



HAL
open science

Étude du couplage magnétique dans des nanoparticules bimétalliques de FeRh et de CoTb

Anthony Robert

► **To cite this version:**

Anthony Robert. Étude du couplage magnétique dans des nanoparticules bimétalliques de FeRh et de CoTb. Autre [cond-mat.other]. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1309 . tel-01771452

HAL Id: tel-01771452

<https://theses.hal.science/tel-01771452v1>

Submitted on 19 Apr 2018

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.



N° d'ordre : 2017LYSE1309

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED 52

Physique et d'Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : PHYSIQUE

Soutenue publiquement le 18/12/2017, par :

Anthony Robert

Étude du couplage magnétique dans des nanoparticules bimétalliques de FeRh et de CoTb

Devant le jury composé de :

Casanove Marie-Jose, Dr., HDR, Université Toulouse 3 Paul Sabatier
Ledue Denis, Pr, Université de Rouen
Otero Edwige, Cr, Synchrotron SOLEIL
Bonet Edgar, Cr, Université Grenoble Alpes
San Miguel Alfonso, Pr., HDR, Université Claude Bernard Lyon 1

Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur

Dupuis Véronique, Dr., HDR, Université Claude Bernard Lyon 1
Tamion Alexandre, MCF, Université Claude Bernard Lyon 1

Directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Wilhelm Fabrice, Cr, ESRF

Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de mes huit années d'étude au sein de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Il vient clore un chapitre de ma vie. Mon périple n'a pu aboutir que parce que j'ai été soutenu chaque fois que ma motivation était ébranlée. Il est donc normal que les premières lignes de ce manuscrit soient dédiées à toutes ces personnes de l'ombre.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir examiné ce travail de thèse avec leur regard d'expert. Merci à Marie-Jose Casanove et Denis Ledue d'avoir pris le temps de rapporter ce manuscrit et pour vos remarques pertinentes pour l'améliorer. Merci à Alfonso San Miguel d'avoir présidé mon jury de thèse. Enfin, merci à Edwige Otero, Edgard Bonet et Fabrice Wilhelm d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Une thèse est avant tout un travail d'équipe. Je tiens donc à remercier Véronique Dupuis de m'avoir accueilli au sein de l'équipe "Nanostructures Magnétiques" depuis mon stage de M1.

Je tiens à exprimer à Alexandre Tamion toute ma gratitude et mon plus grand respect. C'est avec une grande liberté que tu m'as laissé faire cette thèse. C'était ce qu'il me fallait. J'ai pu travailler à mon rythme et explorer les pistes que je souhaitais. J'ai eu parfois du mal avec cette encadrement mais aujourd'hui je réalise enfin tous les bénéfices. Merci pour tout Big Boss.

Un remerciement spécial à l'équipe d'ingénieurs du PLYRA sans qui il n'y aurait tout simplement pas eu de thèse. Merci à Albin Clément, Boisson Olivier et Clavier Christian. A chaque pépin rencontré vous avez toujours été présents. La rapidité avec laquelle vous régliez n'importe quelle panne m'a toujours impressionné (moi qui sais à peine tenir un tournevis).

Merci aux personnes qui m'ont aidé dans la caractérisation de mes nanoparticules. Merci à Nicholas Blanchard pour la microscopie électronique, à Agnès Piednoir pour l'AFM, à Damien Le Roy pour les mesures SQUID et à Edwige Otero pour les mesures XMCD. Merci à vous tous pour votre temps et votre pédagogie.

Ces années passées à l'Université m'ont permis de forger de belles amitiés. Je tiens donc à vous remercier les amis, nos activités extra-scolaires ont été de véritables bouffées d'oxygène pour moi et m'ont permis d'aller jusqu'au bout. De la simple pause café où on discutait de "physique" jusqu'à nos soirées où on refaisait le monde, on avait (et on aura toujours) un avis sur tout. La rédaction et la préparation du CAPES m'ont fait rater quelques bonnes anecdotes mais vous pouvez compter sur moi pour rattraper le temps perdu. Merci donc aux anciens (Guigui, Emeric, Binbin, Krys) et aux jeunes (Loic, Kévin, Samir, Laura, Nicolas, Paulo).

