeya. La boucle est répétée pour chaque cycle du protocole, avec une température T_a différente.

Dans le protocole de SOEYA, $H_e(T_a)$ dépend des énergies d'activation thermique présentes dans le système magnétique. En effet, au-dessus d'une certaine température correspondante à une température de blocage d'échange, une barrière énergétique dans la couche AF est surmontée par l'agitation thermique. Dans un système de type F-AF, différentes barrières énergétiques peuvent exister : des barrières d'anisotropie reliées à la taille des grains ou des domaines magnétiques, des énergies de nucléation ou de décrochage de parois de domaines, des énergies de couplage magnétique (incluant des couplages interfaciaux complexes comme le couplage de type glace de spin). En conséquence, ces différents phénomènes provoquent de manière commune une distribution de températures de blocage. En principe, l'évolution de $H_e(T_a)$ peut être indépendamment attribuée à chacune des barrières énergétiques d'un système couplé par échange citées précédemment.^[244–247]

De manière à étudier l'effet de la température sur la configuration des énergies d'anisotropie, des cycles d'hystérésis ont été mesurés selon différentes directions φ du champ, appliqué dans le plan de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au

[245] V. BALTZ et al. *Phys. Rev. B*, **81**, p. 52404, 2010.

[246] C. K. SAFEER et al. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, p. 2402, 2012.

[247] J. VENTURA et al. *J. Appl. Phys.*, **101**, p. 113901–113901, 2007.

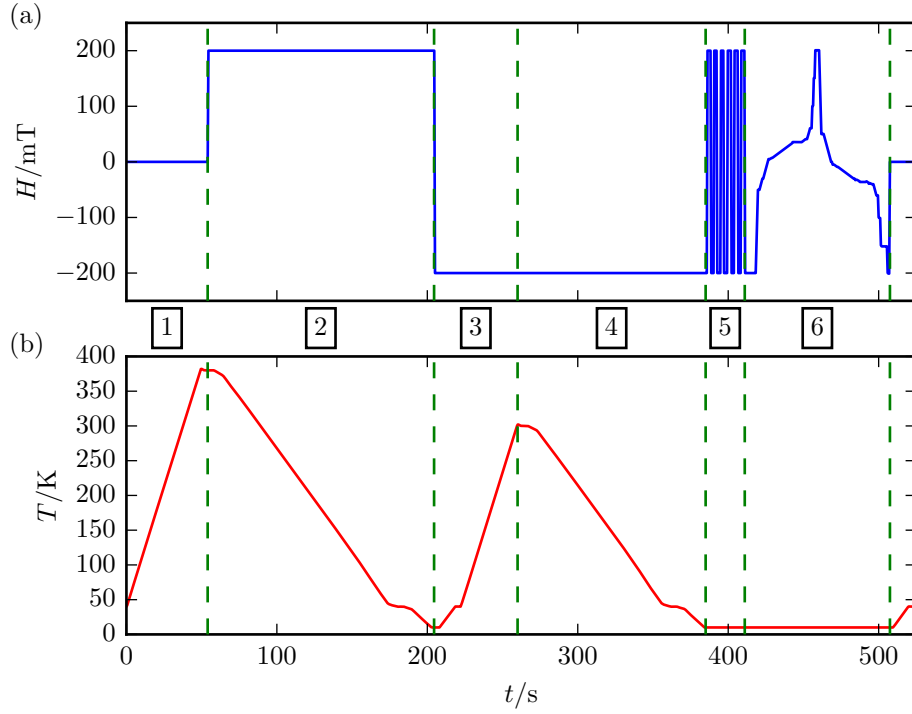


FIG. 4.2: Évolution temporelle au cours du protocole de SOEYA (a) du champ et (b) de la température, pour une température d'activation $T_a = 300$ K. Les étapes numérotées correspondent à celles définies figure 4.1.

VSM, à température ambiante ainsi qu'à 77 K. Ces dernières ont été réalisées en plaçant l'échantillon dans de l'azote liquide. Dans ce chapitre, l'azimut φ est nul lorsque le champ appliqué pour le cycle correspond à la direction de H_{dep} . À température ambiante, le bruit de fond du VSM est de l'ordre de grandeur de 1 nAm^2 et le champ magnétique est contrôlé à $30 \mu\text{T}$ près.

4.2 Propriétés de structure

L'image au TEM de la tranche de S_{29} révèle des couches bien définies au sein de l'empilement comme illustré figure 4.3. La couche de BFO dévoile une rugosité importante, qui se transmet à la couche de Py. L'analyse TEM de S_{177} montre une forte augmentation de la rugosité par rapport à S_{29} . Ces résultats confirment l'augmentation de la rugosité avec l'épaisseur t_{BFO} de BFO, précédemment observée par microscopie à force atomique pour $t_{BFO} > 23 \text{ nm}$ sur ce système BFO/Py.^[52]

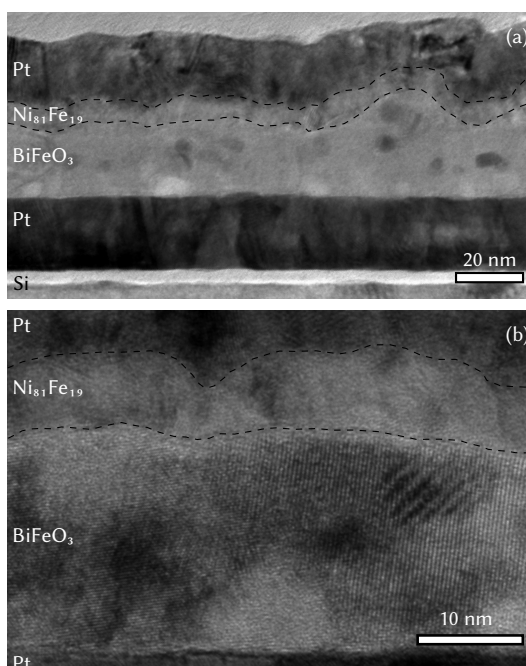


FIG. 4.3: Image en coupe au microscope électronique à transmission pour l'échantillon S_{29} .

Afin de sonder l'arrangement cristallographique du BFO et son évolution avec T , des images de diffraction ont été réalisées par diffraction 2D, illustrées figure 4.4. Ces figures révèlent des anneaux de diffraction circulaires, typiques de couches polycristallines. Il est à noter que l'intensité pour la direction de diffraction (111) du Pt n'est pas constante, et est caractéristique d'une orientation préférentielle. La dépendance en température des images de diffraction 2D a été mesurée en réalisant une figure de diffraction tous les 50 K entre 100 K et 296 K. Aucune dépendance avec la température n'est observée sur les diagrammes, comme le montre la figure 4.4. Ces résultats confirment la stabilité en température de l'arrangement cristallographique du BFO.

Un diffractomètre en configuration Bragg-Brentano a également été utilisé afin de déterminer de manière précise la phase de BFO présente. Les diagrammes obtenus sont présentés figure 4.5, pour les trois échantillons étudiés, avec en superposition les positions des pics de diffraction du Pt,^[248] Py,^[249] et BFO.^[250] Pour l'ensemble des diagrammes, le vecteur de diffusion est légèrement incliné par rapport à la normale de l'échantillon. Cette condition est obtenue en inclinant l'échantillon ($\omega = 4^\circ$), et est

[248] E. A. OWEN et E. L. YATES. *Philosophical Magazine Series 7*, **15**, p. 472–488, 1933.

[249] Z. AHMED et J. C. BEVAN. *Mineralogical Magazine*, **44**, p. 225–230, 1981.

[250] S. T. ZHANG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, p. 2907, 2005.

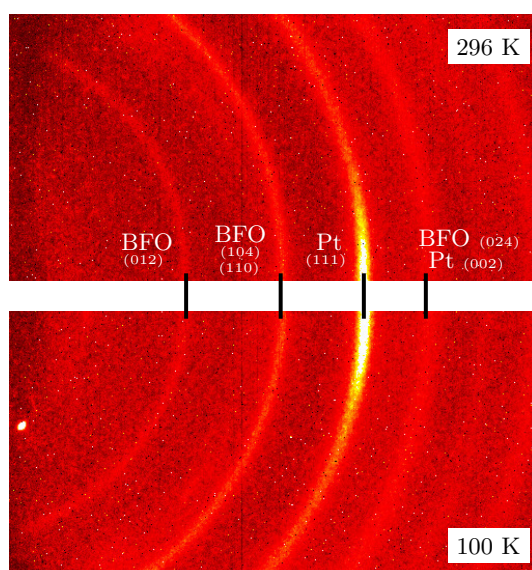


FIG. 4.4: Figure de diffraction à deux températures pour l'échantillon S_{177} . Les anneaux circulaires montrent la polycristallinité du BFO, et la non-uniformité de l'anneau de diffraction (111) du Pt révèle une orientation préférentielle de la couche tampon.

utilisée afin d'éviter la réflexion des plans (100) du substrat. Les résultats montrent la présence des pics du platine, la direction (111) étant plus marquée et toujours présente malgré l'inclinaison des couches, du fait de la texture du Pt. La phase de Py n'est pas visible sur les diagrammes. Cette absence peut être expliquée par la nature amorphe de la couche, ou bien par une diffraction insuffisante du fait de sa faible épaisseur. Enfin, la correspondance de la position des pics de BFO avec les diagrammes mesurés confirme la présence de la phase multiferroïque du BFO, ainsi que sa bonne cristallinité.

Afin de pouvoir estimer l'arrangement cristallographique des différents composés, des figures de pôles (ou *rocking curves*) ont été réalisées sur différents plans cristallographiques. La figure 4.6 présente les courbes obtenues. Les plans de diffraction (100) du silicium présentent ainsi une direction de diffraction bien définie, représentée par la faible largeur du pic de la figure de pôles. Les plans (111) du Pt diffractent sur une plage beaucoup plus grande, révélant une texture d'environ 15° . Enfin, les plans (012) et (104) du BFO révèlent une figure de pôle sans pic (la pente et les extinctions de chaque côté sont dues à la géométrie du système), ce qui confirme la direction aléatoire des cristallites du BFO. Celui-ci est donc parfaitement polycristallin.

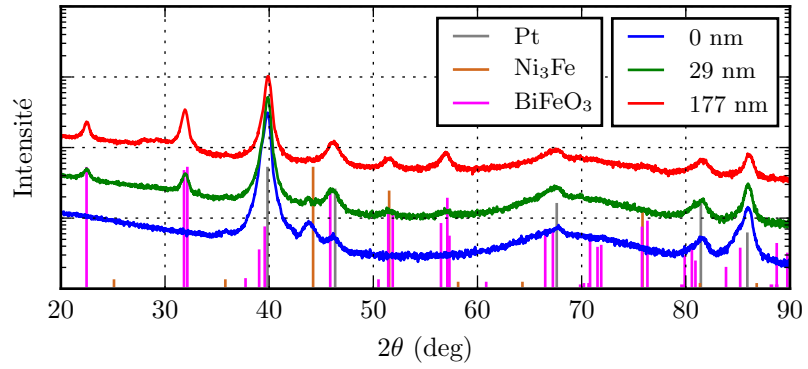


FIG. 4.5: Diagrammes de diffraction pour les trois échantillons (S_0 , S_{29} et S_{177}), le vecteur de diffusion étant incliné de 4° par rapport à la normale de l'échantillon ($\omega = 4^\circ$). Les pics de diffraction de Pt, Ni_3Fe et BiFeO_3 sont indiqués pour comparaison. (Sources : $\text{Pt}^{[248]}$, $\text{Py}^{[249]}$ et $\text{BFO}^{[250]}$).

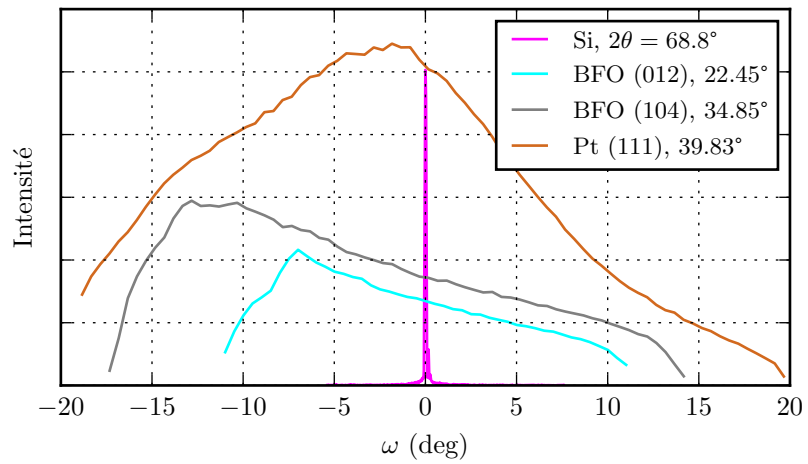


FIG. 4.6: « Rocking-curve » pour S_{177} , pour différents pics, confirmant la polycristallinité du BFO et la texture du Pt.

4.3 Protocole standard

Pour tous les échantillons, les cycles d'hystérésis du protocole de refroidissement standard sont tracés figure 4.7. Pour les échantillons S_{29} et S_{177} , les cycles d'hystérésis sont décalés en champ, indiquant la présence du couplage d'échange entre les couches. Également, une augmentation de la coercivité est observée pour S_{29} et S_{177} , comparée à S_0 à la même température. Cette augmentation du champ coercitif est caractéristique des systèmes couplés par échange. Il est à noter que l'importante rugosité des couches S_{29} et S_{177} peut également contribuer à l'augmentation de la coercivité.

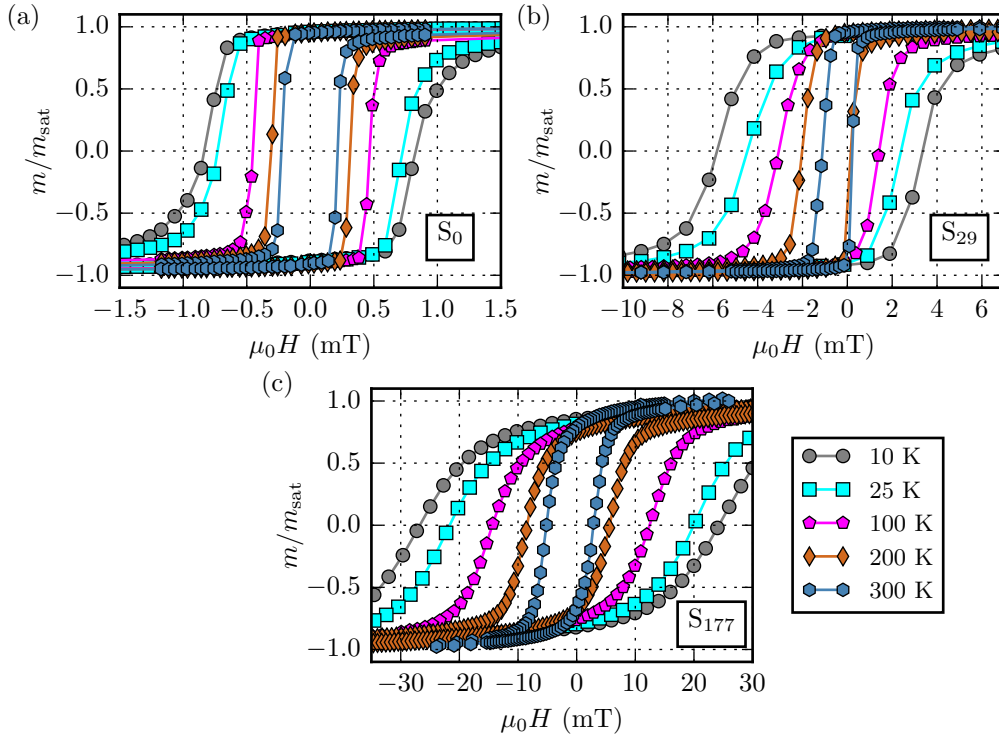


FIG. 4.7: Cycles d'hystérésis suivant le protocole de refroidissement standard pour (a) S_0 , (b) S_{29} et (c) S_{177} .

L'évolution en température de H_c et H_e suivant le protocole standard en température est montrée figure 4.8 pour l'ensemble des échantillons. Pour tous les échantillons, H_c décroît de façon monotone avec l'augmentation de la température, comme attendu pour les matériaux ferromagnétiques et les systèmes couplés par échange. De plus, ce comportement correspond à des études expérimentales antérieures sur des systèmes polycristallins ou épitaxiés de type F-BFO couplés par

échange.^[55,57,239,240,251] Cependant, le comportement de $H_e(T)$ visible figure 4.8(a) n'est pas monotone, mais décroît fortement à basse température, et présente ensuite un maximum à une température intermédiaire (à 175 K pour S_{29} , et à 250 K pour S_{177}). Des résultats publiés sur des systèmes F-BFO épitaxiés^[55,57,239] ou polycristallins^[240] ont montré un comportement en température de H_e similaire, à savoir une forte décroissance à basse température et la présence d'une bosse à température intermédiaire. De ce fait, ce comportement non monotone de $H_e(T)$ est un phénomène commun pour les systèmes couplés par échange à base de BFO, dans le sens où il apparaît quel que soit le matériau ferromagnétique, et quelle que soit la nature cristalline du BFO. Ainsi, le mécanisme fondamental à l'origine ce comportement non monotone de $H_e(T)$ pour un système F-BFO ne devrait pas dépendre de l'arrangement cristallographique du BFO, de son épaisseur, ou de la nature de la couche ferromagnétique (c.-à-d. de son épaisseur ou de sa composition). En sachant que l'évolution en température de H_e est liée à la dépendance en température des entités bloquées de l'AF, il est important de sonder les énergies d'activation thermique du BFO présentes dans notre système. Cette mesure consiste à utiliser le protocole de SOEYA. Il est à noter ici que si ce protocole a déjà été appliqué pour un système F-BFO épitaxié,^[246] il n'a jamais été réalisé avec du BFO polycristallin.

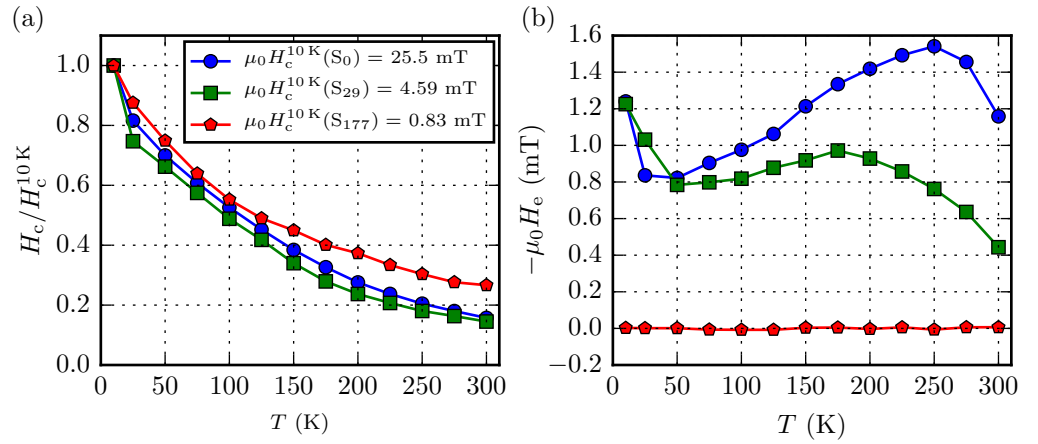


FIG. 4.8: Évolution de H_c et H_e en température suivant le protocole de refroidissement standard, pour S_0 (♦), S_{29} (■) et S_{177} (●).

[251] S. S. RAO et al. *Nano Letters*, **13**, p. 5814–5821, 2013.

4.4 Protocole de SOEYA

Les cycles d'hystérésis obtenus à partir du protocole de SOEYA entre 10 K et 380 K sont tracés figure 4.9. Les évolutions de $H_e(T_a)$ et $H_c(T_a)$ ont été extraites de ces courbes d'hystérésis et sont reportées figure 4.11. Pour les deux échantillons, $H_c(T_a)$ ne varie pas de manière notable (figure 4.11, à gauche), car toutes les mesures sont effectuées à la même température T_m . À l'inverse, H_e évolue avec la température d'activation T_a , visible figure 4.11. Pour les deux échantillons, $H_e(T_a)$ présente deux transitions : une première étape en dessous de 100 K, et une seconde étape au-dessus de 250 K. Lors de ces deux étapes, H_e varie notablement avec T_a . Entre-deux, l'évolution de $H_e(T_a)$ pour S_{29} et S_{177} est différente, avec pour S_{29} , une pente positive avec T croissant, tandis que S_{177} présente un plateau.

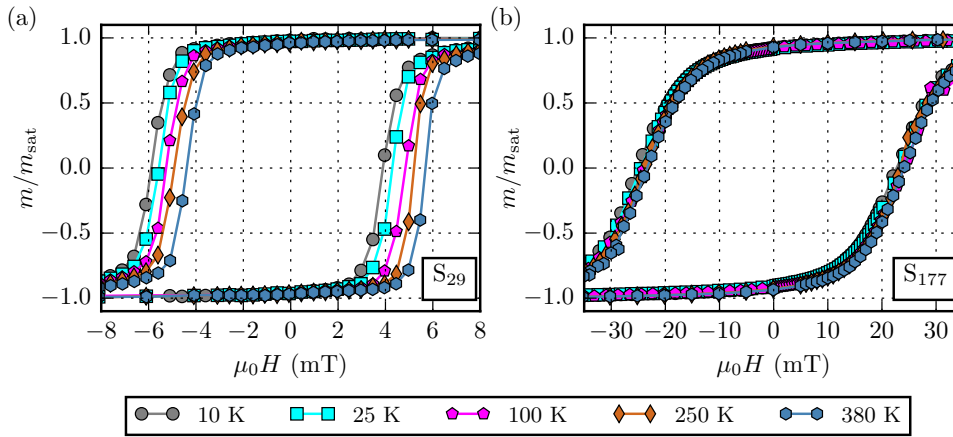


FIG. 4.9: Cycles d'hystérésis obtenus par le protocole de SOEYA pour (a) l'échantillon S_{29} , et (b) l'échantillon S_{177} .

Une évolution en deux étapes de $H_e(T_a)$ du protocole de SOEYA a été précédemment rapportée pour du CoFeB-BFO épitaxié,^[246] visible figure 4.10. Ces deux étapes ont été attribuées à deux contributions différentes : à basse température, les spins désordonnés de l'interface F-AF possèdent un comportement de type glace-de-spin et seraient alors responsables de la première marche de $H_e(T_a)$, tandis que le décrochage des parois de domaines serait le mécanisme à la base de la seconde marche. Ici, il est important de noter que l'évolution de H_e avec T_a visible figure 4.11 est identique à celles obtenues pour le système CoFeB-BFO épitaxié, où les épaisseurs t_{BFO} ont été choisies pour être dans le même régime d'épaisseur de transition.^[246] La seule différence observée par rapport à aux résultats sur le BFO épitaxié et ceux rapportés ici se situe sur l'amplitude de H_e . Cette différence est attendue, car elle est re-

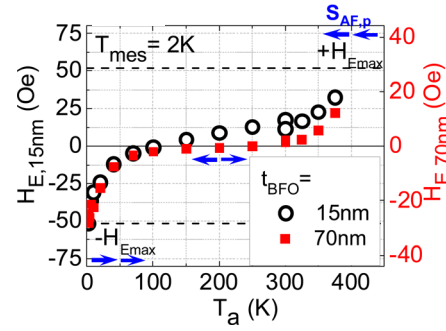


FIG. 4.10: Évolution de H_c avec T_a pour le système BFO/CoFeB épitaxié, avec $t_{\text{BFO}} = 15 \text{ nm}$ et 70 nm . D'après *SAFEER et al.*^[246].