Je remercie aussi ma famille. Même si 10 000 km nous séparaient, je vous savais prêts de moi durant cette thèse. Vous avez été mon phare dans les moments de doute. Maintenant promis j'arrête d'être le nez tout le temps dans les cahiers.

Enfin, merci à toi Marine. Merci d'avoir corrigé le nombre faramineux de fautes d'orthographe que comportait ce manuscrit. On dit qu'une thèse est l'épreuve d'un couple, et je ne peux qu'être d'accord. Tu m'as vu changer durant cette rédaction : le stress grandissant, le sourire s'effaçant petit à petit sur mon visage, mon humeur maussade prendre le pas au fil des jours. Malgré tout tu es restée, malgré tout tu as pris sur toi et tu m'as porté. Je ne peux que simplement te dire merci. Nous ressortons plus solides que jamais de cette épreuve.

Titre : Etude du couplage magnétique dans des nanoparticules bimétalliques de FeRh et de CoTb

Résumé : L'enregistrement magnétique sur disque dur est aujourd'hui le moyen le plus fiable pour stocker l'information. L'enregistrement perpendiculaire magnétique a permis de multiplier par dix la densité de stockage par rapport à l'enregistrement longitudinal. Mais cette diminution de la taille des bits d'information se heurte à une limite physique, dite « limite superparamagnétique », qui correspond à une instabilité thermique de l'aimantation. Afin de repousser cette limite, il convient donc de fabriquer des bits avec une forte anisotropie. Mais plus les grains ont une grande anisotropie magnétique plus le champ nécessaire pour l'écriture doit être important. L'intérêt d'avoir un matériau aux propriétés magnétiques ajustables prend ainsi tout son sens. En utilisant des matériaux aux énergies d'anisotropies facilement modifiables, il n'est donc pas nécessaire de faire évoluer les têtes d'écriture. C'est dans cette optique que nous avons choisi d'étudier deux systèmes bimétalliques. Le premier est un alliage entre un métal de transition (Co) et une terre-rare lourde (Tb). Le deuxième système combine un métal de transition (Fe) et un métal magnétiquement polarisable (Rh). Dans ce travail, nous présenterons les résultats obtenus sur des nanoparticules de Co₈₀Tb₂₀ et de Fe₅₀Rh₅₀ de moins de 10 nm de diamètre, préparées par MS-LECBD (« Mass Selected Low Energy Cluster Beam Deposition »). Les échantillons, sous forme de multicouches, sont obtenus par dépôts séquentiels d'agrégats et de film de carbone. Dans un premier temps, une caractérisation structurale (dispersion de taille, morphologie, composition, structure cristallographique) par microscopie électronique a été réalisée pour les deux systèmes. Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés magnétiques de ces agrégats par magnétométrie SQUID et dichroïsme magnétique circulaire (x-ray magnetic circular dichroism (XMCD)). Nous verrons, dans le cas du CoTb, que la réduction de taille entraîne de profonds changements de ses propriétés par rapport au massif, notamment au niveau du couplage entre les sous-réseaux magnétiques de Co et de Tb. Dans le cas du FeRh, après avoir montré qu'un traitement thermique permet d'obtenir des agrégats chimiquement ordonnés B₂, nous verrons l'influence des effets de taille sur la transition métamagnétique caractérisant cet alliage.

Mots clés : Nanoparticules, anisotropie magnétique, couplage magnétique, Cobalt-Terbium, Fer-rhodium, transition métamagnétique.

Title : Investigation of magnetic coupling in bimetallic nanoparticles of FeRh and CoTb.