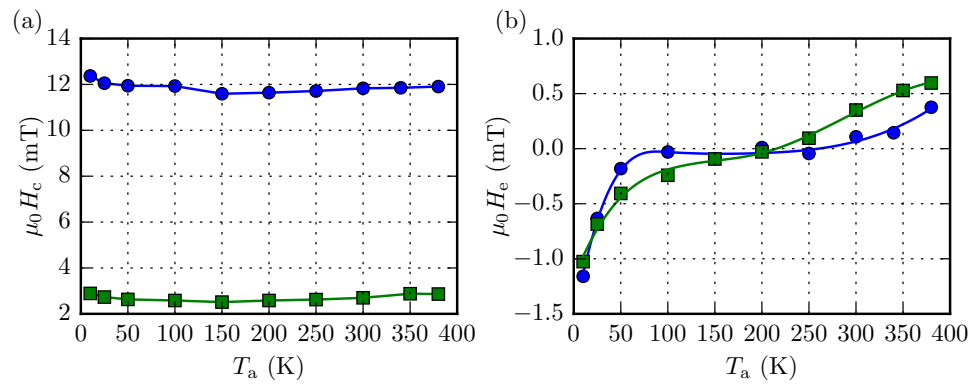


FIG. 4.11: Évolution de (a) H_c et (b) H_c en utilisant le protocole de *SOEYA* pour les échantillons S_{29} (■) et S_{177} (●).

liée à l'épaisseur de la couche F et à son aimantation, qui sont différentes dans cette étude. Ainsi, cette évolution commune de H_e avec T_a indique l'existence d'un mécanisme indépendant de l'arrangement cristallographique (c.-à-d. que la structure soit épitaxiée ou polycristalline), et de la nature de la couche F. En effet, il est peu probable que deux mécanismes distincts, présents chacun dans un type d'arrangement cristallographique différent (épitaxié ou polycristallin), résulteraient dans la même dépendance de $H_e(T_a)$, et cela pour deux épaisseurs issues de régimes de $H_e(t_{\text{BFO}})$ différents. Si le mécanisme proposé pour le BFO épitaxié, mettant en jeu les énergies de désordre interfacial et de décrochage de parois, était réellement présent, il devrait également être présent dans les systèmes polycristallins. Cependant, il n'est pas attendu que l'énergie de décrochage de parois de domaines soit d'énergie équivalente entre systèmes épitaxiés et polycristallins, car cette énergie doit dépendre fortement de l'arrangement cristallin. Ainsi, il est nécessaire d'analyser l'évolution en deux étapes de $H_e(T_a)$ ainsi que l'évolution non monotone de $H_e(T)$, toutes deux communes aux systèmes à base de BFO, en considérant que ces deux phénomènes sont produits par une propriété physique du BFO indépendante de son arrangement cristallin.

Une des propriétés intrinsèques du BFO qui peut être proposée est le «cantage» du BFO. Ce cantage, correspondant à la légère inclinaison des spins du BFO, est localisé et est présent indépendamment de l'arrangement cristallin en l'absence d'une cycloïde.^[153,252–256] Il en résulte une composante non nulle des moments magnétiques du BFO, de direction perpendiculaire à leur état non canté. Ainsi, dans une bicouche de type F–BFO, l'énergie du couplage d'échange résultant de cette composante non nulle sera minimale dans cette direction perpendiculaire. Ce phénomène est similaire à celui proposé par SLONCZEWSKI^[257] pour décrire le couplage d'échange perpendiculaire dans des multicouches Fe/Cr, par l'introduction d'un terme d'échange biquadratique. De plus, des simulations micromagnétiques ont précédemment confirmées que le cantage des spins provoque un couplage perpendiculaire.^[79]

Dans le système de type F–BFO discuté ici, le couplage biquadratique provoqué par les propriétés intrinsèques du BFO (c.-à-d. les spins cantés) devrait participer aux propriétés du champ d'échange. En effet, il a précédemment été montré que la présence d'un couplage biquadratique dans les systèmes couplés par échange contribue au comportement de $H_e(T)$. En particulier, un comportement non monotone de $H_e(T)$ avec un maximum à température intermédiaire a été récemment obtenu par

[252] C. EDERER et C. J. FENNIE. *J. Phys. : Cond. Mat.*, **20**, p. 434219, 2008.

[253] H. NAGANUMA et al. *MATERIALS TRANSACTIONS*, **48**, p. 2370–2373, 2007.

[254] I. O. TROYANCHUK et al. *JETP Letters*, **89**, p. 180–184, 2009.

[255] M. RAMAZANOGLU et al. *Physical review letters*, **107**, p. 207206, 2011.

[256] B. MARCHAND et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, p. 7313–7322, 2016.

[257] J. C. SLONCZEWSKI. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, p. 3172–3175, 1991.

simulation, par l'ajout d'un couplage d'échange biquadratique.^[77] Cela renforce la proposition de l'influence des spins cantés du BFO comme mécanisme intrinsèque participant au champ d'échange, qui serait alors à l'origine des évolutions en température uniformément observées dans les systèmes F-BFO épitaxiés ou polycristallins. Afin de rechercher la présence d'un couplage biquadratique dans les échantillons étudiés ici, la dépendance angulaire du renversement de l'aimantation a été étudiée par des mesures VSM à température ambiante et à 77 K.

4.5 Comportement angulaire

Les cycles de renversement ont été réalisés à 77 K et à température ambiante, pour un champ magnétique appliqué selon différents angles φ . Les cycles obtenus sont rapportés figure 4.12. Les variations azimutales de $H_c(\varphi)$, $M_r(\varphi)$ et $H_e(\varphi)$ sont extraites à partir de ces mesures, et sont tracées respectivement figure 4.13, figure 4.14 et figure 4.15.

Pour tous les échantillons, et aux deux températures, le renversement d'aimantation dépend fortement de l'épaisseur t_{BFO} . En l'absence de BFO (c.-à-d. pour S_0), la dépendance angulaire de H_c possède un maximum (resp. minimum) à $\varphi = 20^\circ$ (resp. $\varphi = 110^\circ$), visible figure 4.13(a). Cette dépendance confirme le caractère uniaxial de l'anisotropie de la couche non couplée de Py. Le cycle de renversement à $\varphi = 20^\circ$ (resp. $\varphi = 110^\circ$) est typique d'un cycle le long d'un axe d'anisotropie de facile (resp. difficile) aimantation, visible Fig. 4.12(a). L'ouverture de la courbe d'hystérésis observée le long de l'axe de difficile aimantation indique une dispersion angulaire. Ainsi, le Py est uniaxial avec un désalignement de 20° par rapport au champ de dépôt H_{dep} . Ce résultat est valable pour les deux températures.

La couche de Py couplée avec la couche fine de BFO (c.-à-d. S_{29}) montre à 300 K une augmentation de sa coercivité par rapport l'échantillon S_0 , et une dépendance angulaire du champ d'échange selon l'axe du champ appliqué, visibles figure 4.13(a) et figure 4.15(a), respectivement. La dépendance angulaire de H_c montre un maximum (resp. minimum) à $\varphi = 5^\circ$ (resp. $\varphi = 95^\circ$), comme indiqué figure 4.13(a). À 300 K, une double pente du renversement d'aimantation est observée lorsque H est selon $\varphi = 95^\circ$ (c.-à-d. dans la direction du minimum de H_c). Cette double pente révèle un minimum énergétique le long de cette direction, comme le ferait la contribution d'un terme de couplage biquadratique qui favoriserait une orientation à 90° des moments F par rapport aux moments de l'AF.^[124,227,258-261] Cela renforce l'hypothèse d'un canting du BFO, qui jouerait un rôle clé dans le renversement de l'aimantation de S_{29} , et

[258] M. DUMM et al. *J. Appl. Phys.*, **87**, p. 5457, 2000.

[259] R. P. MICHEL et al. *Phys. Rev. B*, **58**, p. 8566-8573, 1998.

[260] J. McCORD et R. SCHÄFER. *New Journal of Physics*, **11**, p. 083016, 2009.

[261] J. McCORD et al. *Phys. Rev. B*, **78**, p. 094419, 2008.

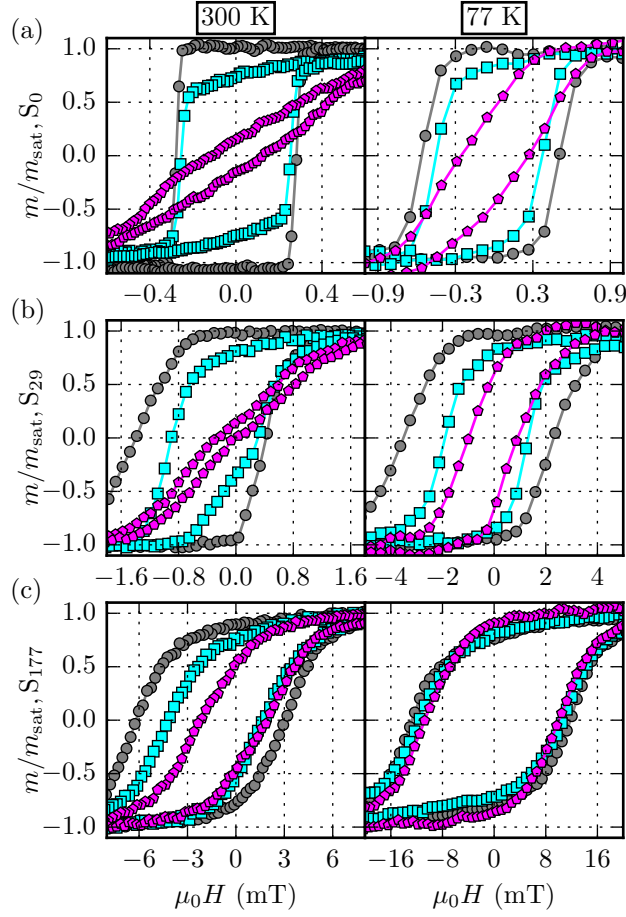


FIG. 4.12: Cycles d'hystérésis au VSM, avec un angle de champ appliqué égal à 0° ($\bullet$), 45° ($\blacksquare$) et 90° ($\blacklozenge$) par rapport à l'axe de facile aimantation (correspondant à $\varphi \approx 20^\circ$ pour S_0 , $\varphi \approx 10^\circ$ pour S_{29} et $\varphi = 0^\circ$ pour S_{177}). De gauche à droite $T = 300$ K et 77 K. De haut en bas : $t_{\text{BFO}} = 0$ nm, 29 nm et 177 nm.

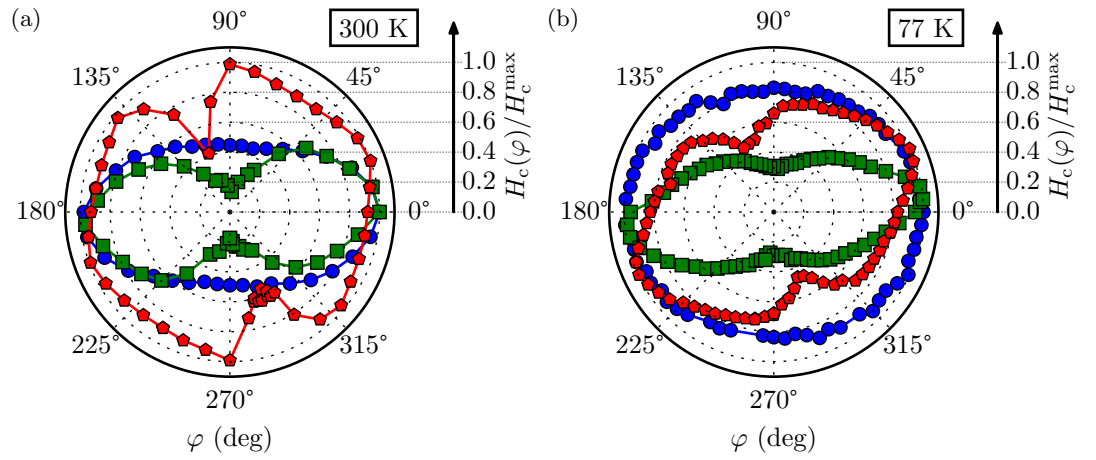


FIG. 4.13: Évolution azimuthale du champ coercitif réduit $H_c(\varphi)/H_c^{\max}$ à (a) 300 K et (b) 77 K, avec $t_{\text{BFO}} = 0$ nm (●), 29 nm (■) et 177 nm (●).

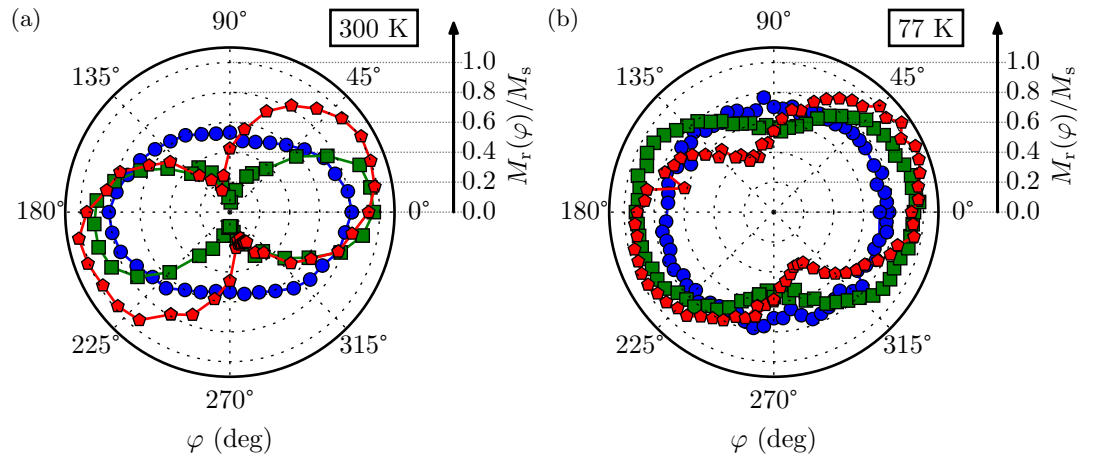


FIG. 4.14: Évolution azimuthale de l'aimantation rémanente réduite $M_r(\varphi)/M_s$ à (a) 300 K et (b) 77 K, avec $t_{\text{BFO}} = 0$ nm (●), 29 nm (■) et 177 nm (●).

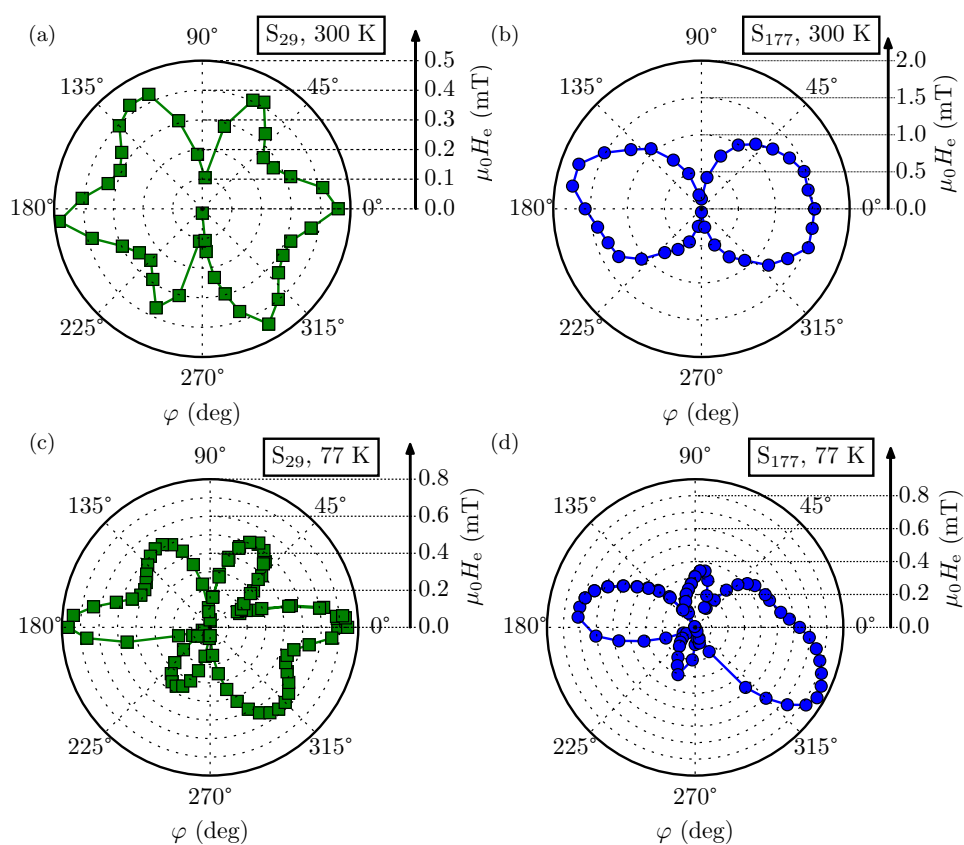


FIG. 4.15: Évolution azimutale de H_e : (a) et (b), à 300 K; (c) et (d), à 77 K. Les échantillons correspondent à S_{29} (■) et S_{177} (●).

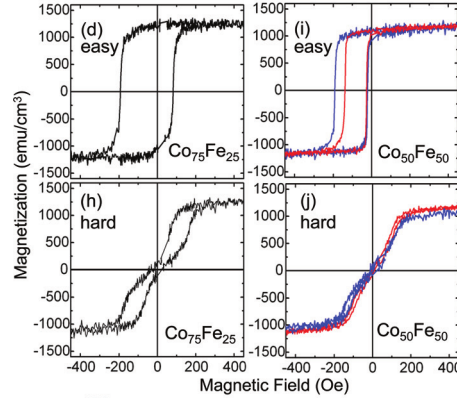


FIG. 4.16: Cycles de renversement pour $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ et $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, selon l'axe de facile et difficile aimantation. La double pente observée est caractéristique d'un minimum énergétique dans la direction de difficile aimantation. D'après NAGANUMA et al.^[55].

serait à l'origine de ses propriétés d'échange en température. De plus, il est à noter que ce renversement en double pente révélé ici a également été observé dans une étude expérimentale précédente sur un système $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{BFO}$ et $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{BFO}$ épitaxié,^[55] visible figure 4.16. Cette double pente n'a pas été discutée par les auteurs. De par ailleurs, l'évolution de $H_c(T)$ dans cette dernière étude révèle un comportement similaire au comportement non monotone rapporté ici figure 4.8(b).

Il est à noter que le couplage d'échange de la couche mince de BFO ne modifie pas l'aspect général de la dépendance angulaire de $H_c(S_{29})$ (par rapport au Py seul de S_0), en dépit de la contribution biquadratique. L'absence d'une symétrie à quatre lobes issue de la contribution biquadratique suggère que l'énergie d'anisotropie uniaxiale est supérieure à la contribution biquadratique par rapport à l'énergie magnétique totale. Ensuite, la preuve d'une contribution qui favorise une direction d'équilibre de l'aimantation à 90° est apportée par la double pente du cycle d'hystérésis dans la direction perpendiculaire à l'axe de facile aimantation,^[227,258–260] comme observé ici à $\varphi = 95^\circ$. Ce cycle à double pente ainsi que la dépendance angulaire de H_c démontre que l'anisotropie uniaxiale domine la contribution biquadratique dans l'échantillon S_{29} . À 77 K, la forme de la dépendance angulaire de H_c est similaire, mais le minimum observé le long de l'axe de difficile aimantation est moins prononcé que celui observé à 300 K, visible figure 4.13(b). Cela indique que la dispersion d'anisotropie est plus prononcée à 77 K comparée à 300 K. Cette dispersion est confirmée par la large ouverture des courbes d'hystérésis, tracées figure 4.12.

La couche de Py couplée avec la couche épaisse de BFO (c.-à-d. S_{177}) présente une plus forte coercivité comparée à S_0 et S_{29} , illustrée figure 4.12(c). Dans la figure 4.13(a), la dépendance angulaire de H_c pour S_{177} à 300 K correspond à une ellipse. Aucun

minimum local n'est visible à 90° de l'axe de facile aimantation, ce qui indique une forte dispersion de l'axe d'anisotropie. À 77 K, la dépendance angulaire de H_c est quasi-circulaire, ce qui révèle une dispersion aléatoire de l'axe d'anisotropie.

La dépendance angulaire de H_e dans des systèmes couplés par échange dépend du rapport des contributions énergétiques entre le couplage unidirectionnel et les anisotropies présentes.^[225,262–264] À température ambiante, la dépendance angulaire de H_e pour S_{29} est caractéristique d'un désalignement de l'axe d'anisotropie par rapport aux autres contributions. En effet, la forme azimutale en double feuille d'érable est connue et peut être reproduite par simulation, avec un modèle de renversement cohérent.^[225,262,264] Sous cette forme, le désalignement est révélé par la dissymétrie des lobes latéraux. Ainsi, pour S_{29} , le désalignement est montré par la diminution du maximum de H_e à $\varphi = 65^\circ$ (resp. 245°) par rapport à celui situé à $\varphi = 120^\circ$ (resp. 300°), comme indiqué figure 4.15(a). À température ambiante, la dépendance angulaire de $H_e(S_{177})$ présente deux lobes asymétriques, par rapport à l'horizontale du tracé polaire, visible figure 4.15(b). Dans un article récent, la présence de deux lobes asymétriques dans Py-BFO a pu être reproduit en utilisant un modèle de rotation cohérente incluant une anisotropie de type biquadratique et un désalignement de 5° entre les directions d'axe d'anisotropie.^[242] Pour les deux échantillons, la forme angulaire de H_e dépend fortement de la température car les courbes obtenues à 77 K diffèrent fortement de celles obtenues à 300 K, visibles figure 4.15. Comme les dépendances angulaires de H_e sont sensibles au rapport entre les constantes d'anisotropie effectives, cette dépendance en température est attendue, en raison de l'évolution différente de $H_e(T)$ et $H_c(T)$ avec la température (figure 4.15 et figure 4.13). Cela indique qu'au sein d'un même échantillon, les anisotropies effectives évoluent de manière différente. La dépendance en température des mesures azimutales démontre un arrangement complexe des axes d'anisotropie et est en accord avec la présence d'une contribution biquadratique au sein des échantillons étudiés ici. Un mécanisme biquadratique à l'origine des propriétés particulières en température des systèmes de type F-BFO, induites par le cantage des spins du BFO, ne dépend ni de la structure cristalline du BFO ni du type de matériau F couplé, car il s'agit d'une propriété locale et intrinsèque au BFO. Cela est en accord avec les comportements de $H_e(T)$ et $H_c(T)$ précédemment rapportés suivant le protocole de refroidissement standard, ainsi que le comportement de $H_e(T_a)$ suivant le protocole de SOEYA, pour un BFO polycristallin ou épitaxié.

[262] D. SPENATO et al. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, p. 062515, 2007.

[263] J.-g. HU et al. *J. Appl. Phys.*, **92**, p. 1009, 2002.

[264] E. JIMÉNEZ et al. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, p. 122508, 2009.



Les dépendances en température des propriétés du couplage d'échange ont été étudiées pour trois épaisseurs différentes de BFO (0 nm, 29 nm et 177 nm), et suivant trois approches distinctes. La première approche a consisté en une procédure standard de refroidissement sous champ. Cette procédure montre que $H_c(T)$ décroît de manière monotone avec la température pour toutes les épaisseurs, tandis que $H_e(T)$ présente un comportement non monotone, avec la présence d'un pic à une température intermédiaire lorsque la couche de Py est couplée par échange avec celle de BFO. Ce comportement en température confirme des mesures expérimentales antérieures réalisées sur des systèmes F-BFO épitaxiés ou polycristallins. Ce comportement commun montre donc que l'évolution non monotone de $H_e(T)$ est indépendante de la structure cristalline du BFO, de son épaisseur, et de la couche ferromagnétique associée.

La deuxième approche a été réalisée sur les échantillons couplés par échange (c.-à-d. S_{29} et S_{177}) et a consisté à appliquer le protocole de SOEVA qui permet de sonder les énergies d'activation thermique du BFO à l'origine des propriétés du champ d'échange. L'évolution de H_e avec la température d'activation présente une évolution en deux étapes pour les deux échantillons. Ce comportement dans le système polycristallin Py-BFO étudié ici est identique à celui observé dans du BFO épitaxié. Par conséquent, le comportement en température du système F-BFO étudié ici est indépendant de l'arrangement cristallographique, de l'épaisseur et de la nature de la couche F. Cela indique que le mécanisme à l'origine du comportement non monotone de H_e dans les systèmes couplés par échange à base de BFO ne repose pas sur les propriétés citées plus haut. Le cantage du BFO, qui est une propriété intrinsèque, est propo-

sée ici pour expliquer ce comportement, par la création d'une contribution biquadratique au couplage d'échange.

La troisième approche a été d'étudier le comportement angulaire du renversement de l'aimantation à température ambiante et à 77 K, de manière à fournir des informations sur les propriétés d'anisotropie. Pour l'échantillon S_{29} , cette dépendance angulaire démontre la présence d'une contribution biquadratique. Pour l'ensemble des échantillons, le comportement angulaire est en accord avec la présence de contributions biquadratiques et est contrôlé par le rapport des anisotropies, avec notamment des désalignements entre leur axe.

Ainsi, l'étude en température présentée ici confirme la présence d'un mécanisme commun aux systèmes F-BFO, comme la contribution d'un couplage biquadratique. Une étude théorique est requise pour comprendre et analyser l'effet d'une telle contribution sur les dépendances en température de H_e , de manière à maîtriser et prédire le comportement en température du couplage d'échange dans les systèmes à base de BFO.

5 Mise en évidence d'un trainage angulaire dans $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$

5.1 Trainage dans les structures F-AF.	144
5.1.1 État de l'art	144
5.1.2 Cas de BiFeO_3/F	146
5.2 Mise en évidence d'un trainage angulaire dans les bicouches $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. . .	148



Le *trainage magnétique* est un phénomène qui apparaît notamment dans les systèmes couplés par échange. Nous engloberons ici par le terme de « trainage magnétique » tout ce qui a trait à l'influence de l'histoire magnétique sur le comportement magnétique (en excluant l'influence des transformations d'ordre physique ou chimique).^[265] Le trainage magnétique pour des matériaux couplés par échange consiste en une diminution progressive de l'amplitude des propriétés du couplage, et est visible notamment par la diminution du décalage en champ H_e du cycle d'hystérésis. Ce phénomène est très important pour les applications futures, car non maîtrisé, il peut conduire à la perte du couplage d'échange. À l'inverse, sa maîtrise peut permettre de modifier le couplage, et augmenter ainsi les possibilités offertes.

[265] L. NÉEL. *Journal de Physique et le Radium*, **12**, p. 339–351, 1951.

5.1 Traînage dans les structures F-AF

5.1.1 État de l'art

Le traînage magnétique a été découvert par PACCARD et al.^[266] en 1966 dans différents systèmes F-AF possédant une anisotropie uniaxiale. La figure 5.1 montre les cycles obtenus à basse température dans un système NiFe-NiFeMn. Le traînage est fortement visible entre les deux premiers cycles, et se stabilise rapidement. En plus de l'évolution de H_c avec le nombre de cycles, le champ coercitif diminue également, visible sur la branche droite du cycle.

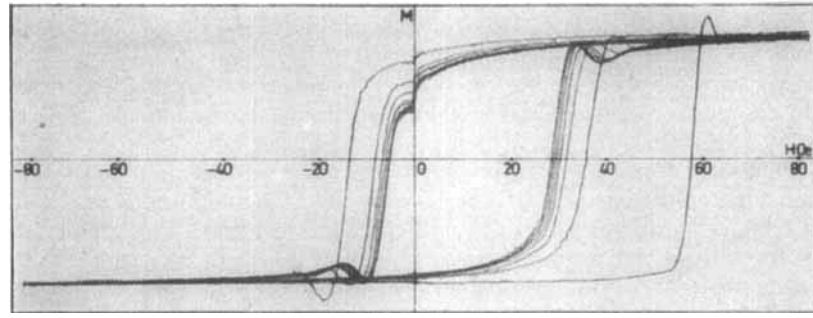


FIG. 5.1: Exemple de cycles d'hystérésis révélant un traînage à -196 °C sur un système NiFe-NiFeMn. La mesure des cycles a été réalisée par une mesure de couple à une fréquence de $5 \times 10^{-3}\text{ Hz}$, ce qui provoque ici le dépassement visible sur les courbes lors du renversement. D'après PACCARD et al.^[266].

Différents facteurs influençant la présence du traînage ainsi que son amplitude sont identifiés. De nombreuses études ont été réalisées afin d'étudier les différents paramètres qui influent sur ce phénomène, et afin de déterminer ses origines physiques. Ainsi, la plupart des paramètres contrôlant le couplage d'échange modifient également le traînage. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories : les paramètres intrinsèques (le matériaux, la structure, l'interface, etc.) et les paramètres extrinsèques (la température et l'histoire magnétique).

FECIORU-MORARIU et al.^[267] ont par exemple étudié l'effet de la structure cristalline sur le traînage, en comparant des couches épitaxiées d'orientation différentes à une structure polycristalline. MANZOOR et al.^[268] ont également étudié l'effet de la taille de grain. Ils ont ainsi montré qu'une petite taille de grain provoque un plus fort

[266] D. PACCARD et al. *physica status solidi (b)*, **16**, p. 301–311, 1970.

[267] M. FECIORU-MORARIU et al. *Phys. Rev. B*, **77**, p. 054441, 2008.

[268] S. MANZOOR et al. *J. Appl. Phys.*, **97**, 10K118–10K118, 2005.

traînage, les grains de grand diamètre stabilisant le couplage d'échange, et diminuant par conséquent le traînage. L'épaisseur de l'AF est également un paramètre important.^[269,270] ZHANG et al.^[269] discutent ainsi le comportement des couche NiFe-IrMn, en séparant le comportement du traînage en deux types. Le premier correspond au traînage des deux branches, qui se rapprochent l'une de l'autre. Il s'agit alors principalement d'un traînage de H_c . Le deuxième type correspond au mouvement dans le même sens des deux branches, conduisant à une diminution de H_e . Ils ont ainsi montré que le traînage passe du premier type vers le deuxième type en augmentant l'épaisseur de la couche AF. Enfin, l'une des techniques permettant d'étudier le traînage est la dilution de l'AF. KELLER et al.^[126] ont ainsi étudié l'effet de la dilution de l'AF sur le traînage, dans un système de type $\text{Co}/\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, où x correspond au facteur de dilution. Ils ont ainsi montré que l'amplitude relative du traînage dépend du facteur de dilution, et ce de manière non monotone. De plus, une corrélation entre l'amplitude du traînage et l'amplitude du champ d'échange a été obtenue. Il apparaît qu'il existe un facteur de dilution optimal pour lequel le traînage est le plus important, et le champ d'échange le plus faible.

Le principal facteur extrinsèque influençant le traînage correspond à la température. KHAPOV et al.^[60] ont mesuré la dépendance en température du traînage pour le système $\text{NiO}(6,5 \text{ nm})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(12 \text{ nm})$. L'évolution de H_e et H_c obtenue avant et après le traînage, visible figure 5.2, montre que plus la température est basse et plus le traînage est important. À haute température, la disparition de H_e entraîne la disparition du traînage.

L'amplitude du champ magnétique de refroidissement est également un facteur influençant le traînage. Celui-ci permet en effet d'initialiser lors du refroidissement la direction et l'énergie du couplage. PAUL et al.^[271] ont montré que son amplitude modifie la configuration micromagnétique (monodomaine ou multidomaine) de la couche AF, modifiant l'amplitude du traînage. Ainsi, pour un refroidissement à champ nul, aucun traînage n'est visible.

Nous présentons donc dans ce chapitre les résultats de l'étude du traînage dans BFO/Py. Dans une première partie, nous aborderons le traînage classique en température sur les couches à base de BFO. Dans une seconde partie, nous mettrons en évidence la présence d'un traînage angulaire dans une couche de BFO(85 nm)/Py, qui peut être relié au traînage conventionnel généralement obtenu par refroidissement sous champ.

[269] K. ZHANG et al. *J. Appl. Phys.*, **91**, p. 6902–6904, 2002.

[270] T. R. GAO et al. *J. Appl. Phys.*, **105**, p. 3913, 2009.

[271] A. PAUL et al. *Phys. Rev. B*, **76**, p. 184424, 2007.

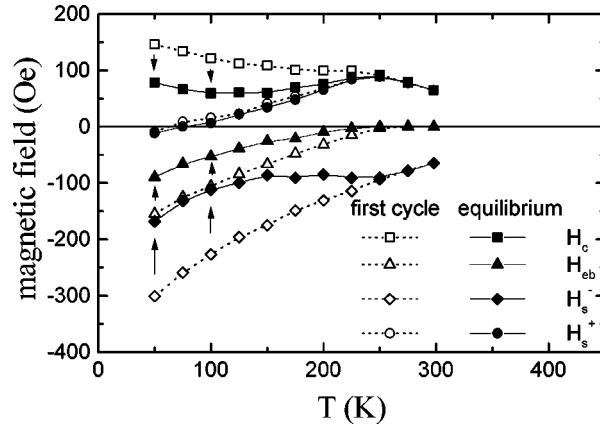


FIG. 5.2: Dépendance en température du traînage dans $\text{NiO}(6,5 \text{ nm})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(12 \text{ nm})$, par comparaison entre le premier cycle et le cycle « d'équilibre », correspondant au cycle après disparition du traînage. Les champs H_c et H_e sont tracés, ainsi que les champs coercitifs H_c^+ et H_c^- des deux branches. D'après $\text{KHARIKOV et al.}^{[60]}$.

5.1.2 Cas de BiFeO_3/F

Les premiers résultats du traînage en température de $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ont été rapportés par XUE et al.^[240] Les résultats illustrés figure 5.3(a) montrent les évolutions de H_c et H_e à température ambiante et à 5 K, pour un échantillon de BFO (40 nm) / NiFe (3,6 nm). Il est à noter que le refroidissement à basse température a été effectué à champ nul. Le comportement entre les deux températures est très différent. À 300 K, le traînage est relativement lent, nécessitant une dizaine de cycles avant la stabilisation de H_e . À 5 K, la stabilisation de H_e et H_c intervient après un unique cycle.

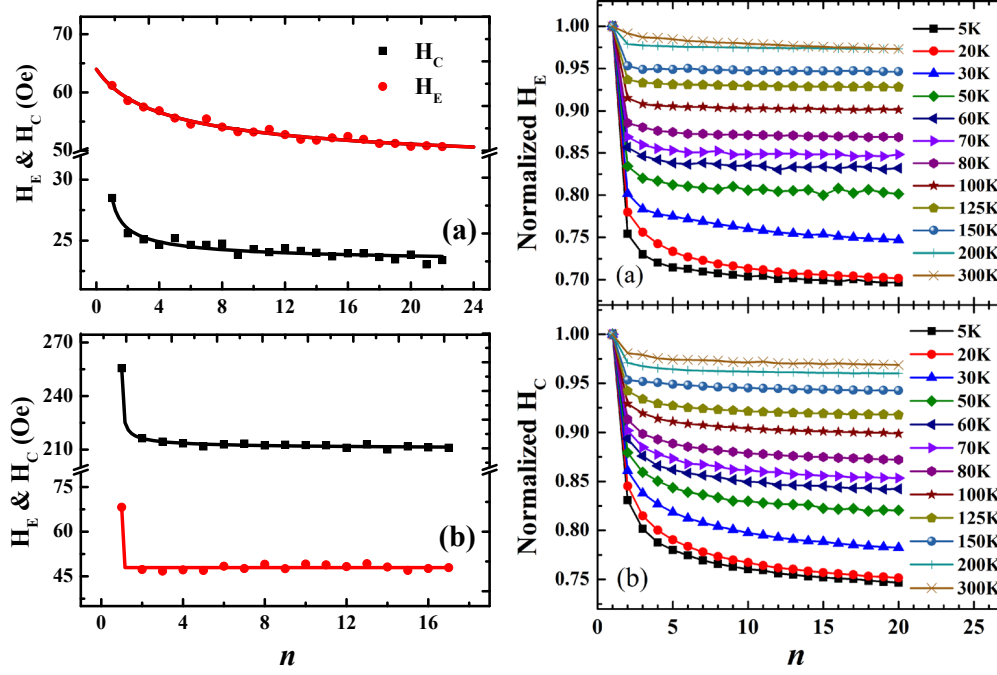
Ces résultats sont proches de ceux obtenus par HE et al.,^[57] dans le système $\text{BFO}(80 \text{ nm})/\text{Co}(4 \text{ nm})$. La figure 5.3(b) montre les évolutions de H_e et H_c normalisés, obtenues en fonction du nombre de cycles appliqués. Ces résultats montrent que le traînage est d'autant plus important que la température de mesure est basse.

Différentes lois ont été proposées pour exprimer la dépendance des champs coercitifs en fonction du nombre de cycles. La loi empirique couramment utilisée^[266,272,273] est de la forme

$$H(n) = H^\infty + \frac{k}{\sqrt{n}}, \quad (5.1)$$

[272] Y. SU et J. HU. *J. Appl. Phys.*, **112**, p. 043906–043906, 2012.

[273] Y. ZHANG et al. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **29**, p. 531–536, 2015.



(a) Évolution H_e et H_c après un refroidissement sans champ selon le nombre de cycle n à (a) 300 K, et (b) 5 K, pour un échantillon de BFO (40 nm) / NiFe (3,6 nm). Les points et lignes représentent respectivement les données expérimentales et les courbes de modélisation. D'après XUE et al.^[240]. (b) Évolution de H_e (a), et H_c (b) normalisés, en fonction du nombre de cycle pour des bicouches de type BFO(80 nm)/Co(4 nm), à différentes températures entre 5 K et 300 K. D'après HE et al.^[57].

FIG. 5.3: Illustration du traînage de H_e et H_c dans des systèmes F-AF à base de BFO.

où k est une constante déterminée expérimentalement. Cette expression ne convient souvent qu'à partir de $n \geq 2$ pour H_e , le traînage entre les deux premiers étant généralement importants.

Pour pallier à ce problème, BINEK^[274] a récemment proposé une expression récurrente, de la forme

$$H_e(n+1) - H_e(n) = \gamma[H_e(n) - H_e^\infty]^3. \quad (5.2)$$

Nous avons réalisé le même type d'étude du traînage sur l'échantillon BFO(177 nm)/Py. Afin d'obtenir une précision correcte au niveau de la détermination des champs coercitifs, une régression des deux branches de chaque cycle a été réalisée à l'aide d'une fonction adaptée.

[274] C. BINEK. *Phys. Rev. B*, **70**, p. 014421, 2004.

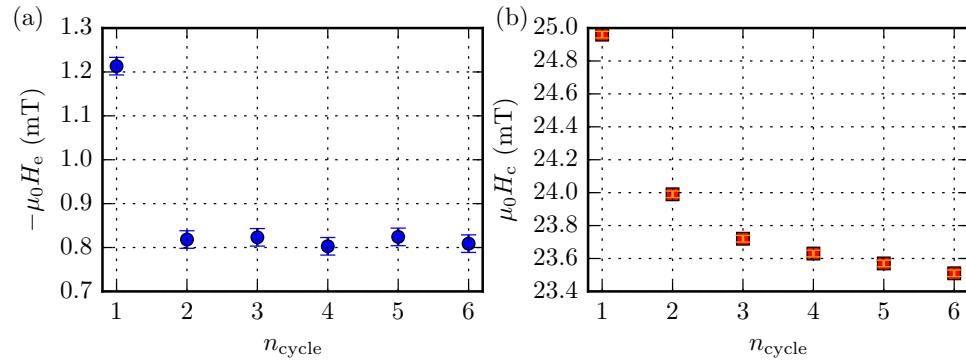


FIG. 5.4: Évolutions de (a) H_e et (b) H_c lors du traînage à 10 K des couches BFO(177 nm)/Py. Les calculs de H_e et H_c sont effectués par régression des cycles, les barres d'erreur correspondant à la résolution en champ de 0,02 mT de l'appareil.

Les évolutions de $H_e(n)$ et $H_c(n)$ obtenues sont rapportées respectivement figures 5.4(a) et 5.4(c). Les barres d'erreur pour H_e et H_c correspondent à la résolution en champ du MPMS, d'environ 0,02 mT. L'évolution de $H_e(n)$ montre un fort traînage entre le premier et deuxième cycle. À partir du 2^e cycle, l'échange semble s'être stabilisé. L'évolution de H_c montre également un traînage important entre le 1^{er} et 2^e cycle, mais avec une stabilisation plus lente pour $n \geq 2$.

Ces résultats montrent que le traînage est présent dans les couches de BFO étudiées ici. Une étude plus complète est cependant nécessaire pour pouvoir les comparer avec d'autres résultats. Il est à noter également que l'étude du traînage ne s'effectue généralement que dans une seule direction, correspondant à la direction de dépôt. Cependant, nous avons montré au chapitre précédent que le comportement en température en dehors de cette direction peut également évoluer de manière complexe. Une étude du traînage selon différents axes permettrait ainsi de mieux comprendre les mécanismes à l'origine du traînage.

5.2 Mise en évidence d'un traînage angulaire dans les bicouches $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$

Le traînage ayant été confirmé à basse température dans les couches couplées par échange à base de BFO (voir section 5.1.2), nous avons cherché à étudier le traînage et la relaxation magnétique des couches après le processus de dépôt.

Pour cela, une bicouche BFO/Py avec épaisseur intermédiaire de BFO de 85 nm a été utilisée. Les mesures magnétique aux VSM et à température ont été réalisées dès la sortie du réacteur de pulvérisation. En effet, le système BFO/Py ne peut pas être

recuit au-dessus de sa température de NÉEL, et les mesures angulaires ne peuvent être réalisées qu'à l'aide du VSM à température ambiante, le MPMS ne disposant de l'option permettant la rotation de l'échantillon. L'ensemble des mesures ont donc été réalisées au VSM à température ambiante.

La sortie de l'échantillon du dépôt est utilisée comme instant de référence et est appelée « jour J ». Différents cycles ont été effectués juste après le dépôt (J), 3 heures après (J+3h), 3 jour après (J+3) et 4 jours après (J+4).

Jour J Dès la sortie de l'échantillon du dépôt, trois cycles sont effectués selon trois directions différentes par rapport au champ de dépôt. Afin de garder les mêmes conventions que dans la section 4.5, la direction du champ H_{dep} appliqué lors du processus de dépôt (définissant alors la direction de l'axe d'anisotropie unidirectionnelle) correspond à la référence des angles. Les cycles obtenus pour $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 270^\circ$ sont présentés respectivement figure 5.5(a) et figure 5.5(b).

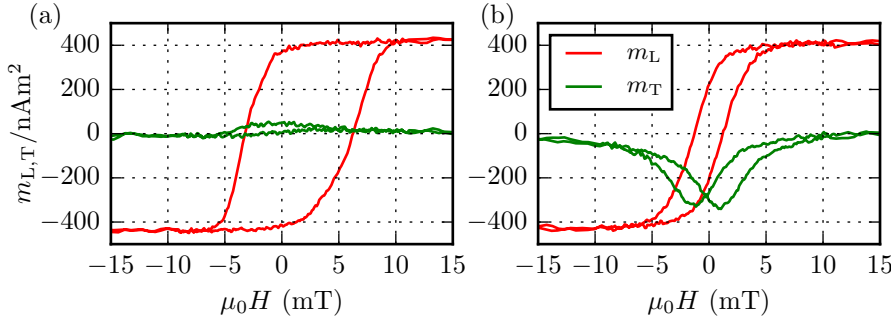


FIG. 5.5: Cycles de renversement réalisés (a) selon l'axe de facile aimantation, avec $H_e > 0$ ($\varphi = 180^\circ$) et (b) selon l'axe de difficile aimantation ($\varphi = 270^\circ$).

Pour $\varphi = 0^\circ$, le champ d'échange confirme un décalage selon $H < 0$. De plus, le cycle est caractéristique d'un axe de facile aimantation, avec l'absence d'un signal transverse. Pour $\varphi = 270^\circ$, le champ d'échange est presque nul, tandis que le moment transverse est maximum et symétrique sur les branches à champ croissant et décroissant. Il est à noter que les valeurs de champ coercitif et d'échange sont comparables aux mesures du chapitre 4.

Jour J+3h Les mesures suivantes, réalisées 3 heures après le dépôt, ont consisté à effectuer des cycles successifs pour des angles d'application φ du champ croissants, à partir de $\varphi = 180^\circ$ et par incréments de 5° ou 10° jusqu'à 245° inclus. Les résultats sont présentés figure 5.6 (marques ■) pour H_c et H_e , et figure 5.7 pour m_t/m_s . De

manière à pouvoir facilement distinguer les angles pour lesquels les cycles présentent un champ d'échange négatif, l'aire en dessous des courbes azimutales est mise en couleur lorsque $H_e(\varphi) < 0$.

Les résultats sur H_c et m_t confirment le caractère uniaxial de l'échantillon. Le champ d'échange décroît cependant fortement, pour s'inverser à 215° . Cette mesure n'est pas suffisante pour déterminer le type de forme que prendrait l'évolution azimutale de H_e .

Jour J+3 Après un délai de 3 jours suivant le dépôt, les mesures sont reprises, sans que l'échantillon n'ait été enlevé de la canne. Aucune erreur sur l'angle n'est donc attendue. Les résultats sur H_c et m_t/m_s (marques $\blacklozenge$) révèlent une forte modification de la direction de l'anisotropie uniaxiale. Son axe a en effet tourné d'environ 60° dans le sens horaire (repérable par un maximum de H_c ou minimum de m_t , dans une zone où $H_e < 0$).

Jour J+4 Les mesures du 4^e jour confirment la rotation de l'axe d'anisotropie, et montrent également que celle-ci semble s'être stabilisée. En effet, les valeurs de H_c et m_t se superposent à celles réalisées le 3^e jour. En revanche, le champ d'échange semble avoir légèrement diminué, la différence étant d'environ 0,2 mT, ce qui est supérieur à la précision du VSM ($\approx 0,03$ mT).

Les résultats présentent donc à notre connaissance la première mise en évidence directe d'un traînage angulaire de couches couplées par échange.

Ce comportement peut être expliqué de manière phénoménologique. La frustration magnétique à l'interface entraîne une multiplicité des états d'équilibre des spins/-moments non compensé. Suite aux perturbations magnétiques et/ou thermiques, notamment au cours du cycle de renversement, une stabilisation progressive de ces moments se produit. Le nombre ainsi que la direction des moments stabilisés engendrent un traînage au niveau du renversement, c'est-à-dire au niveau des champs H_c et H_e , mais également au niveau de la direction des axes d'anisotropies.

Dans le système BFO/Py, il a été montré (voir section 4.5) que des équilibres perpendiculaires au champ de dépôt existent, pouvant être interprétés par la présence d'une anisotropie biquadratique ou d'un couplage de type spin-flop provenant du canting du BFO. Ces anisotropies complexes participent à la frustration du système, et favorisent la rotation de l'axe d'anisotropie.