Abstract : The magnetic data storage is the most reliable way to store information. The perpendicular recording multiplied the storage density by ten with respect to the longitudinal recording. However, this reduction in the size of the information bits comes up against a physical limit, called the "superparamagnetic limit", which corresponds to a thermal instability of the magnetization. In order to push back this limit, it is therefore necessary to manufacture bits with strong anisotropy. But the more the grains have a large magnetic anisotropy the greater the field needed for writing must be. Thus, it's a great advantage of having a material with adjustable magnetic properties. By using materials with easily modifiable anisotropy energies, it is therefore not necessary to change the writing heads. It is with this in mind that we have chosen to study two bimetallic systems. The first is an alloy between a transition metal (Co) and a heavy earth-rare (Tb). The second system combines a transition metal (Fe) and a magnetically polarizable metal (Rh). In this work, we present results obtained on nanoparticles of Co₈₀Tb₂₀ and Fe₅₀Rh₅₀ of less than 10 nm in diameter, prepared by MS-LECBD ("Mass Selected Low Energy Cluster Beam Deposition"). The samples, in the form of multilayers, are obtained by sequential deposition of nanoparticles and carbon film. First, a structural characterization (size dispersion, morphology, composition, crystallographic structure) by electron microscopy was carried out for both systems. Secondly, we have studied the magnetic properties of these nanoparticles by SQUID magnetometry and magnetic circular dichroism (XMCD). We will see, in the case of CoTb that the reduction in size leads to profound changes in its properties with respect to the massif, especially in the coupling between the magnetic sub-lattices of Co and Tb. In the case of FeRh, after having shown that a heat treatment makes it possible to obtain chemically ordered nanoparticles B2, we will see the influence of the size effects on the metamagnetic transition characterizing this alloy.

Key words : Nanoparticles, magnetic anisotropy, magnetic coupling, Cobalt-Terbium, Ferrhodium, metamagnetic transition.

Table des matières

Préambule	14
Bibliographie	18
Introduction générale	20
Définition des constantes physiques utilisées	22
1 Généralités sur les alliages bimétalliques	25
1.1 Les terres rares	25
1.1.1 Généralités sur les terres rares	25
1.1.2 Notions sur le magnétisme atomique	26
1.1.3 Magnétisme localisé	27
1.2 Les métaux de transition	28
1.2.1 Généralités sur les métaux de transition	28
1.2.2 Magnétisme itinérant	28
1.3 Sur le couplage dans les alliages bi-métalliques de CoTb et FeRh	29
1.3.1 Le CoTb	29
1.3.2 Le FeRh	32
Bibliographie	35
2 Elaboration des nanoparticules et techniques expérimentales de caractérisation	39
2.1 <i>MS-LECBD</i>	39
2.1.1 Génération des nanoparticules	39
2.1.2 Sélection des agrégats en taille	41
2.1.3 La chambre de dépôt	43
2.2 La microscopie électronique à transmission	44
2.3 Caractérisation par magnétométrie SQUID	45
2.3.1 L'effet Josephson	45
2.3.2 Principe de détection d'un magnétomètre à SQUID	45
2.4 Spectrométrie d'absorption des rayons X	46
2.4.1 Le rayonnement synchrotron	46
2.4.2 Production des rayons X	46
2.4.3 Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X	47

Bibliographie	49
3 Modélisation d'une assemblée de nanoparticules magnétiques	51
3.1 Théorie du nanomagnétisme	51
3.1.1 Particule monodomaine	51
3.1.2 Modèle de Stoner-Wohlfarth	54
3.1.3 Le superparamagnétisme	55
3.2 Caractérisation par renversement sous l'effet d'un champ magnétique	57
3.2.1 Cycle d'hystérésis	57
3.2.2 Isothermal Remanent Magnetization	68
3.3 Caractérisation par renversement thermiquement assisté	75
3.3.1 Le protocole de mesure Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC)	76
3.3.2 Méthode du triple ajustement	78
3.4 Caractérisation par rayon X	79
Bibliographie	83
4 Texturation des axes d'anisotropie de nanoparticules en vol : méthode expérimentale et caractérisation	87
4.1 Induire une texturation magnétique	87
4.2 Mise en évidence expérimentale de l'effet de H_{dep}	88
4.3 La mesure à rémanence : une méthode simple pour caractériser une texture magnétique	91
4.4 Caractérisation expérimentale d'une texture magnétique dans une assemblée de nanoparticules de Co	94
4.5 Comprendre les mécanismes de la texturation par champ magnétique	98
Bibliographie	101
5 Caractérisation d'une assemblée de nanoparticules de $Co_{80}Tb_{20}$ élaborée par <i>MS-LECBD</i>	103
5.1 Structure, morphologie et composition	104
5.2 Étude par magnétométrie SQUID des agrégats de $Co_{80}Tb_{20}$ triés en taille	110
5.3 Caractérisation par XMCD des agrégats de CoTb triés en taille	116
5.4 Retour à la caractérisation des courbes de magnétométrie SQUID	118
5.5 Paramètres influençant les propriétés magnétiques des agrégats de CoTb	121
Bibliographie	131
6 Sur la transition AFM-FM dans les nanoparticules de FeRh	133
6.1 Motivation	133
6.2 Un film épais d'agrégats de FeRh	134
6.3 Agrégats de FeRh triés en taille	136
Bibliographie	145
Conclusion	147
A Texturation des agrégats de CoTb en vol	151
B Couplage superferrimagnétique à l'échelle nanométrique	153