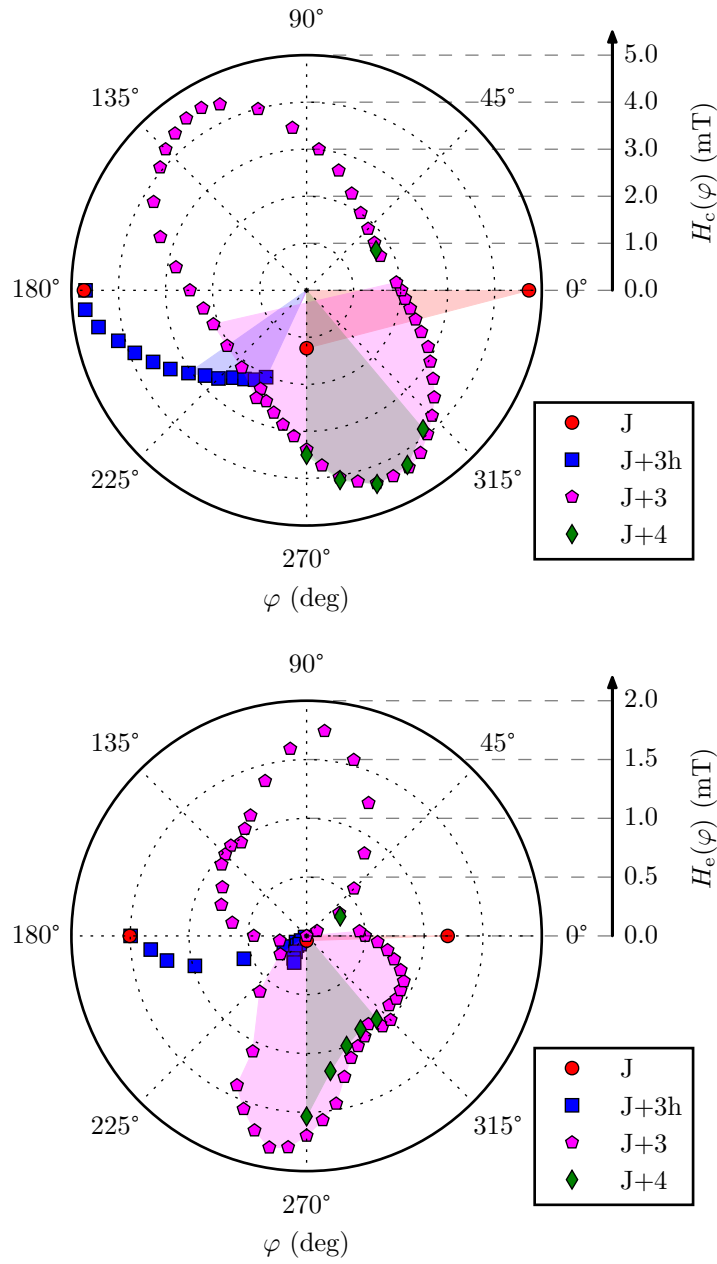


FIG. 5.6: Mesures angulaires pour $\text{BFO}(85 \text{ nm})/\text{Py}$, avec l'évolution de H_c (en haut) et H_e (en bas), présentant une modification angulaire des directions d'anisotropie. Les zones colorées correspondent à $H_e < 0$.

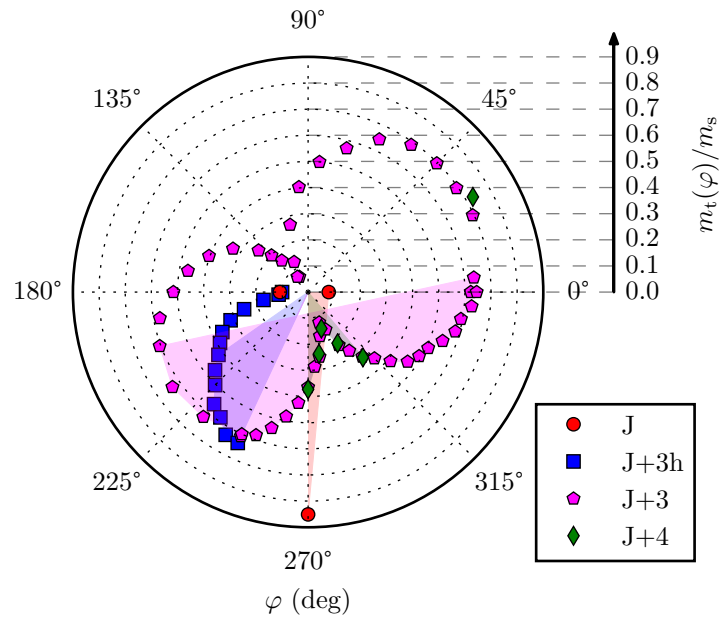


FIG. 5.7: Évolution du maximum de l'aimantation transverse moyenne m_t normalisée par le moment à saturation m_s .



Le traînage magnétique est un phénomène qui apparaît dans de nombreux systèmes couplés par échange. Il se traduit par une diminution progressive des champs H_e et H_c suivant le nombre de cycles appliqués. Le traînage peut également être temporel, produisant une évolution progressive de H_e et H_c lorsque le système est laissé dans une configuration magnétique hors équilibre. Ces différents phénomènes résultent de l'état généralement frustré de l'interface F-AF, assimilable à un verre de spin, ainsi que des différents processus d'activation thermique associés.

Au cours de ce chapitre, les résultats du traînage pour le système BFO/Py ont été présentés. Les mesures à basse température ont montré la présence d'un traînage selon la direction de dépôt, et ont ainsi confirmé les résultats d'études précédentes sur des couches de type BFO/F.

Également, un traînage angulaire a été obtenu pour une couche BFO(85 nm)/Py. Les mesures azimutales montrent une reconfiguration des axes d'anisotropie, ce qui révèle le fort degré de frustration présent dans le système BFO/Py. Il s'agit ici de la première mise en évidence d'une rotation d'axe d'anisotropie dans un système couplé par échange.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement en température du renversement de l'aimantation de bicouches F–AF couplées par échange, dans un contexte à la fois fondamental et applicatif. La particularité de la bicouche étudiée consiste en son matériau antiferromagnétique, qui correspond à un multiferroïque aujourd'hui très étudié du fait qu'il garde ses propriétés ferroïques à température ambiante.

Pour cela, nous avons conçu et implémenté un modèle en température du renversement de l'aimantation. Ce modèle permet de simuler le comportement sous champ de domaines F–AF, avec la possibilité de lui appliquer une distribution (en taille, direction d'axe d'anisotropie, énergie, etc.). Les résultats présentés ici, basés sur un système constitué d'une assemblée de nanoparticules de type cœur-coquille et distribuée en taille, a permis d'obtenir l'évolution en température des champs d'échange et coercitif, ainsi que celle du comportement azimutal. Dans le cas de nanoparticules sans coquille, l'importance du comportement magnétique en dehors de l'axe a été souligné. En effet, les simulations montrent une augmentation relative de la coercivité proche de l'axe de difficile aimantation, pour une température croissante. Dans le cas de nanoparticules F–AF de type cœur-coquille couplées par échange, les résultats montrent une augmentation de la température de blocage, en comparaison avec un système non couplé. Ce résultat est en accord avec les systèmes expérimentaux, indiquant une forte augmentation de la limite superparamagnétique par l'ajout d'un couplage d'échange. Cette accroissement de stabilité est d'une grande importance pour des applications comme le stockage magnétique ou l'hyperthermie. De plus, un comportement non monotone de la coercivité en fonction de la température selon l'axe de facile aimantation est obtenu, tandis que le champ d'échange décroît de manière monotone. Cette augmentation correspond à un apport d'anisotropie des domaines AF, lorsque ceux-ci se retournent avec le cœur F. Enfin, les résultats montrent un comportement azimutal complexe, avec la présence d'apexes dont la position et l'amplitude dépendent fortement de la température et des propriétés (anisotropie, couplage, taille caractéristique, etc.) du système. Ainsi, l'étude du comportement angulaire en tem-

pérature de systèmes couplés par échange apporterait une analyse complémentaire des énergies d'anisotropie présentes. Il est à noter que le code source du programme développé pour les simulations présentées ici est mis à disposition sous licence libre, afin de permettre la modélisation de système différents, et éventuellement l'implémentation de nouvelles fonctionnalités.

L'étude expérimentale a été réalisée sur des bicouches de $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ conçues au laboratoire. Cette étude a porté sur les dépendances en température des propriétés du couplage d'échange, pour trois épaisseurs différentes de BFO. Trois approches distinctes ont été réalisées : une étude standard de refroidissement en température, un protocole spécifique de refroidissement dit de SOEYA, et enfin des mesures azimutales à température ambiante et à basse température. Les résultats des deux protocoles de refroidissement ont révélé un comportement en température commun aux systèmes couplés par échange à base de BFO épitaxié ou polycristallin, à savoir une dépendance non monotone du champ d'échange en fonction de la température, et une évolution en deux étapes de H_e en fonction de la température d'activation pour le protocole de SOEYA. Cela permet de confirmer l'indépendance de ces comportements par rapport l'arrangement cristallographique du BFO. L'étude azimutale en température a quant à elle montré la présence d'une contribution biquadratique au niveau des énergies d'anisotropie. Ce résultat permet de proposer un mécanisme commun aux systèmes F-BFO, comme la contribution d'un couplage biquadratique provoqué par le cantage du BFO. Également, cette étude confirme l'évolution du comportement azimutal en température, indiquant une évolution du rapport des constantes d'anisotropie. Cela souligne également l'importance de l'étude azimutale pour déterminer les anisotropies présentes.

Enfin, une étude du traînage a été réalisée sur les couches à base de BFO, selon deux aspects particuliers : le traînage à basse température, et le traînage angulaire des axes d'anisotropie. Nous avons ainsi révélé l'existence d'un traînage de la direction de l'axe d'anisotropie, ainsi que de son amplitude. Ces résultats n'ont à notre connaissance jamais été montrés sur des couches couplées par échange. En effet, cet aspect n'est en général pas considéré lors des études du traînage, alors qu'il constitue ici une part importante de l'évolution du renversement selon le nombre de cycles appliqués.

L'ensemble de cette étude montre la complexité du système $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, et a permis de dévoiler de nouvelles propriétés du comportement en température des systèmes à anisotropie d'échange. Des études complémentaires seraient cependant intéressantes afin de compléter et d'approfondir les résultats de cette thèse.

Premièrement, l'outil de simulation développé au cours de cette thèse permet d'ajouter des effets de distribution, sur l'ensemble des paramètres du modèle. La dispersion des axes d'anisotropie est l'un des facteurs présent dans tout système expérimental, et est donc un facteur important du renversement de l'aimantation. L'étude d'une telle distribution présente une portée directe dans le cas de l'hyperthermie, mais également au niveau du système BFO/Py présenté ici. De manière complémentaire, l'ajout de désalignements entre les différentes anisotropies, et d'anisotropies complémentaires (par exemple de type biquadratique) permettrait de modéliser les comportements en température et azimutaux présentés dans cette thèse.

Deuxièmement, la mise en évidence du traînage des axes d'anisotropie nécessite des mesures supplémentaires, pour différencier la contribution des différents facteurs de traînage, comme l'histoire magnétique (rotation, nombre de cycles, etc.) ou la température. Un protocole d'étude de la rémanence de l'aimantation peut aussi être appliqué sur ce système de manière systématique, afin de pouvoir sonder les différentes directions d'équilibre présentes, et observer leur évolution au cours du traînage.

Enfin, la nature multiferroïque du BFO implique nécessairement des investigations sur ses propriétés électriques et multiferroïques. L'étude des domaines ferroélectriques et du couplage magnétoélectrique au sein de ces mêmes couches est une étape indispensable dans le contexte du contrôle électrique des propriétés magnétiques.

Liste des communications

Conférences

- Avril 2016 **Colloque Louis NÉEL**, Saint-Dié-des-Vosges.
Poster
- Mai 2015 **Conférence INTERMAG**, Beijing, Chine.
Oral
- Déc. 2014 **Conférence C'NANO**, Orléans.
Oral
- Sept. 2014 **Colloque Louis NÉEL**, Grenoble.
Oral
- Août 2014 **Séminaire**, Johannesburg, Afrique du Sud.
Oral
- Nov. 2013 **Conférence C'NANO**, Rennes.
Oral
- Mars 2013 **Colloque Louis NÉEL**, Tours.
Poster

Publications

- 2016 J. RICHY et al. «Temperature dependence of exchange biased multiferroic BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ polycrystalline bilayer». *arXiv* 1608.00736, 2016. Soumis à *Journal of Applied Physics*.
- J. RICHY et al. «Thermal simulation of magnetization reversals for size-distributed assemblies of core-shell exchange biased nanoparticles». *Journal of Applied Physics* 120, p. 083905, 2016.
DOI : 10.1063/1.4961324

- J. BEN YOUSSEF et al. «FMR studies of exchange-coupled multiferroic polycrystalline $\text{Pt}/\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Pt}$ heterostructures». *Journal of Physics D : Applied Physics* 49, p. 375001, 2016.
DOI : 10.1088/0022-3727/49/37/375001
- 2013 D. T. DEKADJEVI et al. «Driving the magnetization reversal below the blocking temperature in exchange biased NiFe/NiO ». *Journal of Applied Physics* 114, p. 093904, 2013. DOI : 10.1063/1.4820249

Communications avec acte

- 2016 J. RICHY et al. «Dépendance en température des propriétés du couplage d'échange dans $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ polycristallin». *Colloque Louis Néel*. Saint-Dié-des-Vosges, France, 2016.
- 2015 J. RICHY et al. «Temperature dependence of the exchange bias properties in polycrystalline $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ». *INTERMAG 2015*. Beijing, China, 2015.
- C. J. SHEPPARD et al. «Electrical, structural and morphological properties of epitaxially grown $\text{Cr}_{100-x}\text{Co}_x$ alloy thin films». *20th International Conference on magnetism*. Barcelone, Espagne, 2015.
- 2014 J. RICHY et al. «Dépendance en température du couplage d'échange de $\text{NiFe}/\text{BiFeO}_3$ polycristallin». *XVIème colloque Louis Néel*. Autrans, France, 2014.
- J. BEN YOUSSEF et al. «Étude de la dynamique de l'aimantation dans les hétérostructures polycristallines à base de $\text{BFO}/\text{Permalloy}$ couplés par échange». *XVIème colloque Louis Néel*. Autrans, France, 2014.
- 2013 T. HAUGUEL et al. «Mécanisme du couplage d'échange et anisotropies magnétiques dans les bicouches polycristallines multiferroïques $\text{BiFeO}_3/\text{Permalloy}$ ». *XVe colloque Louis Néel*. Tours, France, 2013.

Liste des figures

I.1	Mémoire à tores magnétiques.	2
I.2	Mémoire magnétique à accès aléatoire. D'après CHAPPERT et al. ^[3]	3
1.1	Courbe de BETHE-SLATER, montrant schématiquement l'évolution de l'interaction d'échange en fonction du rapport du rayon r_a de l'atome et celui r_{3d} de son orbitale 3d. D'après CULLITY et GRAHAM ^[21, p. 132]	10
1.2	Courbes caractéristiques d'aimantation selon l'ordre magnétique considéré : (a) diamagnétique, (b) paramagnétique ou antiferromagnétique et (c) ferromagnétique ou ferrimagnétique. D'après CULLITY et GRAHAM ^[21, p. 14]	12
1.3	Différents ordres magnétiques (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme), avec à gauche la représentation schématique des moments magnétiques, et à droite l'évolution de la susceptibilité magnétique avec la température. Dans le cas du ferromagnétisme et ferrimagnétisme, la courbe représentée en dessous d'une température de transition (température de CURIE) correspond à celle de l'aimantation σ_s . D'après CULLITY et GRAHAM ^[21, p. 194]	14
1.4	Représentation schématique des moments magnétiques pour une paroi de NÉEL (à gauche) et une paroi de BLOCH (à droite).	15

1.5	Différents types d'agencement des moments magnétiques dans une maille élémentaire. L'axe vertical sert de référence pour le signe de l'orientation des moments (+, vers le haut ; -, vers le bas). La structure type B correspond à l'arrangement ferromagnétique standard. La structure type A est antiferromagnétique et possède des plans ferromagnétiques, avec un couplage antiferromagnétique entre eux, tandis que la structure type G est antiferromagnétique dans les trois directions. La structure type C est antiferromagnétique dans deux directions, avec un plan ferromagnétique. D'après DAGOTTO ^[26, p. 11] , adapté de WOLLAN et KOEHLER ^[27]	16
1.6	Évolution schématique de la coercivité d'une particule en fonction de son diamètre. MD : multi-domaine ; SD : mono-domaine ; SP : superparamagnétique. D'après CULLITY et GRAHAM ^[21, p. 361]	20
1.7	Représentation des différents angles et directions associés au modèle de SW. Adapté de STONER et WOHLFARTH ^[32, p. 606]	21
1.8	Évolution de l'énergie du moment magnétique d'une particule soumise à un champ magnétique en fonction de la direction de l'aimantation, et pour des valeurs de champ décroissantes. Les cercles violets représentent l'équilibre de l'aimantation.	23
1.9	Projection du moment magnétique réduit selon la direction du champ, pour différentes orientations φ de la particule dans le cadre du modèle de STONER et WOHLFARTH.	24
1.10	Variation angulaire du champ coercitif réduit $h_c = H_c(\psi)/H_c(\psi = 0)$ (lignes continues) et du champ critique réduit (lignes pointillées), pour différentes températures réduites. La ligne épaisse correspond à l'évolution de h_c dans le cas du modèle de SW. D'après GARCÍA-OTERO et al. ^[33]	28
1.11	Cycles d'hystérésis en fonction de la température réduite t pour une assemblée de nanoparticules dont les axes d'anisotropie sont orientés aléatoirement. La température réduite correspond à $t = 25k_B T / (KV)$. D'après GARCÍA-OTERO et al. ^[33]	29
1.12	Dépendances des cycles de renversement dans le modèle de FRANCO et CONDE, pour des températures réduite $t = \{0,025; 0,1; 0,24; 0,4; 1\}$. D'après FRANCO et CONDE ^[34]	30

[27] E. O. WOLLAN et W. C. KOEHLER. *Phys. Rev.*, **100**, p. 545–563, 1955.

1.13	Cycles d'hystérésis à 77 K pour des nanoparticules de Co oxydées en surface, montrant l'existence d'un couplage à l'interface. En ligne pointillée, cycle après refroidissement en l'absence de champ. En ligne continue, cycle après refroidissement sous champ. D'après MEIKLEJOHN et BEAN ^[13]	32
1.14	Description phénoménologique du couplage d'échange. (i) État des spins pour $T_N < T < T_C$, avec alignement des spins F et état désordonné des spins AF. (ii) Après refroidissement du système en dessous de T_N , les spins AF s'alignent avec les spins F par couplage ferromagnétique. (iii) L'inversion du champ tend à retourner les spins, qui restent cependant alignés avec les spins AF du fait du couplage à l'interface. (iv) Lorsque l'interaction ZEEMAN est suffisante pour s'opposer aux anisotropies, les spins F se retournent. (v) Le couplage à l'interface contribue au retour des spins F selon la direction des spins AF à l'interface. D'après NOGUÉS et SCHULLER ^[41]	34
1.15	Structure de spins de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ pour différents plans cristallographiques. Les familles de plans (001) et (111) sont compensées, tandis que celles des plans (110) sont non-compensées. D'après JUNGBLUT et al. ^[42]	36
1.16	Dépendance de H_e à l'épaisseur de la couche F, pour des bicouches de type F-AF couplées par échange.	38
1.17	Champs H_c et H_e en fonction de l'épaisseur d'AF dans un système Ni(5 nm)/NiO(t_{AF}), et du désordre structural (contrôlé par la pression de dépôt). Les courbes servent de guides visuels. D'après BEN YOUSSEF et al. ^[53]	39
1.18	Dépendance en température de H_e pour des échantillons de NiFe (300 Å)/CoO (x Å), avec l'épaisseur x de CoO variant de 20 à 457 Å. D'après AMBROSE et CHIEN ^[54]	39
1.19	Dépendance en température de H_e pour deux types de bicouches F-AF, avec une couche AF épitaxiée (à gauche) et polycristalline (à droite).	40
1.20	Dépendance en température de H_e et H_c pour deux types de bicouches F-AF. L'évolution de H_e présente une augmentation locale vers $T = 400$ K. Le comportement de H_c est différent pour les deux couches, avec une décroissance de type (a) exponentielle/hyperbolique et (b) linéaire. D'après Hou et al. ^[61]	41
1.21	Étude de nanoparticules de Co oxydées en surface, montrant l'existence d'un couplage à l'interface. D'après MEIKLEJOHN et BEAN ^[13]	44
1.22	Représentation des différents angles utilisés dans le modèle étendu de MEIKLEJOHN et BEAN.	46

1.23	Représentation de la configuration de spin dans l'AF imaginée par NÉEL et MAURI. Le champ magnétique appliqué est ici opposé à l'axe z . Seul le sous-réseau de l'AF parallèle au domaine F est représenté. D'après MAURI et al. ^[69]	48
1.24	Courbes d'aimantation pour $\mu = -0,025$ et $\lambda = (0,5; 1,0 \text{ et } 4,0)$. D'après MAURI et al. ^[69]	50
1.25	Configuration de spins à l'interface dans le modèle de KIWI et al., après refroidissement sous champ. L'AF possède ici un axe d'anisotropie perpendiculaire au champ de refroidissement. La couche AF à l'interface possède alors des spins cantés, qui participent à la création du couplage d'échange. D'après KIWI et al. ^[74]	51
1.26	Représentation schématique de la couche F et des grains AF dans le modèle de FULCOMER et CHARAP. D'après FULCOMER et CHARAP ^[62]	53
1.27	Évolution des champs H_e (noté ici H_D) et $(H_c - H_c^0)$ pour des grains AF de même taille. Les constantes e_a et Δe correspondent respectivement aux énergies d'anisotropie AF et de couplage F-AF.	54
1.28	Vue schématique en coupe d'une paroi de domaines F dans le modèle de Malozemoff. D'après MALOZEMOFF ^[72]	55
1.29	(a) Diagramme de phase d'un volume AF dans le modèle d'ISING, avec trois phases présentes : paramagnétique (PM), antiferromagnétique (AFM) et état en domaines (DS). (b) Dessin d'une bicouche F-AF avec dilution des spins AF. Les points marquent les atomes non magnétiques. D'après NOWAK et al. ^[113]	59
2.1	Représentations de la maille de BFO sous sa forme massive.	66
2.2	Diagramme de phase de $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_4$ contenant BiFeO_3 . Seule la phase α du BFO présente des propriétés multiferroïques. D'après WEST ^[149, p. 355]	66
2.3	(a) Cycle ferroélectrique pour une couche de BFO épitaxiée de 200 nm d'épaisseur, à température ambiante. D'après WANG et al. ^[158] . (b) Cycle ferroélectrique pour du BFO polycristallin 300 nm à 90 K. D'après YUN et al. ^[161]	68
2.4	Diagramme de phase de l'alliage Fe-Ni. D'après CULLITY et GRAHAM ^[21, p. 337]	70
2.5	Évolution de l'aimantation en fonction de l'épaisseur de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, avec une couche de protection (Ta) et sans couche (air), et selon la présence d'un recuit. D'après OUNADJELA et al. ^[173]	70

2.6 Schéma d'un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique RF. D'après RENOU ^[175]	72
2.7 Photographie du bâti de pulvérisation, ainsi que de la chambre à vide. Les trois porte-échantillons sont équipés d'un système d'aimant, appliquant un champ uniforme planaire. La quatrième position vide permet d'effectuer une prépulvérisation sans affecter les échantillons.	74
2.8 Représentation schématique de la ligne optique du diffractomètre, avec de gauche à droite : tube à rayons X, filtre $K\beta$, fentes de Soller (lames de cuivre parallèles), fente de divergence, fente anti-diffusion, fentes de Soller, détecteur. D'après ARKIN ^[176]	77
2.9 Illustration de la géométrie pour le calcul de la loi de BRAGG. D'après DINNEBIE et BILLINGE ^[177, p. 5]	77
2.10 Principe de mesure de la microscopie à force atomique.	78
2.11 Cellule de mesure du magnétomètre à échantillon vibrant. Les composantes longitudinales et transverses du moment magnétique sont représentées par m_L et m_T . La direction de vibration de la canne est perpendiculaire au plan des bobines.	80
2.12 Exemple de renversement d'aimantation obtenu au VSM (BFO(29 nm)/Py), avec le moment magnétique (a) longitudinal et (b) transverse. Les différents paramètres affichés sont calculés par régression linéaire entre deux points consécutifs. Les exposants + et - correspondent respectivement aux branches à champ croissant et décroissant.	82
2.13 Dispositif et schéma du cryostat permettant le refroidissement de l'échantillon.	83
2.14 Réalisation du cryostat par Claude CALVARIN. Photographies de Marine ESSAYAN.	84
2.15 Deux versions du cryostat, avec en haut une double paroi au niveau des bobines. Cette version permet de ne pas influencer thermiquement les bobines, mais oblige à réduire la taille de l'échantillon étudié.	85
2.16 Schéma d'un magnétomètre à SQUID standard. D'après MUCHONO ^[193, p. 137]	87

2.17	Différentes méthodes de fixation d'une couche mince sur une paille pour les mesures au magnétomètre à SQUID. (a) et (b) représentent deux configurations possibles de l'échantillon, dans le cas d'une taille adaptée ; (c) correspond au cas d'un échantillon plus petit, un morceau de paille coupée dans la longueur permettant de plaquer et maintenir en place l'échantillon contre la paille principale. D'après SAWICKI et al. ^[194]	88
2.18		90
3.1	Géométrie de la particule F-AF de type cœur-coquille, avec d le diamètre du cœur et t_{AF} l'épaisseur de la couche AF.	96
3.2	Schéma des différents vecteurs utilisés, avec $\hat{e}_F$, $\hat{e}_{AF}$ et $\hat{e}_{ua}$ correspondant respectivement aux vecteurs unitaires du domaine F, du domaine AF et de l'axe d'anisotropie. Le vecteur $\vec{H}$ correspond au champ appliqué, qui définit également la direction selon laquelle est mesuré le moment magnétique.	96
3.3	Paysage énergétique $\mathcal{F}$, avec $\mu_0 H = 15$ mT et $\varphi = 60^\circ$. ●, équilibre stable ; ■, équilibre métastable. — représente les lignes de contour iso- $\mathcal{F}$. . .	98
3.4	Paysage énergétique de la figure 3.3. Ici, l'aimantation se trouve dans une position métastable. Le domaine d'accessibilité $\mathcal{S}$ est déduit du calcul de l'ensemble des états d'énergie inférieurs à $25k_B T$ et incluant la position métastable initiale.	101
3.5	Évolution pour une particule de type F de la direction θ du moment magnétique en fonction du champ appliqué, pour différentes directions du champ magnétique et à différentes températures. Les chemins — et — représentent les branches à champ décroissant et croissant respectivement. La carte en dégradé de couleur avec les lignes iso-énergétiques (en unité de 10^{-20} J) correspondent au paysage énergétique $\mathcal{F}(H, \theta)$, avec la zone grisée représentant l'ensemble des directions accessibles selon la température. Les lignes hachurées bleues et grises servent de guide visuel et représentent respectivement les directions parallèles et perpendiculaires à la direction du champ.	103
3.6	Évolution de $H_c(T)$ (●) avec $\varphi = 0^\circ$ pour une particule F de diamètre 8 nm, accompagnée de son évolution théorique (—) selon l'équation (3.6). L'encart montre les cycles de renversement correspondants pour $T = 0,01$ K (—), 10 K (—), 24 K (—), 40 K (—) et 58 K (—). .	104

3.7	Comportement angulaire du champ coercitif réduit H_c^r pour une particule F à $T = 0,01$ K (●), 10 K (■) et 30 K (◆). Les flèches indiquent les positions des apexes.	105
3.8	À gauche : ●, distribution log-normale normalisée du diamètre des particules, pour 100 valeurs discrètes. À droite : ■, moment magnétique effectif par particule pour chaque diamètre correspondant, normalisé avec le moment magnétique total μ_{sat} de l'assemblée.	107
3.9	Évolution en température de H_c (●) pour une assemblée discrète de 100 nanoparticules F distribuées en taille, comparée à l'évolution de H_c (— —) pour une seule particule de 8 nm de diamètre selon $\varphi = 0^\circ$. L'encart montre les cycles de renversement correspondants pour l'assemblée de particules, à $T = 0,01$ K (—), 20 K (— —), 50 K (— · —), 100 K (· · · ·) et 190 K (— · ·). Pour l'ensemble des mesures, $\varphi = 0^\circ$	107
3.10	Quadrant droit : comportement angulaire pour une assemblée de particules distribuées en taille pour $T = 0,01$ K (●), 20 K (■), 50 K (◆) et 100 K (▼). Quadrant gauche, pour comparaison : évolution de H_c^r pour une particule de 8 nm à $T = 0,01$ K (—), 10 K (— —) et 30 K (— · —).	108
3.11	Direction des spins F et AF durant un cycle en champ avec $\varphi = 45^\circ$, pour (a) $T = 0,01$ K, et (b) $T = 15$ K. Les valeurs obtenues de H_e sont $-33,7$ mT et 0 mT respectivement, et les valeurs de H_c $13,0$ mT et $42,3$ mT. Les vecteurs $\vec{H}$ (— —) et $\hat{e}_{\text{ua}}$ (— · —) représentent respectivement les directions du champ et de l'axe d'anisotropie.	110
3.12	Champs H_c (●) et H_e (■) le long de l'axe d'anisotropie pour des particules F-AF distribuées en taille. (a) correspond au couple de paramètres ($K_{\text{AF}}, J_{\text{F-AF}}$). L'encart montre les cycles de renversement correspondants pour $T = 0,01$ K (—), 10 K (— —), 50 K (— · —), 100 K (· · · ·), 200 K (— · ·) et 300 K (— · —). (b) correspond au couple ($K_{\text{AF}}^*, J_{\text{F-AF}}^*$), avec également dans l'encart les cycles de renversement correspondants pour $T = 0,01$ K (—), 10 K (— —), 20 K (— · —), 50 K (· · · ·), 100 K (— · ·) et 145 K (— · —).	111
3.13	(a) et (b) : évolution angulaire thermique respective de H_c et H_e pour des particules F-AF distribuées en taille avec le couple de paramètres ($K_{\text{AF}}, J_{\text{F-AF}}$). (c) et (d) : évolution angulaire respective de H_c et H_e pour le second couple ($K_{\text{AF}}^*, J_{\text{F-AF}}^*$). Les températures sont $T = 0,01$ K (●), 10 K (■), 20 K (◆), 50 K (▼), 100 K (◆) et 200 K (◆Gray).	114

4.1	Diagramme représentant la procédure en champ et température du protocole de Soeya. La boucle est répétée pour chaque cycle du protocole, avec une température T_a différente.	122
4.2	Évolution temporelle au cours du protocole de SOEYA (a) du champ et (b) de la température, pour une température d'activation $T_a = 300$ K. Les étapes numérotées correspondent à celles définies figure 4.1.	123
4.3	Image en coupe au microscope électronique à transmission pour l'échantillon S_{29}	124
4.4	Figure de diffraction à deux températures pour l'échantillon S_{177} . Les anneaux circulaires montrent la polycristallinité du BFO, et la non-uniformité de l'anneau de diffraction (111) du Pt révèle une orientation préférentielle de la couche tampon.	125
4.5	Diagrammes de diffraction pour les trois échantillons (S_0 , S_{29} et S_{177}), le vecteur de diffusion étant incliné de 4° par rapport à la normale de l'échantillon ($\omega = 4^\circ$). Les pics de diffraction de Pt, Ni_3Fe et BiFeO_3 sont indiqués pour comparaison. (Sources : Pt, ^[248] Py , ^[249] et BFO ^[250]).	126
4.6	« Rocking-curve » pour S_{177} , pour différents pics, confirmant la polycristallinité du BFO et la texture du Pt.	126
4.7	Cycles d'hystérésis suivant le protocole de refroidissement standard pour (a) S_0 , (b) S_{29} et (c) S_{177}	127
4.8	Évolution de H_c et H_e en température suivant le protocole de refroidissement standard, pour S_0 (●), S_{29} (■) et S_{177} (●).	128
4.9	Cycles d'hystérésis obtenus par le protocole de SOEYA pour (a) l'échantillon S_{29} , et (b) l'échantillon S_{177}	129
4.10	Évolution de H_e avec T_a pour le système BFO/CoFeB épitaxié, avec $t_{\text{BFO}} = 15$ nm et 70 nm. D'après SAFFER et al. ^[246]	130
4.11	Évolution de (a) H_c et (b) H_e en utilisant le protocole de SOEYA pour les échantillons S_{29} (■) et S_{177} (●).	130
4.12	Cycles d'hystérésis au VSM, avec un angle de champ appliqué égal à 0° (●), 45° (■) et 90° (●) par rapport à l'axe de facile aimantation (correspondant à $\varphi \approx 20^\circ$ pour S_0 , $\varphi \approx 10^\circ$ pour S_{29} et $\varphi = 0^\circ$ pour S_{177}). De gauche à droite $T = 300$ K et 77 K. De haut en bas : $t_{\text{BFO}} = 0$ nm, 29 nm et 177 nm.	133

[248] E. A. OWEN et E. L. YATES. *Philosophical Magazine Series 7*, **15**, p. 472–488, 1933.

[249] Z. AHMED et J. C. BEVAN. *Mineralogical Magazine*, **44**, p. 225–230, 1981.

[250] S. T. ZHANG et al. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, p. 2907, 2005.

4.13	Évolution azimutale du champ coercitif réduit $H_c(\varphi)/H_c^{\max}$ à (a) 300 K et (b) 77 K, avec $t_{\text{BFO}} = 0$ nm (●), 29 nm (■) et 177 nm (●).	134
4.14	Évolution azimutale de l'aimantation rémanente réduite $M_r(\varphi)/M_s$ à (a) 300 K et (b) 77 K, avec $t_{\text{BFO}} = 0$ nm (●), 29 nm (■) et 177 nm (●). . . .	134
4.15	Évolution azimutale de H_e : (a) et (b), à 300 K; (c) et (d), à 77 K. Les échantillons correspondent à S_{29} (■) et S_{177} (●).	135
4.16	Cycles de renversement pour $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ et $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, selon l'axe de facile et difficile aimantation. La double pente observée est caractéristique d'un minimum énergétique dans la direction de difficile aimantation. D'après NAGANUMA et al. ^[55]	136
5.1	Exemple de cycles d'hystérésis révélant un traînage à -196°C sur un système NiFe–NiFeMn. La mesure des cycles a été réalisée par une mesure de couple à une fréquence de 5×10^{-3} Hz, ce qui provoque ici le dépassement visible sur les courbes lors du renversement. D'après PACCARD et al. ^[266]	144
5.2	Dépendance en température du traînage dans $\text{NiO}(6,5 \text{ nm})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(12 \text{ nm})$, par comparaison entre le premier cycle et le cycle « d'équilibre », correspondant au cycle après disparition du traînage. Les champs H_c et H_e sont tracés, ainsi que les champs coercitifs H_c^+ et H_c^- des deux branches. D'après KHAPOV et al. ^[60]	146
5.3	Illustration du traînage de H_e et H_c dans des systèmes F–AF à base de BFO.	147
5.4	Évolutions de (a) H_e et (b) H_c lors du traînage à 10 K des couches BFO(177 nm)/Py. Les calculs de H_e et H_c sont effectués par régression des cycles, les barres d'erreur correspondant à la résolution en champ de 0,02 mT de l'appareil.	148
5.5	Cycles de renversement réalisés (a) selon l'axe de facile aimantation, avec $H_e > 0$ ($\varphi = 180^\circ$) et (b) selon l'axe de difficile aimantation ($\varphi = 270^\circ$).	149
5.6	Mesures angulaires pour BFO(85 nm)/Py, avec l'évolution de H_c (en haut) et H_e (en bas), présentant une modification angulaire des directions d'anisotropie. Les zones colorées correspondent à $H_e < 0$	151
5.7	Évolution du maximum de l'aimantation transverse moyenne m_t normalisée par le moment à saturation m_s	152

Liste des tableaux

1	Tableau des unités magnétiques, entre le système CGS et le système d'unités internationales. D'après BLUNDELL ^[1, p. 196]	xi
1.1	Tableau non exhaustif des différents modèles de renversement d'aimantation dans les systèmes ferromagnétiques.	27
1.2	Tableau non exhaustif des différents modèles macroscopiques du couplage d'échange. D'après KIWI ^[67]	42
1.3	Tableau non exhaustif des différents modèles mésoscopiques du couplage d'échange.	42
1.4	Tableau non exhaustif des différents modèles microscopiques du couplage d'échange.	43
2.1	Valeurs mesurées de la polarisation de BiFeO ₃ pour différents systèmes. D'après NEATON et al. ^[154]	67
2.2	Conditions de dépôt pour les trois éléments Pt, BFO et Py. La calibration effectuée au profilomètre permet d'obtenir la vitesse de croissance. Cette calibration est à refaire après chaque changement de cible, et n'est donnée ici qu'à titre indicatif.	75
3.1	Constantes physiques utilisées pour les NPMs F et F-AF à géométrie cœur-coquille. L'exposant « * » correspond à un deuxième jeu de paramètres.	98

Bibliographie

- [1] S. BLUNDELL. «Magnetism in Condensed Matter». 2001. (Cf. p. xi).
- [2] J. E. THORNTON. *Magnetic core memory*. 1963 (cf. p. 2).
- [3] C. CHAPPERT, A. FERT et F. N. VAN DAU. «The emergence of spin electronics in data storage.» *Nature Materials* 6, p. 813–23, 2007. DOI : 10.1038/nmat2024. (Cf. p. 2, 3).
- [4] A. ROY, R. GUPTA et A. GARG. «Multiferroic Memories». *Advances in Condensed Matter Physics* 2012, p. 1–12, 2012. DOI : 10.1155/2012/926290. (Cf. p. 3).
- [5] C. A. F. VAZ. «Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures». *Journal of Physics : Condensed Matter* 24, p. 333201, 2012. DOI : 10.1088/0953-8984/24/33/333201. (Cf. p. 3).
- [6] T. ZHAO, A. SCHOLL, F. ZAVALICHE et al. «Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature». *Nature Materials* 5, p. 823–829, 2006. DOI : 10.1038/nmat1731. (Cf. p. 3).
- [7] F. MATSUKURA, Y. TOKURA, H. OHNO, F. MATSUKURA, Y. TOKURA et H. OHNO. «Control of magnetism by electric fields». *Nature Nanotechnology* 10, p. 209–220, 2015. DOI : 10.1038/nnano.2015.22. (Cf. p. 3).
- [8] J. T. HERON, D. G. SCHLOM et R. RAMESH. «Electric field control of magnetism using BiFeO₃-based heterostructures». *Applied Physics Reviews* 1, p. 021303, 2014. DOI : 10.1063/1.4870957. (Cf. p. 3).
- [9] S. M. WU, S. A. CYBART, P. YU, M. D. ROSSELL, J. X. ZHANG, R. RAMESH, R. C. DYNES, F. MATSUKURA, Y. TOKURA et H. OHNO. «Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device». *Nature Materials* 9, p. 756–761, 2010. DOI : 10.1038/nmat2803. (Cf. p. 3).
- [10] H. BÉA, M. BIBES, S. PETIT, J. KREISEL et A. BARTHÉLÉMY. «Structural distortion and magnetism of BiFeO₃epitaxial thin films : A Raman spectroscopy and neutron diffraction study». *Philosophical Magazine Letters* 87, p. 165–174, 2007. DOI : 10.1080/09500830701235802. (Cf. p. 3, 69).

- [11] G. CATALAN et J. F. SCOTT. «Physics and Applications of Bismuth Ferrite». *Advanced Materials* 21, p. 2463–2485, 2009. DOI : 10.1002/adma.200802849. (Cf. p. 3).
- [12] T. F. CONNOLLY et E. D. COPENHAVER. *Bibliography of Magnetic Materials and Tabulation of Magnetic Transition Temperatures*. T. 5. IFI/PLENUM, 1972. DOI : 10.1007/978-1-4684-1396-0. (Cf. p. 3).
- [13] W. H. MEIKLEJOHN et C. P. BEAN. «New Magnetic Anisotropy». *Physical Review* 102, p. 1413–1414, 1956. DOI : 10.1103/PhysRev.102.1413. (Cf. p. 4, 31, 32, 36, 43–49, 53, 55, 97).
- [14] A. MISRA, U. NOWAK et K. D. USADEL. «Structure of domains in an exchange-bias model». *Journal of Applied Physics* 95, p. 1357–1363, 2004. DOI : 10.1063/1.1638888. (Cf. p. 4, 56, 57).
- [15] Z. LI et S. ZHANG. «Coercive mechanisms in ferromagnetic-antiferromagnetic bilayers». *Physical Review B* 61, R14897–R14900, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevB.61.R14897. (Cf. p. 4).
- [16] C. EDERER et N. A. SPALDIN. «Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics». *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 9, p. 128–139, 2005. DOI : 10.1016/j.cossms.2006.03.001. (Cf. p. 4).
- [17] Y. H. CHU, L. W. MARTIN, Q. ZHAN, P. L. YANG, M. P. CRUZ, K. LEE, M. BARRY, S. Y. YANG et R. RAMESH. «Epitaxial Multiferroic BiFeO₃ Thin Films : Progress and Future Directions». *Ferroelectrics* 354, p. 167–177, 2007. DOI : 10.1080/00150190701454867. (Cf. p. 4).
- [18] J. T. HERON, M. TRASSIN, K. ASHRAF, M. GAJEK, Q. HE, S. Y. YANG, D. E. NIKONOV, Y.-H. CHU, S. SALAHUDDIN et R. RAMESH. «Electric-Field-Induced Magnetization Reversal in a Ferromagnet-Multiferroic Heterostructure». *Physical Review Letters* 107, p. 217202, 2011. DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.217202. (Cf. p. 4).
- [19] Z. ZHOU, M. TRASSIN, Y. GAO et al. «Probing electric field control of magnetism using ferromagnetic resonance». *Nature Communications* 6, p. 6082, 2015. DOI : 10.1038/ncomms7082. (Cf. p. 4).
- [20] C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* New York : John Wiley & Sons, Inc., 2005. (Cf. p. 8, 15, 97).
- [21] B. D. CULLITY et C. D. GRAHAM. *Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition*. Wiley-IEEE Press, 2008. (Cf. p. 8, 10, 12, 14, 19, 20, 38, 44, 69, 70).
- [22] É. DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE. *Magnétisme : Fondements Tome 1*. T. 1. EDP Sciences, 1999. (Cf. p. 8, 19).

-
- [23] R. M. WHITE. *Quantum Theory of Magnetism, 3rd Ed.* Springer-Verlag, 2007. DOI : 10.1007/978-3-540-69025-2. (Cf. p. 10).
- [24] N. VUKADINOVIC, J. BEN YOUSSEF, V. CASTEL et M. LABRUNE. «Magnetization dynamics in interlayer exchange-coupled in-plane/out-of-plane anisotropy bilayers». *Physical Review B* 79, p. 184405, 2009. DOI : 10.1103/PhysRevB.79.184405. (Cf. p. 12).
- [25] K. WANDELT. *Surface and Interface Science : Volume 2 - Properties of Elemental Surfaces*. Sous la dir. de K. WANDELT. 2013. DOI : 10.1002/9783527680542. (Cf. p. 15).
- [26] E. DAGOTTO. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. T. 136. 2003. DOI : 10.1007/978-3-662-05244-0. (Cf. p. 16).
- [27] E. O. WOLLAN et W. C. KOEHLER. «Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃». *Physical Review* 100, p. 545–563, 1955. DOI : 10.1103/PhysRev.100.545. (Cf. p. 16).
- [28] S. CHIKAZUMI. «Ferromagnetic Properties and Superlattice Formation of Iron-Nickel Alloys (II)». *Journal of the Physical Society of Japan* 5, p. 333–, 1950. DOI : 10.1143/JPSJ.5.333. (Cf. p. 18).
- [29] R. GERSDORF. «Experimental Evidence for the X₂↓ Hole Pocket in the Fermi Surface of Ni from Magnetic Crystalline Anisotropy». *Physical Review Letters* 40, p. 344–346, 1978. DOI : 10.1103/PhysRevLett.40.344. (Cf. p. 19).
- [30] M. D. STILES et R. D. McMICHAEL. «Temperature dependence of exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers». *Physical Review B* 60, p. 12950–12956, 1999. DOI : 10.1103/PhysRevB.60.12950. (Cf. p. 19, 43, 52).
- [31] G. VALLEJO-FERNANDEZ, L. E. FERNANDEZ-OUTON et K. O'GRADY. «Measurement of the anisotropy constant of antiferromagnets in metallic polycrystalline exchange biased systems». *Applied Physics Letters* 91, p. 212503, 2007. DOI : 10.1063/1.2817230. (Cf. p. 19).
- [32] E. C. STONER et E. P. WOHLFARTH. «A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys». *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 240, p. 599–642, 1948. DOI : 10.1098/rsta.1948.0007. (Cf. p. 21, 24, 27, 44–46, 102).
- [33] J. GARCÍA-OTERO, A. J. GARCÍA-BASTIDA et J. RIVAS. «Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 189, p. 377–383, 1998. DOI : 10.1016/S0304-8853(98)00243-1. (Cf. p. 27–30, 100, 104, 105).
-

- [34] V. FRANCO et A. CONDE. «Thermal effects in a Stoner–Wohlfarth model and their influence on magnetic anisotropy determination». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 278, p. 28–38, 2004. DOI : 10.1016/j.jmmm.2003.11.370. (Cf. p. 27, 29, 30, 54, 100).
- [35] J. CARREY, B. MEHDAOUI et M. RESPAUD. «Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles : Application to magnetic hyperthermia optimization». *Journal of Applied Physics* 109, p. 083921, 2011. DOI : 10.1063/1.3551582. (Cf. p. 27, 30, 94, 100).
- [36] R. W. CHANTRELL, N. WALMSLEY, J. GORE et M. MAYLIN. «Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles». *Physical Review B* 63, p. 024410, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevB.63.024410. (Cf. p. 27).
- [37] J. GARCÍA-OTERO, M. PORTO, J. RIVAS et A. BUNDE. «Influence of the cubic anisotropy constants on the hysteresis loops of single-domain particles : A Monte Carlo study». *Journal of Applied Physics* 85, p. 2287, 1999. DOI : 10.1063/1.369539. (Cf. p. 27, 100).
- [38] R. COELHOORN. «Giant Magnetoresistance in Exchange-Biased Spin-Valve Layered Structures and its Application in Read Heads». *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance* 37, p. 65–127, 2000. DOI : 10.1007/978-3-662-04121-5_4. (Cf. p. 31).
- [39] W. H. MEIKLEJOHN et C. P. BEAN. «New Magnetic Anisotropy». *Physical Review* 105, p. 904–913, 1957. DOI : 10.1103/PhysRev.105.904. (Cf. p. 31, 55).
- [40] W. H. MEIKLEJOHN. «Exchange Anisotropy—A Review». *Journal of Applied Physics* 33, p. 1328, 1962. DOI : 10.1063/1.1728716. (Cf. p. 31, 42).
- [41] J. NOGUÉS et I. K. SCHULLER. «Exchange bias». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192, p. 203–232, 1999. DOI : 10.1016/S0304-8853(98)00266-2. (Cf. p. 32, 34, 41, 97).
- [42] R. JUNGBLUT, R. COELHOORN, M. T. JOHNSON, J. aan de STEGGE et A. REINDERS. «Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ bilayers (invited)». *Journal of Applied Physics* 75, p. 6659, 1994. DOI : 10.1063/1.356888. (Cf. p. 35, 36).
- [43] F. RADU, M. ETZKORN, R. SIEBRECHT, T. SCHMITTE, K. WESTERHOLT et H. ZABEL. «Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers». *Physical Review B* 67, p. 134409, 2003. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.134409. (Cf. p. 35).
- [44] T. GREDIG, I. N. KRIVOROTOV, P. EAMES et E. D. DAHLBERG. «Unidirectional coercivity enhancement in exchange-biased Co/CoO». *Applied Physics Letters* 81, p. 1270–1272, 2002. DOI : 10.1063/1.1498505. (Cf. p. 35).