Une histoire d'attraction

La véritable compréhension des phénomènes magnétiques resta longtemps mystérieuse. Ce n'est qu'au cours du XX^e siècle que les scientifiques levèrent le voile sur les mécanismes à l'origine du magnétisme. Pour cela, il fallut comprendre un autre phénomène qui, de prime abord, semble totalement différent : l'électricité. Aujourd'hui, électricité et magnétisme sont unifiés dans une même théorie qui est l'un des socles de la physique moderne, à savoir la théorie de l'électromagnétisme. Quel fut le chemin parcouru permettant cette unification ? Faisons un bref rappel historique expliquant les différentes étapes clés qui permirent de comprendre les phénomènes magnétiques.

Le magnétisme dans l'antiquité

C'est aux environs de -600 av. J. C. que les Grecs décrivirent les propriétés de pierres ayant la capacité de s'attirer entre elles et même d'attirer les objets en fer. Ces pierres étaient en réalité de la magnétite (oxyde de fer Fe_3O_4), aimant naturel qui acquiert son aimantation par la foudre. Le mot « magnétisme » vient du grec « magnes » (signifiant aimant), qui est un dérivé du nom de la ville de Magnésie où ces « *pierres d'aimants* » furent découvertes. Afin d'expliquer cette attraction particulière, Thalès de Milet proposa que par leurs « âmes », ces pierres peuvent faire bouger des objets à distance. Le philosophe remarqua que de l'ambre frotté acquiert aussi la capacité d'attirer tous les corps légers. L'ambre possède donc aussi une âme, similaire à celle de la pierre d'aimant. Cette première description des forces agissant à distance restera ancrée dans les pensées jusqu'au $XIII^e$ siècle. Il est important de souligner que parallèlement aux découvertes et descriptions du magnétisme par les Grecs, les Chinois firent aussi la découverte du magnétisme. Ils ont même été les premiers à incorporer le magnétisme dans leur quotidien. Ils remarquèrent que certaines pierres s'orientaient selon une direction privilégiée. Voyant un message des dieux, ils pensèrent que cette direction était sacrée. Ils construisirent leurs installations (temple, cimetière, maison etc.) selon cette direction divine. C'est la géomancie (« *feng shui* », l'art de disposer les objets de façon harmonieuse). Ils appelèrent ces pierres : « *pierres tendres* », due à leur attirance pour les métaux ferreux. Durant la dynastie des Han Orientaux, Gaoyiu écrivait : « *Pierre Tendre est la mère du fer, elle peut donc attirer son enfant* ». Les Chinois découvrirent aussi qu'une aiguille frottée avec un aimant naturel devenait magnétique : c'est l'invention de la boussole.

La Renaissance

Il fallut attendre le XIII^e siècle pour que débutent les études scientifiques des phénomènes magnétiques. Pierre de Maricourt exposa en 1269 l'existence et les propriétés (attraction-répulsion) des pôles magnétiques. Il montra aussi l'impossibilité de créer un monopole magnétique. Il faudra ensuite dix huit ans d'expérience sur les aimants pour qu'en 1600 William Gilbert (1544-1603) publie son traité *De Magnete* (De l'aimant), qui peut être considéré comme le premier livre scientifique. Il fut le premier à proposer que la Terre n'est autre qu'un gigantesque aimant, lui permettant d'expliquer le comportement des boussoles. Il réalisa aussi une série d'expériences visant à lister les différences entre électricité et magnétisme. Selon lui, il fallait distinguer la « petite » électricité, dont les timides actions sont si difficiles à exciter et promptes à disparaître, du « grand » magnétisme qui est une sorte d'énergie primaire qui prend sa source de la Terre elle-même.