-
- [45] J. NOGUÉS, D. LEDERMAN, T. J. MORAN et I. K. SCHULLER. «Positive Exchange Bias in FeF₂-Fe Bilayers». *Physical Review Letters* 76, p. 4624–4627, 1996. DOI : 10.1103/PhysRevLett.76.4624. (Cf. p. 35).
- [46] C. LEIGHTON, J. NOGUÉS, H. SUHL et I. K. SCHULLER. «Competing interfacial exchange and Zeeman energies in exchange biased bilayers». *Physical Review B* 60, p. 12837–12840, 1999. DOI : 10.1103/PhysRevB.60.12837. (Cf. p. 35).
- [47] T. M. HONG. «Simple mechanism for a positive exchange bias». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 58, p. 97–100, 1998. DOI : 10.1103/PhysRevB.58.97. (Cf. p. 36).
- [48] T. L. KIRK, O. HELLWIG, E. E. FULLERTON et T. M. HONG. «Coercivity mechanisms in positive exchange-biased Co films and Co/Pt multilayers». *Phys. Rev. B* 65, p. 224426, 2002. DOI : 10.1103/PhysRevB.65.224426. (Cf. p. 36, 53).
- [49] D. LEBEUGLE, A. MOUGIN, M. VIRET, D. COLSON, J. ALLIBE, H. BÉA, E. JACQUET, C. DERANLOT, M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY. «Exchange coupling with the multiferroic compound BiFeO₃ in antiferromagnetic multidomain films and single-domain crystals». *Physical Review B* 81, p. 134411, 2010. DOI : 10.1103/PhysRevB.81.134411. (Cf. p. 36, 108).
- [50] W. STOECKLEIN, S. S. P. PARKIN et J. C. SCOTT. «Ferromagnetic resonance studies of exchange-biased Permalloy thin films». *Physical Review B* 38, p. 6847–6854, 1988. DOI : 10.1103/PhysRevB.38.6847. (Cf. p. 36).
- [51] C. TSANG, N. HEIMAN et K. LEE. «Exchange induced unidirectional anisotropy at FeMn-Ni₈₀Fe₂₀ interfaces». *Journal of Applied Physics* 52, p. 2471–2473, 1981. DOI : 10.1063/1.328970. (Cf. p. 37, 38).
- [52] T. HAUGUEL, S. P. POGOSSIAN, D. T. DEKADJEVI, D. SPENATO, J.-P. JAY et J. BEN YOUSSEF. «Driving mechanism of exchange bias and magnetic anisotropy in multiferroic polycrystalline BiFeO₃/permalloy bilayers». *Journal of Applied Physics* 112, p. 093904, 2012. DOI : 10.1063/1.4763480. (Cf. p. 37, 38, 120, 121, 123).
- [53] J. BEN YOUSSEF, V. CASTEL, K. GARELLO et al. «Magnetization reversal in exchange-biased Ni/NiO layered structures». *Physical Review B* 76, p. 134401, 2007. DOI : 10.1103/PhysRevB.76.134401. (Cf. p. 38, 39).
- [54] T. AMBROSE et C. L. CHIEN. «Dependence of exchange coupling on antiferromagnetic layer thickness in NiFe/CoO bilayers». *Journal of Applied Physics* 83, p. 6822, 1998. DOI : 10.1063/1.367863. (Cf. p. 38, 39).
- [55] H. NAGANUMA, M. OOGANE et Y. ANDO. «Exchange biases of Co, Py, Co₄₀Fe₄₀B₂₀, Co₇₅Fe₂₅, and Co₅₀Fe₅₀ on epitaxial BiFeO₃ films prepared by chemical solution deposition». *Journal of Applied Physics* 109, 2011. DOI : 10.1063/1.3563061. (Cf. p. 40, 119, 120, 128, 136).
-

- [56] K. TAKANO, R. H. KODAMA, A. E. BERKOWITZ, W. CAO et G. THOMAS. «Role of interfacial uncompensated antiferromagnetic spins in unidirectional anisotropy in Ni₈₁Fe₁₉/CoO bilayers (invited)». *Journal of Applied Physics* 83, p. 6888, 1998. DOI : 10.1063/1.367721. (Cf. p. 40, 42).
- [57] M. C. HE, B. YOU, H. Q. TU, Y. SHENG, Q. Y. XU, W. B. RUI, Y. GAO, Y. Q. ZHANG, Y. B. XU et J. DU. «Temperature dependent exchange bias training effect in single-crystalline BiFeO₃/Co bilayers». *Journal of Applied Physics* 117, p. 17C745, 2015. DOI : 10.1063/1.4917465. (Cf. p. 40, 119, 120, 128, 146, 147).
- [58] K. TAKANO, R. H. KODAMA, A. E. BERKOWITZ, W. CAO et G. THOMAS. «Interfacial Uncompensated Antiferromagnetic Spins : Role in Unidirectional Anisotropy in Polycrystalline Ni₈₁Fe₁₉/CoO Bilayers». *Physical Review Letters* 79, p. 1130–1133, 1997. DOI : 10.1103/PhysRevLett.79.1130. (Cf. p. 40, 42, 52, 57).
- [59] L. E. FERNANDEZ-OUTON, G. VALLEJO-FERNANDEZ, S. MANZOOR, B. HILLEBRANDS, K. O'GRADY et N. C. KOON. «Interfacial spin order in exchange biased systems». *Journal of Applied Physics* 104, p. 093907, 2008. DOI : 10.1063/1.3005877. (Cf. p. 40).
- [60] A. F. KHAPIKOV, J. W. HARRELL, H. FUJIWARA et C. HOU. «Temperature dependence of exchange field and coercivity in polycrystalline NiO/NiFe film with thin antiferromagnetic layer : Role of antiferromagnet grain size distribution». *Journal of Applied Physics* 87, p. 4954, 2000. DOI : 10.1063/1.373213. (Cf. p. 40, 112, 145, 146).
- [61] C. HOU, H. FUJIWARA, K. ZHANG, A. TANAKA et Y. SHIMIZU. «Temperature dependence of the exchange-bias field of ferromagnetic layers coupled with antiferromagnetic layers». *Physical Review B* 63, p. 024411, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevB.63.024411. (Cf. p. 40–42, 52, 108, 112).
- [62] E. FULCOMER et S. H. CHARAP. «Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling». *Journal of Applied Physics* 43, p. 4190, 1972. DOI : 10.1063/1.1660894. (Cf. p. 40, 42, 52, 53, 112).
- [63] A. E. BERKOWITZ et K. TAKANO. «Exchange anisotropy - a review». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200, p. 552–570, 1999. DOI : 10.1016/S0304-8853(99)00453-9. (Cf. p. 41).
- [64] J. NOGUÉS, J. SORT, V. LANGLAIS, V. SKUMRYEV, S. SURIÑACH, J. S. MUÑOZ et M. D. BARÓ. «Exchange bias in nanostructures». *Physics Reports* 422, p. 65–117, 2005. DOI : 10.1016/j.physrep.2005.08.004. (Cf. p. 41).

-
- [65] F. RADU et H. ZABEL. «Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures». *Magnetic Heterostructures* 227, p. 97–184, 2008. DOI : 10.1007/978-3-540-73462-8_3. (Cf. p. 41).
- [66] R. COELHOORN. «Novel Magnetoelectronic Materials and Devices : Exchange Anisotropy / Stoner-Wohlfarth model». 2001 (cf. p. 41, 69).
- [67] M. KIWI. «Exchange bias theory». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 234, p. 584–595, 2001. DOI : 10.1016/S0304-8853(01)00421-8. (Cf. p. 41, 42, 50).
- [68] L. NÉEL. «Étude Théorique du Couplage Ferro-Antiferromagnétique Dans les Couches Minces». *Annales de Physique* 2, p. 61, 1967. (Cf. p. 42, 48, 55).
- [69] D. MAURI, H. C. SIEGMANN, P. S. BAGUS et E. KAY. «Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate». *Journal of Applied Physics* 62, p. 3047, 1987. DOI : 10.1063/1.339367. (Cf. p. 42, 48–51, 55, 57).
- [70] T. AMBROSE, R. L. SOMMER et C. L. CHIEN. «Angular dependence of exchange coupling in ferromagnet/antiferromagnet bilayers». *Physical Review B* 56, p. 83–86, 1997. DOI : 10.1103/PhysRevB.56.83. (Cf. p. 42, 102).
- [71] D. GIVORD, V. SKUMRYEV et J. NOGUÉS. «Exchange coupling mechanism for magnetization reversal and thermal stability of Co nanoparticles embedded in a CoO matrix». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 294, p. 111–116, 2005. DOI : 10.1016/j.jmmm.2005.03.022. (Cf. p. 42).
- [72] A. P. MALOZEMOFF. «Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces». *Physical Review B (Condensed Matter)* 35, p. 3679–3682, 1987. DOI : 10.1103/PhysRevB.35.3679. (Cf. p. 42, 53, 55).
- [73] D. CHOO, R. W. CHANTRELL, R. LAMBERTON, A. JOHNSTON et K. O'GRADY. «A model of the magnetic properties of coupled ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers». *Journal of Applied Physics* 101, 09E521, 2007. DOI : 10.1063/1.2713698. (Cf. p. 42).
- [74] M. KIWI, J. MEJÍA-LÓPEZ, R. D. PORTUGAL et R. RAMÍREZ. «Exchange bias model for Fe/FeF₂ : Role of domains in the ferromagnet». *EPL (Europhysics Letters)* 48, p. 573–579, 1999. DOI : 10.1209/epl/i1999-00522-9. (Cf. p. 42, 50, 51).
- [75] M. KIWI, J. MEJÍA-LÓPEZ, R. D. PORTUGAL et R. RAMÍREZ. «Exchange-bias systems with compensated interfaces». *Applied Physics Letters* 75, p. 3995, 1999. DOI : 10.1063/1.125517. (Cf. p. 42, 50).
- [76] M. KIWI, J. MEJÍA-LÓPEZ, R. D. PORTUGAL et R. RAMÍREZ. «Positive exchange bias model : Fe/FeF₂ and Fe/MnF₂ bilayers». *Solid State Communications* 116, p. 315–319, 2000. DOI : 10.1016/S0038-1098(00)00333-1. (Cf. p. 42, 50).
-

- [77] J.-G. HU, G. JIN, A. HU et Y.-Q. MA. «Temperature dependence of exchange bias and coercivity in ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers». *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 40, p. 265, 2004. DOI : 10.1140/epjb/e2004-00272-0. (Cf. p. 42, 43, 132).
- [78] G. LHOUTELLIER, D. LEDUE, R. PATTE et al. «Bimodal distribution of blocking temperature for exchange-bias ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers : a granular Monte Carlo study with less stable magnetic regions spread over the interface». *Journal of Physics D : Applied Physics* 48, p. 115001, 2015. DOI : 10.1088/0022-3727/48/11/115001. (Cf. p. 42).
- [79] N. C. KOON. «Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces». *Physical Review Letters* 78, p. 4865–4868, 1997. DOI : 10.1103/PhysRevLett.78.4865. (Cf. p. 43, 56, 131).
- [80] T. C. SCHULTHESS et W. H. BUTLER. «Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films». *Physical Review Letters* 81, p. 4516–4519, 1998. DOI : 10.1103/PhysRevLett.81.4516. (Cf. p. 43, 56, 57).
- [81] T. C. SCHULTHESS et W. H. BUTLER. «Coupling mechanisms in exchange biased films (invited)». *Journal of Applied Physics* 85, p. 5510–5515, 1999. DOI : 10.1063/1.369878. (Cf. p. 43, 57).
- [82] S. ZHANG, D. V. DIMITROV, G. C. HADJIPANAYIS, J. W. CAI et C. L. CHIEN. «Coercivity induced by random field at ferromagnetic and antiferromagnetic interfaces». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198–199, p. 468–470, 1999. DOI : 10.1016/S0304-8853(98)01155-X. (Cf. p. 43, 53).
- [83] D. V. DIMITROV, S. ZHANG, J. Q. XIAO, G. C. HADJIPANAYIS et C. PRADOS. «Effect of exchange interactions at antiferromagnetic/ferromagnetic interfaces on exchange bias and coercivity». *Physical Review B* 58, p. 12090–12094, 1998. DOI : 10.1103/PhysRevB.58.12090. (Cf. p. 43).
- [84] M. D. STILES et R. D. McMICHAEL. «Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 59, p. 3722–3733, 1999. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.3722. (Cf. p. 43, 52).
- [85] M. D. STILES et R. D. McMICHAEL. «Coercivity in exchange-bias bilayers». *Physical Review B* 63, p. 064405, 2001. DOI : 10.1103/PhysRevB.63.064405. (Cf. p. 43, 52).
- [86] H. XI, R. M. WHITE et S. M. REZENDE. «Irreversible and reversible measurements of exchange anisotropy». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 60, p. 14837–14840, 1999. DOI : 10.1103/PhysRevB.60.14837. (Cf. p. 49).

-
- [87] H. XI et R. M. WHITE. «Antiferromagnetic thickness dependence of exchange biasing». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 61, p. 80–83, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevB.61.80. (Cf. p. 49).
- [88] A. MOROSOV et A. SIGOV. «Interface roughness and unidirectional anisotropy of thin ferromagnetic film on uncompensated surface of antiferromagnet». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242-245, p. 1012–1014, 2002. DOI : 10.1016/S0304-8853(01)01361-0. (Cf. p. 50, 53).
- [89] A. I. MOROSOV et A. S. SIGOV. «Unidirectional anisotropy in a ferromagnet-antiferromagnet system». *Physics of the Solid State* 44, p. 2098–2103, 2002. DOI : 10.1134/1.1521464. (Cf. p. 50).
- [90] A. MOROSOV et A. SIGOV. «Proximity effect in ferromagnet–antiferromagnet systems». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 258-259, p. 388–390, 2003. DOI : 10.1016/S0304-8853(02)01120-4. (Cf. p. 50).
- [91] J.-V. KIM et R. L. STAMPS. «Hysteresis from antiferromagnet domain-wall processes in exchange-biased systems : Magnetic defects and thermal effects». *Physical Review B* 71, p. 094405, 2005. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.094405. (Cf. p. 51).
- [92] J.-V. KIM, R. L. STAMPS, B. V. MCGRATH et R. E. CAMLEY. «Angular dependence and interfacial roughness in exchange-biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 61, p. 8888–8894, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevB.61.8888. (Cf. p. 51, 102).
- [93] J.-V. KIM et R. L. STAMPS. «Hysteresis from antiferromagnet domain-wall processes in exchange biased systems». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 286, p. 233–237, 2005. DOI : 10.1016/j.jmmm.2004.09.070. (Cf. p. 51).
- [94] R. L. STAMPS. «Mechanisms of exchange bias : partial wall pinning, and fluctuations». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242-245, p. 139–145, 2002. DOI : 10.1016/S0304-8853(01)01154-4. (Cf. p. 51).
- [95] J. S. KOUVEL. «A ferromagnetic-antiferromagnetic model for copper-manganese and related alloys». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24, p. 795–822, 1963. DOI : 10.1016/0022-3697(63)90058-1. (Cf. p. 51).
- [96] I. S. JACOBS et J. S. KOUVEL. «Exchange Anisotropy in Mixed Manganites with the Hausmannite Structure». *Physical Review* 122, p. 412–418, 1961. DOI : 10.1103/PhysRev.122.412. (Cf. p. 51).
- [97] T. MEWES et R. L. STAMPS. «Exchange bias of antiferromagnets with random anisotropies and perfectly compensated interfaces». *Applied Physics Letters* 84, p. 3840, 2004. DOI : 10.1063/1.1745112. (Cf. p. 52).
-

- [98] J. GESHEV, L. G. PEREIRA et J. E. SCHMIDT. «Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers». *Physical Review B* 66, p. 134432, 2002. DOI : 10.1103/PhysRevB.66.134432. (Cf. p. 52).
- [99] M. TSUNODA et M. TAKAHASHI. «Single spin ensemble model for the change of unidirectional anisotropy constant by annealing on polycrystalline ferromagnetic/ antiferromagnetic bilayers». *Journal of Applied Physics* 87, p. 4957–4959, 2000. DOI : 10.1063/1.373214. (Cf. p. 52).
- [100] D. SUESS, M. KIRSCHNER, T. SCHREFL, W. SCHOLZ, R. DITTRICH, H. FORSTER et J. FIDLER. «Micromagnetic calculations of bias field and coercivity of compensated ferromagnetic antiferromagnetic bilayers». *Journal of Applied Physics* 93, p. 8618–8620, 2003. DOI : 10.1063/1.1557859. (Cf. p. 52).
- [101] H. FUJIWARA, K. ZHANG, T. KAI et T. ZHAO. «Effect of direct exchange coupling between antiferromagnetic grains on magnetic behavior of ferro/antiferromagnetic exchange coupled polycrystalline layer systems». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 235, p. 319–328, 2001. DOI : 10.1016/S0304-8853(01)00368-7. (Cf. p. 52).
- [102] A. P. MALOZEMOFF. «Heisenberg-to-Ising crossover in a random-field model with uniaxial anisotropy». *Physical Review B* 37, p. 7673–7679, 1988. DOI : 10.1103/PhysRevB.37.7673. (Cf. p. 53).
- [103] A. P. MALOZEMOFF. «Mechanisms of exchange anisotropy (invited)». *Journal of Applied Physics* 63, p. 3874, 1988. DOI : 10.1063/1.340591. (Cf. p. 53, 57).
- [104] Y. IMRY et S.-k. MA. «Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry». *Physical Review Letters* 35, p. 1399–1401, 1975. DOI : 10.1103/PhysRevLett.35.1399. (Cf. p. 53, 55).
- [105] LEIGHTON, NOGUES, JONSSON-AKERMAN et SCHULLER. «Coercivity enhancement in exchange biased systems driven by interfacial magnetic frustration». *Physical review letters* 84, p. 3466–9, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevLett.84.3466. (Cf. p. 53).
- [106] W. F. BROWN. «Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle». *Journal of Applied Physics* 34, p. 1319, 1963. DOI : 10.1063/1.1729489. (Cf. p. 54).
- [107] W. F. BROWN. «Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle». *Physical Review* 130, p. 1677–1686, 1963. DOI : 10.1103/PhysRev.130.1677. (Cf. p. 54).
- [108] W. T. COFFEY et Y. P. KALMYKOV. «Thermal fluctuations of magnetic nanoparticles : Fifty years after Brown». *Journal of Applied Physics* 112, p. 121301, 2012. DOI : 10.1063/1.4754272. (Cf. p. 54, 99).

-
- [109] J. S. KOUVEL. «The ferromagnetic-antiferromagnetic properties of copper-manganese and silver-manganese alloys». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 21, p. 57–70, 1961. DOI : 10.1016/0022-3697(61)90211-6. (Cf. p. 55).
- [110] P. MILTÉNYI, M. GIERLINGS, J. KELLER, B. BESCHOTEN, G. GÜNTHERODT, U. NOWAK et K. D. USADEL. «Diluted Antiferromagnets in Exchange Bias : Proof of the Domain State Model». *Physical Review Letters* 84, p. 4224–4227, 2000. DOI : 10.1103/PhysRevLett.84.4224. (Cf. p. 56).
- [111] U. NOWAK, A. MISRA et K. D. USADEL. «Domain state model for exchange bias». *Journal of Applied Physics* 89, p. 7269–7271, 2001. DOI : 10.1063/1.1358829. (Cf. p. 56).
- [112] U. NOWAK, A. MISRA et K. D. USADEL. «Modeling exchange bias microscopically». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 240, p. 243–247, 2002. DOI : 10.1016/S0304-8853(01)00813-7. (Cf. p. 56).
- [113] U. NOWAK, K. D. USADEL, J. KELLER, P. MILTÉNYI, B. BESCHOTEN et G. GÜNTHERODT. «Domain state model for exchange bias. I. Theory». *Physical Review B* 66, p. 14430, 2002. DOI : 10.1103/PhysRevB.66.014430. (Cf. p. 56, 57, 59).
- [114] A. MISRA, U. NOWAK et K. D. USADEL. «Control of exchange bias by diluting the antiferromagnetic layer». *Journal of Applied Physics* 93, p. 6593–6595, 2003. DOI : 10.1063/1.1543880. (Cf. p. 56).
- [115] B. BECKMANN, U. NOWAK et K. D. USADEL. «Asymmetric reversal modes in ferromagnetic/antiferromagnetic multilayers.» *Physical review letters* 91, p. 187201, 2003. DOI : 10.1103/PhysRevLett.91.187201. (Cf. p. 56).
- [116] D. LEDERMAN, R. RAMÍREZ et M. KIWI. «Monte Carlo simulations of exchange bias of ferromagnetic thin films on FeF₂ (110)». *Physical Review B* 70, p. 184422, 2004. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.184422. (Cf. p. 56).
- [117] S.-H. TSAI, D. P. LANDAU et T. C. SCHULTHESS. «Effect of interfacial coupling on the magnetic ordering in ferro-antiferromagnetic bilayers». *Journal of Applied Physics* 93, p. 8612–8614, 2003. DOI : 10.1063/1.1557794. (Cf. p. 56).
- [118] C. MITSUMATA, A. SAKUMA et K. FUKAMICHI. «Mechanism of the exchange-bias field in ferromagnetic and antiferromagnetic bilayers». *Physical Review B* 68, p. 014437, 2003. DOI : 10.1103/PhysRevB.68.014437. (Cf. p. 56).
- [119] D. SUESS, T. SCHREFL, W. SCHOLZ, J.-V. KIM, R. L. STAMPS et J. FIDLER. «Micro-magnetic simulation of antiferromagnetic/ferromagnetic structures». *IEEE Transactions on Magnetics* 38, p. 2397–2399, 2002. DOI : 10.1109/TMAG.2002.803594. (Cf. p. 56).
-

- [120] D. SUESS, M. KIRSCHNER, T. SCHREFL, J. FIDLER, R. L. STAMPS et J.-V. KIM. «Exchange bias of polycrystalline antiferromagnets with perfectly compensated interfaces». *Physical Review B* 67, 2003. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.054419. (Cf. p. 56).
- [121] M. KIRSCHNER, D. SUESS, T. SCHREFL, J. FIDLER et J. N. CHAPMAN. «Micro-magnetic calculation of bias field and coercivity of polycrystalline ferromagnetic/antiferromagnetic layers». *IEEE Transactions on Magnetics* 39, p. 2735–2737, 2003. DOI : 10.1109/TMAG.2003.815580. (Cf. p. 56).
- [122] J.-V. KIM et R. L. STAMPS. «Defect-modified exchange bias». *Applied Physics Letters* 79, p. 2785, 2001. DOI : 10.1063/1.1413731. (Cf. p. 56).
- [123] T. MEWES, B. HILLEBRANDS et R. L. STAMPS. «Induced fourfold anisotropy and bias in compensated NiFe/FeMn double layers». *Physical Review B* 68, 2003. DOI : 10.1103/PhysRevB.68.184418. (Cf. p. 56).
- [124] T. J. MORAN, J. NOGUÉS, D. LEDERMAN et I. K. SCHULLER. «Perpendicular coupling at Fe–FeF[sub 2] interfaces». *Applied Physics Letters* 72, p. 617, 1998. DOI : 10.1063/1.120823. (Cf. p. 56, 132).
- [125] Y. IJIRI, J. A. BORCHERS, R. W. ERWIN, S.-H. LEE, P. J. van der ZAAG et R. M. WOLF. «Perpendicular Coupling in Exchange-Biased Fe₃O₄/CoO Superlattices». *Phys. Rev. Lett.* 80, p. 608–611, 1998. DOI : 10.1103/PhysRevLett.80.608. (Cf. p. 56).
- [126] J. KELLER, P. MILTÉNYI, B. BESCHOTEN, G. GÜNTHERODT, U. NOWAK et K. D. USADEL. «Domain state model for exchange bias. II. Experiments». *Physical Review B* 66, p. 14431, 2002. DOI : 10.1103/PhysRevB.66.014431. (Cf. p. 57, 145).
- [127] G. SCHOLTEN, K. D. USADEL et U. NOWAK. «Coercivity and exchange bias of ferromagnetic/antiferromagnetic multilayers». *Physical Review B* 71, p. 064413, 2005. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.064413. (Cf. p. 58).
- [128] J. SPRAY et U. NOWAK. «Exchange bias in ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers with imperfect interfaces». *Journal of Physics D : Applied Physics* 39, p. 4536–4539, 2006. DOI : 10.1088/0022-3727/39/21/003. (Cf. p. 58).
- [129] J. KREISEL, W. KLEEMANN et R. HAUMONT. «Les matériaux multiferroïques». *Reflets de la physique*, p. 10–13, 2008. DOI : 10.1051/refdp:2008001. (Cf. p. 63).
- [130] W. PRELLIER, M. P. SINGH, C. SIMON et B. RAVEAU. «Les matériaux multiferroïques». *Reflets de la physique*, p. 14–16, 2008. DOI : 10.1051/refdp:2008002. (Cf. p. 63).
- [131] K. AIZU. «Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals». *Physical Review B* 2, p. 754–772, 1970. DOI : 10.1103/PhysRevB.2.754. (Cf. p. 64).

-
- [132] H. SCHMID. «Magnetic ferroelectric materials». *Bulletin of Materials Science* 17, p. 1411–1414, 1994. DOI : 10.1007/BF02747238. (Cf. p. 64).
- [133] D. KHOMSKII. «Classifying multiferroics : Mechanisms and effects». *Physics* 2, p. 20, 2009. DOI : 10.1103/Physics.2.20. (Cf. p. 64).
- [134] Y. WANG, J. HU, Y. LIN et C.-W. NAN. «Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures». *NPG Asia Materials* 2, p. 61–68, 2010. DOI : 10.1038/asiamat.2010.32. (Cf. p. 64).
- [135] K. WANG, J.-M. LIU et Z. REN. «Multiferroicity : the coupling between magnetic and polarization orders». *Advances in Physics* 58, p. 321–448, 2009. DOI : 10.1080/00018730902920554. (Cf. p. 64).
- [136] P. CURIE. «Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique». *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 3, p. 393–415, 1894. DOI : 10.1051/jphysap:018940030039300. (Cf. p. 64).
- [137] G. T. RADO. «Mechanism of the Magnetoelectric Effect in an Antiferromagnet». *Physical Review Letters* 6, p. 609–610, 1961. DOI : 10.1103/PhysRevLett.6.609. (Cf. p. 64).
- [138] V. J. FOLEN, G. T. RADO et E. W. STALDER. «Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃». *Physical Review Letters* 6, p. 607–608, 1961. DOI : 10.1103/PhysRevLett.6.607. (Cf. p. 64).
- [139] G. T. RADO et V. J. FOLEN. «Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains». *Physical Review Letters* 7, p. 310–311, 1961. DOI : 10.1103/PhysRevLett.7.310. (Cf. p. 64).
- [140] J. ZHAI, Z. XING, S. DONG, J. LI et D. VIEHLAND. «Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature». *Applied Physics Letters* 88, p. 062510, 2006. DOI : 10.1063/1.2172706. (Cf. p. 64).
- [141] S. DONG, J.-F. LI et D. VIEHLAND. «Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate». *Applied Physics Letters* 85, p. 2307, 2004. DOI : 10.1063/1.1791732. (Cf. p. 64).
- [142] S. DONG, J.-F. LI et D. VIEHLAND. «Circumferentially magnetized and circumferentially polarized magnetostrictive/piezoelectric laminated rings». *Journal of Applied Physics* 96, p. 3382–3387, 2004. DOI : 10.1063/1.1781764. (Cf. p. 64).
- [143] S. DONG, J. G. BAI, J. ZHAI, J.-F. LI, G.-Q. LU, D. VIEHLAND, S. ZHANG et T. R. SHROUT. «Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite—a highly sensitive electric current and/or vortex magnetic field sensor». *Applied Physics Letters* 86, p. 182506, 2005. DOI : 10.1063/1.1923184. (Cf. p. 64).
-

- [144] S. DONG, J. F. LI, D. VIEHLAND, J. CHENG et L. E. CROSS. «A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite». *Applied Physics Letters* 85, p. 3534, 2004. DOI : 10.1063/1.1786631. (Cf. p. 64).
- [145] S. DONG, J. F. LI et D. VIEHLAND. «Voltage gain effect in a ring-type magnetoelectric laminate». *Applied Physics Letters* 84, p. 4188, 2004. DOI : 10.1063/1.1756676. (Cf. p. 64).
- [146] C.-W. NAN, M. I. BICHURIN, S. DONG, D. VIEHLAND et G. SRINIVASAN. «Multiferroic magnetoelectric composites : Historical perspective, status, and future directions». *Journal of Applied Physics* 103, p. 031101–031101, 2008. DOI : 10.1063/1.2836410. (Cf. p. 64).
- [147] M. I. BICHURIN, I. A. KORNEV, V. M. PETROV, A. S. TATARENKO, Y. V. KILIBA et G. SRINIVASAN. «Theory of magnetoelectric effects at microwave frequencies in a piezoelectric/magnetostrictive multilayer composite». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 64, p. 094409, 2001. DOI : 10.1103/PhysRevB.64.094409. (Cf. p. 64).
- [148] M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY. «Multiferroics : towards a magnetoelectric memory.» *Nature Materials* 7, p. 425–6, 2008. DOI : 10.1038/nmat2189. (Cf. p. 65).
- [149] A. R. WEST. *Solid state chemistry and its applications, Second edition*. 2014. P. 556. (Cf. p. 65, 66).
- [150] P. ROYEN et K. SWARS. «Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd». *Angewandte Chemie* 69, p. 779–779, 1957. DOI : 10.1002/ange.19570692407. (Cf. p. 65).
- [151] Y. YANG, I. C. INFANTE, B. DKHIL et L. BELLAICHE. «Strain effects on multiferroic BiFeO₃ films». *Comptes Rendus Physique* 16, p. 193–203, 2015. DOI : 10.1016/j.crhy.2015.01.010. (Cf. p. 65).
- [152] A. M. KADOMTSEVA, Y. F. POPOV, A. P. PYATAKOV, G. P. VOROB'EV, A. K. ZVEZDIN et D. VIEHLAND. «Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics : enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail'». *Phase Transitions* 79, p. 1019–1042, 2006. DOI : 10.1080/01411590601067235. (Cf. p. 65, 66, 68).
- [153] C. EDERER et N. A. SPALDIN. «Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite». *Physical Review B* 71, p. 60401, 2005. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.060401. (Cf. p. 65, 66, 131).
- [154] J. B. NEATON, C. EDERER, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN et K. M. RABE. «First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFe O₃». *Physical Review B* 71, p. 14113, 2005. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.014113. (Cf. p. 67).

-
- [155] J. R. TEAGUE, R. GERSON et W. J. JAMES. «Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃». *Solid State Communications* 8, p. 1073–1074, 1970. DOI : 10.1016/0038-1098(70)90262-0. (Cf. p. 67).
- [156] K. UEDA, H. TABATA et T. KAWAI. «Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in BiFeO₃-BaTiO₃ thin films at room temperature». *Applied Physics Letters* 75, p. 555, 1999. DOI : 10.1063/1.124420. (Cf. p. 67).
- [157] V. R. PALKAR, J. JOHN et R. PINTO. «Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films». *Applied Physics Letters* 80, p. 1628, 2002. DOI : 10.1063/1.1458695. (Cf. p. 67).
- [158] J. WANG, J. B. NEATON, H. ZHENG et al. «Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures». *Science* 299, p. 1719–1722, 2003. DOI : 10.1126/science.1080615. (Cf. p. 67, 68).
- [159] K. Y. YUN, M. NODA et M. OKUYAMA. «Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition». *Applied Physics Letters* 83, p. 3981, 2003. DOI : 10.1063/1.1626267. (Cf. p. 67).
- [160] Y. P. WANG, L. ZHOU, M. F. ZHANG, X. Y. CHEN, J.-M. LIU et Z. G. LIU. «Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering». *Applied Physics Letters* 84, p. 1731, 2004. DOI : 10.1063/1.1667612. (Cf. p. 67).
- [161] K. Y. YUN, D. RİCINSCHI, T. KANASHIMA, M. NODA et M. OKUYAMA. «Giant Ferroelectric Polarization Beyond 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO₃ Thin Film». *Japanese Journal of Applied Physics* 43, p. L647–L648, 2004. DOI : 10.1143/JJAP.43.L647. (Cf. p. 67, 68).
- [162] Y. N. VENEVTSEV, G. S. ZHDANOV, S. P. SOLOV'EV, E. V. BEZUS, V. V. S. A. IVANOVA, A. G. KAPYSHEV et al. «Crystal chemical studies of substances with perovskite type structure and special dielectric properties». *Kristallografiya* 5, p. 620, 1960. (Cf. p. 67).
- [163] D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET et M. VIRET. «Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields». *Applied Physics Letters* 91, p. 2907, 2007. DOI : 10.1063/1.2753390. (Cf. p. 67).
- [164] S. V. KISELEV, R. P. OZEROV et G. S. ZHADANOV. «Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO₃ by Neutron Diffraction». *Soviet Physics Doklady* 7, p. 742, 1963. (Cf. p. 68).
- [165] V. G. Bhide et M. S. MULTANI. «Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO₃». *Solid State Communications* 3, p. 271–274, 1965. DOI : 10.1016/0038-1098(65)90031-1. (Cf. p. 68).
-

- [166] D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET, M. VIRET, P. BONVILLE, J. F. MARUCCO et S. FUSIL. «Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals». *Physical Review B* 76, p. 24116, 2007. DOI : 10.1103/PhysRevB.76.024116. (Cf. p. 68).
- [167] F. BAI, J. WANG, M. WUTTIG, J. LI, N. WANG, A. P. PYATAKOV, A. K. ZVEZDIN, L. E. CROSS et D. VIEHLAND. «Destruction of spin cycloid in (111)c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint : Enhanced polarization and release of latent magnetization». *Applied Physics Letters* 86, p. 032511, 2005. DOI : 10.1063/1.1851612. (Cf. p. 68, 69).
- [168] I. SOSNOWSKA, T. P. NEUMAIER et E. STEICHELE. «Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite». *Journal of Physics C : Solid State Physics* 15, p. 4835–4846, 1982. DOI : 10.1088/0022-3719/15/23/020. (Cf. p. 68).
- [169] D. SANDO, A. AGBELELE, D. RAHMEDOV et al. «Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain.» *Nature materials* 12, p. 641–6, 2013. DOI : 10.1038/nmat3629. (Cf. p. 69).
- [170] X. KE, P. P. ZHANG, S. H. BAEK, J. ZARESTKY, W. TIAN et C. B. EOM. «Magnetic structure of epitaxial multiferroic BiFeO₃ films with engineered ferroelectric domains». *Physical Review B* 82, p. 134448, 2010. DOI : 10.1103/PhysRevB.82.134448. (Cf. p. 69).
- [171] P. JALKANEN, V. TUBOLTSEV, B. MARCHAND et al. «Magnetic Properties of Polycrystalline Bismuth Ferrite Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition.» *The journal of physical chemistry letters* 5, p. 4319–23, 2014. DOI : 10.1021/jz502285f. (Cf. p. 69).
- [172] F. HUANG, Z. WANG, X. LU et al. «Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure.» *Scientific reports* 3, p. 2907, 2013. DOI : 10.1038/srep02907. (Cf. p. 69).
- [173] K. OUNADJELA, H. LEFAKIS, V. S. SPERIOSU, C. HWANG et P. S. ALEXOPOULOS. «THICKNESS DEPENDENCE OF MAGNETIZATION AND MAGNETOSTRICTION OF NiFe AND NiFeRh FILMS». *Le Journal de Physique Colloques* 49, p. C8–1709–C8–1710, 1988. DOI : 10.1051/jphyscol:1988776. (Cf. p. 69, 70).
- [174] K. SESHAN. *Handbook of Thin Film Deposition, 3rd edition*. Sous la dir. de W. ANDREW. 2012. (Cf. p. 71).
- [175] G. RENOU. «Dépôt de films nanométriques en pulvérisation cathodique radio-fréquence». *Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : synthèse et élaboration*, nm610, 2016. (Cf. p. 71, 72).

- [176] J. ARKIN. *Heavy Mineral Sand Analysis for Industrial Process Control*. Webpage. Oct. 2012. URL : <http://www.usedscreeners.com/news/heavymineralsandanalysisforindustrialprocesscontrol> (cf. p. 77).
- [177] R. E. DINNEBIER et S. J. L. BILLINGE. *Powder Diffraction*. Sous la dir. de R. E. DINNEBIER et S. J. L. BILLINGE. 2008. DOI : 10.1039/9781847558237. (Cf. p. 77).
- [178] E. MEYER. «Atomic force microscopy». *Progress in Surface Science* 41, p. 3–49, 1992. DOI : 10.1016/0079-6816(92)90009-7. (Cf. p. 78).
- [179] X. XIE, H. CHUNG, C. SOW et A. WEE. «Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography». *Materials Science and Engineering : R : Reports* 54, p. 1–48, 2006. DOI : 10.1016/j.mser.2006.10.001. (Cf. p. 78).
- [180] G. BINNIG, C. F. QUATE et C. GERBER. «Atomic Force Microscope». *Physical Review Letters* 56, p. 930–933, 1986. DOI : 10.1103/PhysRevLett.56.930. (Cf. p. 78).
- [181] J.-C. RIVOAL et C. FRÉTIGNY. «Microscopie à force atomique (AFM)». *Techniques de l'ingénieur Mesures tridimensionnelles et états de surface*, 2016. (Cf. p. 78).
- [182] S. FONER. «Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer». *Review of Scientific Instruments* 30, p. 548, 1959. DOI : 10.1063/1.1716679. (Cf. p. 79).
- [183] S. R. HOON. «An inexpensive, sensitive vibrating sample magnetometer». *European Journal of Physics* 4, p. 61–67, 1983. DOI : 10.1088/0143-0807/4/2/001. (Cf. p. 79).
- [184] S. R. HOON et S. N. M. WILLCOCK. «The design and operation of an automated double-crank vibrating sample magnetometer». *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 21, p. 772–785, 1988. DOI : 10.1088/0022-3735/21/8/008. (Cf. p. 79).
- [185] A. NIAZI, P. PODDAR et A. K. RASTOGI. «A precision, low-cost vibrating sample magnetometer». *Current Science* 79, p. 99, 2000. (Cf. p. 79).
- [186] C. LE GRAËT. «Nano-structures ferromagnétique/anti-ferromagnétique pour applications en hyperfréquence». Thèse de doct. 2011. (Cf. p. 80).
- [187] E. O. SAMWEL, T. BOLHUIS et J. C. LODDER. «An alternative approach to vector vibrating sample magnetometer detection coil setup». *Review of Scientific Instruments* 69, p. 3204–3209, 1998. DOI : 10.1063/1.1149020. (Cf. p. 80).
- [188] J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. *The SQUID Handbook*. Sous la dir. de J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. T. 1. 2004. DOI : 10.1002/3527603646. (Cf. p. 85).
- [189] J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. *The SQUID Handbook*. Sous la dir. de J. CLARKE et A. I. BRAGINSKI. T. 2. 2006. P. 653. DOI : 10.1002/9783527609956. (Cf. p. 85, 89, 90).

- [190] B. D. JOSEPHSON. «The discovery of tunnelling supercurrents». *Review of Modern Physics* 46, p. 251–254, 1974. DOI : 10.1103/RevModPhys.46.251. (Cf. p. 85).
- [191] B. D. JOSEPHSON. «Possible new effects in superconductive tunnelling». *Physics Letters* 1, p. 251–253, 1962. DOI : 10.1016/0031-9163(62)91369-0. (Cf. p. 85).
- [192] L.-P. LÉVY. *Magnétisme et supraconductivité*. EDP Sciences, 1997. (Cf. p. 86).
- [193] B. MUCHONO. «Spin-density-wave effects and quantum critical behaviour of the $(\text{Cr}_{98.4}\text{Al}_{1.6})_{100-x}\text{Mo}_x$, $(\text{Cr}_{100-y}\text{Al}_y)_{95}\text{Mo}_5$ and $(\text{Cr}_{100-z}\text{Al}_z)_{99}\text{V}_1$ alloy systems». Thèse de doct. 2015. (Cf. p. 86, 87).
- [194] M. SAWICKI, W. STEFANOWICZ et A. NEY. «Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism». *Semiconductor Science and Technology* 26, p. 064006, 2011. DOI : 10.1088/0268-1242/26/6/064006. (Cf. p. 88).
- [195] QUANTUM DESIGN. *Magnetic Property Measurement System – MPMS®-XL*. Août 2011 (cf. p. 89, 90).
- [196] J. L. DORMANN, D. FIORANI et E. TRONC. «Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems». *Advances in Chemical Physics* 98, p. 283–494, 1997. DOI : 10.1002/9780470141571.ch4. (Cf. p. 93).
- [197] J. L. DORMANN et D. FIORANI. *Magnetic Properties of Fine Particles*. Elsevier, 1992. (Cf. p. 93).
- [198] O. PETRACIC. «Superparamagnetic nanoparticle ensembles». *Superlattices and Microstructures* 47, p. 569–578, 2010. DOI : 10.1016/j.spmi.2010.01.009. (Cf. p. 93, 104).
- [199] I. OBAIDAT, B. ISSA et Y. HAIK. «Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia». *Nanomaterials* 5, p. 63–89, 2015. DOI : 10.3390/nano5010063. (Cf. p. 94).
- [200] D. WELLER et A. MOSER. «Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording». *IEEE Transactions on Magnetics* 35, p. 4423–4439, 1999. DOI : 10.1109/20.809134. (Cf. p. 94, 119).
- [201] H.-D. DENG, J. LIU, W.-R. ZHAO, W. ZHANG, X.-S. LIN, T. SUN, Q.-F. DAI, L.-J. WU, S. LAN et A. V. GOPAL. «Enhancement of switching speed by laser-induced clustering of nanoparticles in magnetic fluids». *Applied Physics Letters* 92, p. 233103, 2008. DOI : 10.1063/1.2942388. (Cf. p. 94).
- [202] R. HERGT, S. DUTZ, R. MÜLLER et M. ZEISBERGER. «Magnetic particle hyperthermia : nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy». *Journal of Physics : Condensed Matter* 18, S2919–S2934, 2006. DOI : 10.1088/0953-8984/18/38/S26. (Cf. p. 94).

-
- [203] R. ROSENSWEIG. «Heating magnetic fluid with alternating magnetic field». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252, p. 370–374, 2002. DOI : 10.1016/S0304-8853(02)00706-0. (Cf. p. 94).
- [204] H. ZHOU et H. N. BERTRAM. «Effect of grain size distribution on recording performance in longitudinal thin film media». *IEEE Transactions on Magnetics* 36, p. 61–66, 2000. DOI : 10.1109/20.824426. (Cf. p. 94).
- [205] R. F. L. EVANS, R. YANES, O. MRYASOV, R. W. CHANTRELL et O. CHUBYKALO-FESENKO. «On beating the superparamagnetic limit with exchange bias». *EPL (Europhysics Letters)* 88, p. 57004, 2009. DOI : 10.1209/0295-5075/88/57004. (Cf. p. 94, 112).
- [206] R. HERGT, S. DUTZ et M. RÖDER. «Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia». *Journal of Physics : Condensed Matter* 20, p. 385214, 2008. DOI : 10.1088/0953-8984/20/38/385214. (Cf. p. 94).
- [207] B. MEHDAOUI, A. MEFFRE, J. CARREY, S. LACHAIZE, L.-M. LACROIX, M. GOUGEON, B. CHAUDRET et M. RESPAUD. «Optimal Size of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia : A Combined Theoretical and Experimental Study». *Advanced Functional Materials* 21, p. 4573–4581, 2011. DOI : 10.1002/adfm.201101243. (Cf. p. 94).
- [208] J.-H. LEE, J.-T. JANG, J.-S. CHOI, S. H. MOON, S.-H. NOH, J.-W. KIM, J.-G. KIM, I.-S. KIM, K. I. PARK et J. CHEON. «Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction». *Nature nanotechnology* 6, p. 418–22, 2011. DOI : 10.1038/nnano.2011.95. (Cf. p. 95).
- [209] A. MOSER, K. TAKANO, D. T. MARGULIES, M. ALBRECHT, Y. SONOBE, Y. IKEDA, S. SUN et E. E. FULLERTON. «TOPICAL REVIEW: Magnetic recording : advancing into the future». *Journal of Physics D : Applied Physics* 35, R157–R167, 2002. DOI : 10.1088/0022-3727/35/19/201. (Cf. p. 95).
- [210] J. NOGUÉS, V. SKUMRYEV, J. SORT, S. STOYANOV et D. GIVORD. «Shell-Driven Magnetic Stability in Core-Shell Nanoparticles». *Physical Review Letters* 97, p. 157203, 2006. DOI : 10.1103/PhysRevLett.97.157203. (Cf. p. 95).
- [211] V. SKUMRYEV, S. STOYANOV, Y. ZHANG, G. HADJIPANAYIS, D. GIVORD et J. NOGUÉS. «Beating the superparamagnetic limit with exchange bias». *Nature* 423, p. 850–853, 2003. DOI : 10.1038/nature01687. (Cf. p. 95, 97, 106, 112).
- [212] Ò. IGLESIAS, X. BATLLE et A. LABARTA. «Modelling exchange bias in core/shell nanoparticles». *Journal of Physics : Condensed Matter* 19, p. 406232, 2007. DOI : 10.1088/0953-8984/19/40/406232. (Cf. p. 95, 97).
-

- [213] T. JONSSON, J. MATTSSON, P. NORDBLAD et P. SVEDLINDH. «Energy barrier distribution of a noninteracting nano-sized magnetic particle system». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 168, p. 269–277, 1997. DOI : 10.1016/S0304-8853(96)00710-X. (Cf. p. 97, 106).
- [214] B. CRAIG, R. LAMBERTON, A. JOHNSTON, U. NOWAK, R. W. CHANTRELL et K. O'GRADY. «A model of the temperature dependence of exchange bias in coupled ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers». *Journal of Applied Physics* 103, p. 07C102, 2008. DOI : 10.1063/1.2830638. (Cf. p. 97).
- [215] J. SORT, V. LANGLAIS, S. DOPPIU, B. DIENY, S. SURIÑACH, J. S. MUÑOZ, M. D. BARÓ, C. LAURENT et J. NOGUÉS. «Exchange bias effects in Fe nanoparticles embedded in an antiferromagnetic Cr₂O₃ matrix». *Nanotechnology* 15, S211–S214, 2004. DOI : 10.1088/0957-4484/15/4/017. (Cf. p. 97, 106, 113).
- [216] G. F. GOYA, S. GÓMEZ et S. SHIBLI. «Magnetic Dynamics of Iron-Oxide Nanoparticles in Frozen Ferrofluids and Ferronematics». *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 22, p. 33–38, 2004. DOI : 10.4028/www.scientific.net/JNM.22.33. (Cf. p. 97).
- [217] L. NÉEL. «Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques au grains fin avec applications aux terres cuites». *Annales de Geophysique* 5, p. 99–136, 1949. (Cf. p. 99).
- [218] C. P. BEAN et J. D. LIVINGSTON. «Superparamagnetism». *Journal of Applied Physics* 30, S120, 1959. DOI : 10.1063/1.2185850. (Cf. p. 99).
- [219] W. C. NUNES, W. S. D. FOLLY, J. P. SINNECKER et M. A. NOVAK. «Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems». *Physical Review B* 70, p. 014419, 2004. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.014419. (Cf. p. 99, 104).
- [220] H. PFEIFFER. «Relaxation Behaviour of Magnetic Particle Assemblies due to Thermal Fluctuations». *physica status solidi (a)* 120, p. 233–245, 1990. DOI : 10.1002/pssa.2211200121. (Cf. p. 100).
- [221] H. PFEIFFER. «Influence of Thermal Fluctuations on the Magnetic Properties of Particle Assemblies». *physica status solidi (a)* 122, p. 377–389, 1990. DOI : 10.1002/pssa.2211220137. (Cf. p. 100).
- [222] Ò. IGLESIAS et A. LABARTA. «Magnetic field scaling of relaxation curves in small particle systems». *Journal of Applied Physics* 91, p. 4409, 2002. DOI : 10.1063/1.1454204. (Cf. p. 100).
- [223] C. XU, Z. Y. LI et P. M. HUI. «Monte Carlo studies of hysteresis curves in magnetic composites with fine magnetic particles». *Journal of Applied Physics* 89, p. 3403, 2001. DOI : 10.1063/1.1348326. (Cf. p. 100).

-
- [224] H. F. DU et A. DU. «The hysteresis curves of nanoparticles obtained by Monte Carlo method based on the Stoner-Wohlfarth model». *Journal of Applied Physics* 99, p. 104306, 2006. DOI : 10.1063/1.2193068. (Cf. p. 100).
- [225] E. JIMÉNEZ, J. CAMARERO, P. PERNA et al. «Role of anisotropy configuration in exchange-biased systems». *Journal of Applied Physics* 109, p. 07D730, 2011. DOI : 10.1063/1.3562507. (Cf. p. 102, 137).
- [226] W. ZHANG, D. N. WEISS et K. M. KRISHNAN. «Competing anisotropies and temperature dependence of exchange bias in Co/IrMn metallic wire arrays fabricated by nanoimprint lithography». *Journal of Applied Physics* 107, p. 09D724, 2010. DOI : 10.1063/1.3367959. (Cf. p. 102).
- [227] D. T. DEKADJEVI, T. JAOUEN, D. SPENATO, S. P. POGOSSIAN et J. BEN YOUSSEF. «Experimental evidences and driving mechanisms for anisotropic misalignments in exchange coupled systems». *The European Physical Journal B* 80, p. 121–125, 2011. DOI : 10.1140/epjb/e2011-10617-1. (Cf. p. 102, 132, 136).
- [228] S. TIWARI et K. RAJEEV. «Effect of distributed particle magnetic moments on the magnetization of NiO nanoparticles». *Solid State Communications* 152, p. 1080–1083, 2012. DOI : 10.1016/j.ssc.2012.03.003. (Cf. p. 106).
- [229] L. KHANNA et N. VERMA. «Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 336, p. 1–7, 2013. DOI : 10.1016/j.jmmm.2013.02.016. (Cf. p. 106).
- [230] K. PISANE, E. DESPEAUX et M. SEEHRA. «Magnetic relaxation and correlating effective magnetic moment with particle size distribution in maghemite nanoparticles». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 384, p. 148–154, 2015. DOI : 10.1016/j.jmmm.2015.02.038. (Cf. p. 106).
- [231] K. NISHIOKA, C. HOU, H. FUJIWARA et R. D. METZGER. «Grain size effect on ferro-antiferromagnetic coupling of NiFe/FeMn systems». *Journal of Applied Physics* 80, p. 4528, 1996. DOI : 10.1063/1.363433. (Cf. p. 106).
- [232] C. BINEK, A. HOCHSTRAT et W. KLEEMANN. «Exchange bias in a generalized Meiklejohn-Bean approach». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 234, p. 353–358, 2001. DOI : 10.1016/S0304-8853(01)00390-0. (Cf. p. 108).
- [233] R. ZYSLER, H. ROMERO, C. RAMOS, E. BIASI et D. FIORANI. «Evidence of large surface effects in Co–Ni–B amorphous nanoparticles». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 266, p. 233–242, 2003. DOI : 10.1016/S0304-8853(03)00486-4. (Cf. p. 112).
-

- [234] B. N. PIANCIOLA, E. LIMA, H. E. TROIANI, L. C. NAGAMINE, R. COHEN et R. D. ZYSLER. «Size and surface effects in the magnetic order of CoFe_2O_4 nanoparticles». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 377, p. 44–51, 2015. DOI : 10.1016/j.jmmm.2014.10.054. (Cf. p. 112).
- [235] E. DE BIASI, C. RAMOS, R. ZYSLER et D. FIORANI. «Metropolis algorithm for simulating hysteresis in ferromagnetic nanoparticles». *Physica B : Condensed Matter* 372, p. 345–349, 2006. DOI : 10.1016/j.physb.2005.10.082. (Cf. p. 112).
- [236] D. SPENATO, S. P. POGOSSIAN et H. LE GALL. «Asymmetric magnetization reversal in exchange-biased polycrystalline F/AF bilayers». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 262, p. 294–301, 2003. DOI : 10.1016/S0304-8853(02)01524-X. (Cf. p. 112).
- [237] H. KATAYAMA, M. HAMAMOTO, J. SATO, Y. MURAKAMI et K. KOJIMA. «New developments in laser-assisted magnetic recording». *IEEE Transactions on Magnetics* 36, p. 195–199, 2000. DOI : 10.1109/20.824448. (Cf. p. 119).
- [238] S. ZHANG, P. M. LEVY et A. FERT. «Mechanisms of Spin-Polarized Current-Driven Magnetization Switching». *Physical Review Letters* 88, p. 236601, 2002. DOI : 10.1103/PhysRevLett.88.236601. (Cf. p. 119).
- [239] L. W. MARTIN, Y.-H. CHU, M. B. HOLCOMB, M. HUIJBEN, P. YU, S.-J. HAN, D. LEE, S. X. WANG et R. RAMESH. «Nanoscale Control of Exchange Bias with BiFeO_3 Thin Films». *Nano Letters* 8, p. 2050–2055, 2008. DOI : 10.1021/nl801391m. (Cf. p. 119, 120, 128).
- [240] X. XUE, X. YUAN, W. RUI, Q. XU, B. YOU, W. ZHANG, S. ZHOU et J. DU. «Temperature dependent exchange bias effect in polycrystalline BiFeO_3/FM (FM = NiFe , Co) bilayers». *The European Physical Journal B* 86, p. 121, 2013. DOI : 10.1140/epjb/e2013-31003-y. (Cf. p. 119, 120, 128, 146, 147).
- [241] S. SOEYA, T. IMAGAWA, K. MITSUOKA et S. NARISHIGE. «Distribution of blocking temperature in bilayered $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{NiO}$ films». *Journal of Applied Physics* 76, p. 5356, 1994. DOI : 10.1063/1.358488. (Cf. p. 120, 121).
- [242] T. HAUGUEL, S. P. POGOSSIAN, D. T. DEKADJEVI, D. SPENATO, J.-P. JAY, M. V. INDENBOM et J. B. YOUSSEF. «Experimental evidence for exchange bias in polycrystalline $\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ thin films». *Journal of Applied Physics* 110, p. 073906, 2011. DOI : 10.1063/1.3636098. (Cf. p. 120, 137).
- [243] J. BEN YOUSSEF, J. RICHY, N. BEAULIEU, T. HAUGUEL, D. T. DEKADJEVI, J.-P. JAY, D. SPENATO et S. P. POGOSSIAN. «FMR studies of exchange-coupled multiferroic polycrystalline $\text{Pt}/\text{BiFeO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Pt}$ heterostructures». *Journal of Physics D : Applied Physics* 49, p. 375001, 2016. DOI : 10.1088/0022-3727/49/37/375001. (Cf. p. 120, 162).

-
- [244] K. O'GRADY, L. FERNANDEZ-OUTON et G. VALLEJO-FERNANDEZ. «A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, p. 883–899, 2010. DOI : 10.1016/j.jmmm.2009.12.011. (Cf. p. 121, 122).
- [245] V. BALTZ, B. RODMACQ, A. ZAREFY, L. LECHEVALLIER et B. DIENY. «Bimodal distribution of blocking temperature in exchange-biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers». *Physical Review B* 81, p. 52404, 2010. DOI : 10.1103/PhysRevB.81.052404. (Cf. p. 122).
- [246] C. K. SAFEER, M. CHAMFRAULT, J. ALLIBE et al. «Anisotropic bimodal distribution of blocking temperature with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films». *Applied Physics Letters* 100, p. 2402, 2012. DOI : 10.1063/1.3684812. (Cf. p. 122, 128–130).
- [247] J. VENTURA, J. P. ARAUJO, J. B. SOUSA, A. VELOSO et P. P. FREITAS. «Distribution of blocking temperatures in nano-oxide layers of specular spin valves». *Journal of Applied Physics* 101, p. 113901–113901, 2007. DOI : 10.1063/1.2736290. (Cf. p. 122).
- [248] E. A. OWEN et E. L. YATES. «XLI. Precision measurements of crystal parameters». *Philosophical Magazine Series* 7 15, p. 472–488, 1933. DOI : 10.1080/14786443309462199. (Cf. p. 124–126).
- [249] Z. AHMED et J. C. BEVAN. «Awaruite, Iridian Awaruite, and a New Ru-Os-Ir-Ni-Fe Alloy from the Sakhakot-Qila Complex, Malakand Agency, Pakistan». *Mineralogical Magazine* 44, p. 225–230, 1981. DOI : 10.1180/minmag.1981.044.334.17. (Cf. p. 124–126).
- [250] S. T. ZHANG, M. H. LU, D. WU, Y. F. CHEN et N. B. MING. «Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure». *Applied Physics Letters* 87, p. 2907, 2005. DOI : 10.1063/1.2147719. (Cf. p. 124–126).
- [251] S. S. RAO, J. T. PRATER, F. WU, C. T. SHELTON, J.-P. MARIA et J. NARAYAN. «Interface Magnetism in Epitaxial BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures Integrated on Si(100)». *Nano Letters* 13, p. 5814–5821, 2013. DOI : 10.1021/nl4023435. (Cf. p. 128).
- [252] C. EDERER et C. J. FENNIE. «Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii-Moriya interaction : FeTiO₃ versus BiFeO₃». *Journal of Physics : Condensed Matter* 20, p. 434219, 2008. DOI : 10.1088/0953-8984/20/43/434219. (Cf. p. 131).
-

- [253] H. NAGANUMA, A. KOVACS, A. HIRATA, Y. HIROTSU et S. OKAMURA. «Structural Analysis of Polycrystalline BiFeO₃ Films by Transmission Electron Microscopy». *MATERIALS TRANSACTIONS* 48, p. 2370–2373, 2007. DOI : 10.2320/matertrans.MAW200782. (Cf. p. 131).
- [254] I. O. TROYANCHUK, M. V. BUSHINSKY, A. N. CHOBOT, O. S. MANTYTSKAYA et N. V. TERESHKO. «Weak ferromagnetism in BiFeO₃-based multiferroics». *JETP Letters* 89, p. 180–184, 2009. DOI : 10.1134/S0021364009040043. (Cf. p. 131).
- [255] M. RAMAZANOGLU, M. LAVER, W. RATCLIFF, S. M. WATSON, W. C. CHEN, A. JACKSON, K. KOTHAPALLI, S. LEE, S.-W. CHEONG et V. KIRYUKHIN. «Local weak ferromagnetism in single-crystalline ferroelectric BiFeO₃.» *Physical review letters* 107, p. 207206, 2011. DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.207206. (Cf. p. 131).
- [256] B. MARCHAND, P. JALKANEN, V. TUBOLTSEV et al. «Electric and Magnetic Properties of ALD-Grown BiFeO₃Films». *The Journal of Physical Chemistry C* 120, p. 7313–7322, 2016. DOI : 10.1021/acs.jpcc.5b11583. (Cf. p. 131).
- [257] J. C. SLONCZEWSKI. «Fluctuation mechanism for biquadratic exchange coupling in magnetic multilayers». *Physical Review Letters* 67, p. 3172–3175, 1991. DOI : 10.1103/PhysRevLett.67.3172. (Cf. p. 131).
- [258] M. DUMM, M. ZÖFL, R. MOOSBÜHLER, M. BROCKMANN, T. SCHMIDT et G. BAYREUTHER. «Magnetism of ultrathin FeCo (001) films on GaAs(001)». *Journal of Applied Physics* 87, p. 5457, 2000. DOI : 10.1063/1.373371. (Cf. p. 132, 136).
- [259] R. P. MICHEL, A. CHAIKEN, C. T. WANG et L. E. JOHNSON. «Exchange anisotropy in epitaxial and polycrystalline NiO/NiFe bilayers». *Physical Review B* 58, p. 8566–8573, 1998. DOI : 10.1103/PhysRevB.58.8566. (Cf. p. 132, 136).
- [260] J. MCCORD et R. SCHÄFER. «Domain wall asymmetries in Ni₈₁Fe₁₉/NiO : proof of variable anisotropies in exchange bias systems». *New Journal of Physics* 11, p. 083016, 2009. DOI : 10.1088/1367-2630/11/8/083016. (Cf. p. 132, 136).
- [261] J. MCCORD, C. HAMANN, R. SCHÄFER, L. SCHULTZ et R. MATTHEIS. «Nonlinear exchange coupling and magnetic domain asymmetry in ferromagnetic/IrMn thin films». *Physical Review B* 78, p. 094419, 2008. DOI : 10.1103/PhysRevB.78.094419. (Cf. p. 132).
- [262] D. SPENATO, V. CASTEL, S. P. POGOSSIAN, D. T. DEKADJEVI et J. BEN YOUSSEF. «Asymmetric magnetization reversal behavior in exchange-biased Ni-Fe/MnPt bilayers in two different anisotropy regimes : Close and far from critical thickness». *Applied Physics Letters* 91, p. 062515, 2007. DOI : 10.1063/1.2768896. (Cf. p. 137).

- [263] J.-g. HU, G.-j. JIN et Y.-q. MA. «Thickness and angular dependencies of exchange bias in ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers». *Journal of Applied Physics* 92, p. 1009, 2002. DOI : 10.1063/1.1486020. (Cf. p. 137).
- [264] E. JIMÉNEZ, J. CAMARERO, J. SORT, J. NOGUÉS, A. HOFFMANN, F. J. TERAN, P. PERNA, J. M. GARCÍA-MARTÍN, B. DIENY et R. MIRANDA. «Highly asymmetric magnetic behavior in exchange biased systems induced by noncollinear field cooling». *Applied Physics Letters* 95, p. 122508, 2009. DOI : 10.1063/1.3236768. (Cf. p. 137).
- [265] L. NÉEL. «Le traînage magnétique». *Journal de Physique et le Radium* 12, p. 339–351, 1951. DOI : 10.1051/jphysrad:01951001203033900. (Cf. p. 143).
- [266] D. PACCARD, C. SCHLENKER, O. MASSENET, R. MONTMORY et A. YELON. «A New Property of Ferromagnetic-Antiferromagnetic Coupling». *physica status solidi (b)* 16, p. 301–311, 1970. DOI : 10.1002/pssb.19660160131. (Cf. p. 144, 146).
- [267] M. FECIORU-MORARIU, J. WRONA, C. PAPUSOI et G. GÜNTHERODT. «Training and temperature effects of epitaxial and polycrystalline Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ exchange biased bilayers». *Physical Review B* 77, p. 054441, 2008. DOI : 10.1103/PhysRevB.77.054441. (Cf. p. 144).
- [268] S. MANZOOR, M. VOPSAROIU, G. VALLEJO-FERNANDEZ et K. O'GRADY. «Grain-size effects in exchange-biased FeMn /NiFe bilayers». *Journal of Applied Physics* 97, 10K118–10K118, 2005. DOI : 10.1063/1.1858783. (Cf. p. 144).
- [269] K. ZHANG, T. ZHAO et H. FUJIWARA. «Training effect in ferro (F)/antiferromagnetic (AF) exchange coupled systems : Dependence on AF thickness». *Journal of Applied Physics* 91, p. 6902–6904, 2002. DOI : 10.1063/1.1447869. (Cf. p. 145).
- [270] T. R. GAO, Z. SHI, S. M. ZHOU, R. CHANTRELL, P. ASSELIN, X. J. BAI, J. DU et Z. Z. ZHANG. «Exchange bias, training effect, hysteretic behavior of angular dependence, and rotational hysteresis loss in NiFe/FeMn bilayer : Effect of antiferromagnet layer thickness». *Journal of Applied Physics* 105, p. 3913, 2009. DOI : 10.1063/1.3087450. (Cf. p. 145).
- [271] A. PAUL, C. M. SCHNEIDER et J. STAHN. «Reversal mechanism and suppression of training in an exchange-coupled system». *Physical Review B* 76, p. 184424, 2007. DOI : 10.1103/PhysRevB.76.184424. (Cf. p. 145).
- [272] Y. SU et J. HU. «Exchange bias training effect under different energy dissipation pattern». *Journal of Applied Physics* 112, p. 043906–043906, 2012. DOI : 10.1063/1.4748266. (Cf. p. 146).

- [273] Y. ZHANG, W. RUI, Z. SHI, S. ZHOU, M. YANG, B. YOU et J. DU. «A Simple Model to Describe Different Types of Exchange Bias Training Effect». *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29, p. 531–536, 2015. DOI : 10.1007/s10948-015-3333-x. (Cf. p. 146).
- [274] C. BINEK. «Training of the exchange-bias effect : A simple analytic approach». *Physical Review B* 70, p. 014421, 2004. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.014421. (Cf. p. 147).
- [275] J. RICHY, T. HAUGUEL, J.-P. JAY et al. «Temperature dependence of exchange biased multiferroic BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ polycrystalline bilayer». *arXiv* 1608.00736, 2016. (Cf. p. 161).
- [276] J. RICHY, J.-P. JAY, S. P. POGOSSIAN, J. BEN YOUSSEF, C. J. SHEPPARD, A. R. E. PRINSLOO, D. SPENATO et D. T. DEKADJEVI. «Thermal simulation of magnetization reversals for size-distributed assemblies of core-shell exchange biased nanoparticles». *Journal of Applied Physics* 120, p. 083905, 2016. DOI : 10.1063/1.4961324. (Cf. p. 161).
- [277] D. T. DEKADJEVI, A. R. E. PRINSLOO, E. CARLESCHI, J. RICHY, C. LEGRAET, S. P. POGOSSIAN, J.-P. JAY, D. SPENATO, J. BEN YOUSSEF et A. M. STRYDOM. «Driving the magnetization reversal below the blocking temperature in exchange biased NiFe/NiO». *Journal of Applied Physics* 114, p. 093904, 2013. DOI : 10.1063/1.4820249. (Cf. p. 162).
- [278] J. RICHY, J. P. JAY, S. P. POGOSSIAN, J. B. YOUSSEF, C. J. SHEPPARD, A. R. E. PRINSLOO, D. SPENATO et D. T. DEKADJEVI. «Dépendance en température des propriétés du couplage d'échange dans BiFeO₃/Ni₈₀Fe₂₀ polycristallin». *Colloque Louis Néel*. Saint-Dié-des-Vosges, France, 2016. (Cf. p. 162).
- [279] J. RICHY, T. HAUGUEL, J.-P. JAY et al. «Temperature dependence of the exchange bias properties in polycrystalline BiFeO₃/Ni₈₀Fe₂₀». *INTERMAG 2015*. Beijing, China, 2015. (Cf. p. 162).
- [280] C. J. SHEPPARD, A. R. E. PRINSLOO, M. KADAM, E. FULLERTON, D. DEKADJEVI, P. ÉLIÈS, J. RICHY et B. S. JACOBS. «Electrical, structural and morphological properties of epitaxially grown Cr_{100-x}Co_x alloy thin films». *20th International Conference on magnetism*. Barcelone, Espagne, 2015. (Cf. p. 162).
- [281] J. RICHY, T. HAUGUEL, J.-p. JAY et al. «Dépendance en température du couplage d'échange de NiFe/BiFeO₃ polycristallin». *XVIème colloque Louis Néel*. Autrans, France, 2014. (Cf. p. 162).
- [282] J. BEN YOUSSEF, S. P. POGOSSIAN, T. HAUGUEL, J. RICHY, D. T. DEKADJEVI, J.-P. JAY et D. SPENATO. «Étude de la dynamique de l'aimantation dans les hétérostructures polycristallines à base de BFO/Permalloy couplés par échange». *XVIème colloque Louis Néel*. Autrans, France, 2014. (Cf. p. 162).

- [283] T. HAUGUEL, S. P. POGOSSIAN, D. T. DEKADJEVI, D. SPENATO, J.-P. JAY, J. RICHY et J. BEN YOUSSEF. «Mécanisme du couplage d'échange et anisotropies magnétiques dans les bicouches polycristallines mutiferroïques BiFeO₃/Permalloy». *XVe colloque Louis Néel*. Tours, France, 2013. (Cf. p. 162).

Étude des propriétés du couplage d'échange dans des nano-structures de type ferromagnétique/multiferroïque

Ce travail de thèse est consacré à l'étude du couplage d'échange dans des nano-structures de type ferromagnétique–multiferroïque, avec un intérêt particulier dans la compréhension du renversement en température et angulaire de l'aimantation.

Au niveau théorique, un modèle numérique de renversement en température de l'aimantation dans des nanoparticules de type cœur-coquille sera présenté. Le code source du programme, implémenté au cours de cette thèse, a été rendu disponible pour la communauté scientifique sous licence libre. Il permet notamment d'introduire une dispersion en taille des particules, et démontrera le rôle clé de la distribution en taille et de la température dans la réponse magnétique des nanoparticules.

Au niveau expérimental, une bicouche composée d'un ferromagnétique $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, et d'un multiferroïque magnétoélectrique à température ambiante BiFeO_3 , est étudiée. Ces couches sont déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence, selon différentes épaisseurs de BiFeO_3 . Leur structure ainsi que leur morphologie sont caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie à force atomique et microscopie électronique à transmission, révélant en particulier la polycristallinité de BiFeO_3 . Le renversement de l'aimantation est analysé par magnétométrie vectorielle à échantillon vibrant, fournissant des mesures angulaires à température ambiante et à 77 K, à l'aide d'un cryostat à immersion développé au cours de cette thèse ; ainsi que par magnétométrie SQUID, avec l'application de deux protocoles spécifiques de refroidissement en température (entre 10 K et 380 K). Les résultats montreront un comportement similaire à ceux obtenus sur des bicouches épitaxiées. Une propriété intrinsèque du BiFeO_3 sera proposée comme étant un mécanisme possible conduisant au comportement en température obtenu, à savoir le cantage des spins de BiFeO_3 conduisant à une contribution biquadratique du couplage d'échange. Finalement, un phénomène nouveau dans les matériaux couplés par échange sera mis en évidence à température ambiante, c'est-à-dire un traînage angulaire des axes d'anisotropie.

Mots clés : couplage d'échange, multiferroïque, dépendance en température, simulation, modèle

Study of the exchange bias properties in ferromagnetic/multiferroic nanostructures

This dissertation presents a study of the exchange coupling in ferromagnetic–multiferroic nanostructures, with specific interest in understanding the thermal and angular reversal of the magnetization.

A theoretical numerical model of the thermal magnetization reversal in core–shell nanoparticles is presented. The program source code, implemented during this thesis, is freely available to the scientific community under an open-source license. This model, developed during this thesis, allows diameter size dispersion, and demonstrates the key role of the size distribution and temperature in the magnetic response of nanoparticles.

The experimentally studied bilayer is composed of a ferromagnetic material, $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, and a room temperature magnetoelectric multiferroic, BiFeO_3 . Different thicknesses in BiFeO_3 were deposited. The structure and morphology of the bilayers were studied using X-ray diffraction, atomic force microscopy and transmission electron microscopy, revealing in particular the BiFeO_3 polycrystallinity. The magnetization reversal was probed by vectorial vibrating magnetometry, at room temperature and 77 K, using a self-developed immersive cryostat. The SQUID magnetometry allowed the measurement of two specific cooling protocols between 10 K and 380 K. The results of these two different protocols are similar to the ones obtained for measurements previously reported on epitaxial BiFeO_3 . An intrinsic property of BiFeO_3 is proposed as being the driving mechanism for the thermal dependent magnetization reversal: the canting of the BiFeO_3 spins leading to a biquadratic contribution to the exchange coupling. Finally, a new phenomenon in exchange coupled materials is shown at room temperature, which corresponds to an angular training of the anisotropy axes.

Keywords : exchange bias, multiferroism, temperature dependence, simulation, model