La révolution électromagnétique

Cette idée perdurera jusqu'en 1820, où Hans Oersted (1777-1851) nota au cours d'une démonstration qu'un courant électrique dans un fil faisait tourner l'aiguille d'une boussole toute proche. Jusqu'alors, un seul type de magnétisme était connu, celui produit par les aimants. Oersted consigna dans un mémoire les résultats de son expérience et le diffusa à toutes les sociétés savantes d'Europe. Durant cette période, André-Marie Ampère (1775-1836) avait presque terminé la théorie de l'électrodynamique (étude des phénomènes impliquant des courants électriques). Avec l'aide de Fresnel et une série d'expériences, Ampère montra qu'un aimant équivaut à une bobine de fil dans laquelle passe un courant (solénoïde). Il pressentit même que les propriétés magnétiques de la matière proviennent de boucles de courant électrique dans la matière. Rappelons que l'électron ne fut découvert qu'en 1897 par Joseph Thomson (1856-1940). Ampère écrivit : « *Je pense que tout ce qui s'est fait en physique depuis le travail du docteur Young sur la lumière, et la découverte de Monsieur Oersted, prépare une ère nouvelle pour cette science.* ».

Fasciné par l'expérience d'Oersted, Michael Faraday (1791-1867) pris comme obsession de montrer l'effet inverse : l'induction par un aimant d'un courant électrique dans un fil conducteur. En 1831, après dix ans d'investigation, Faraday parvint à observer l'apparition spontanée d'un courant électrique dans un solénoïde lors de l'introduction d'un barreau aimanté. Cependant, Faraday, peu à l'aise en mathématiques n'essaya pas de mettre sous forme d'équation ces observations. Il étudia aussi en 1845 les propriétés magnétiques de la matière. Il observa que l'application d'un champ magnétique engendrait une réaction dans toutes les substances, mais que très souvent, ces effets étaient inférieurs par plusieurs ordres de grandeur à ceux que l'on observe dans le cas du fer. Pour certaines substances qualifiées de « *diamagnétiques* », l'application d'un champ induit un faible magnétisme s'opposant au champ qui l'a engendré, tandis que pour que d'autres dites « *paramagnétiques* », c'est la situation inverse : l'aimant attire la substance comme dans le cas du fer. En 1864, 33 ans seulement après les expériences de Faraday, le formalisme mathématique reliant électricité et magnétisme fut établi par James Clark Maxwell (1831-1879). Il réunit dans un ensemble de neuf équations les lois de l'électromagnétisme. Elles seront par la suite réduites au nombre de quatre. La principale conséquence de cette nouvelle théorie fut la détermination de la vitesse de propagation des phénomènes électriques et magnétiques. Maxwell put déduire de ces équations que cette vitesse est semblable à celle d'un phénomène qui, en apparence, semble être très différent : la lumière. Cependant, dans sa théorie, la propagation des ondes électromagnétique est assurée par la vibration d'un mystérieux milieu, connu depuis la Grèce antique : l'éther. C'est grâce aux travaux d'Heinrich Hertz (1857-1894) que la théorie de Maxwell sera achevée. Il commença par écarter l'éther pour ne garder que les champs électriques et magnétiques, passant ainsi de simples intermédiaires de calcul au statut d'objets physiques essentiels. Il mesura la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques et démontra expérimentalement que ces ondes pouvaient être réfléchies ou réfractées, à l'instar de la lumière. La

nature électromagnétique de la lumière fut établie, reliant ainsi l'optique à cette nouvelle branche de la Physique. Jamais dans l'histoire de la Physique un ensemble aussi restreint de lois n'avait suffi à rendre compte d'une telle diversité de phénomènes. La théorie de Maxwell deviendra la théorie de base du champ d'application le plus fécond qu'elle ait ouvert : celui des télécommunications hertziennes.

Les début de la théorie du micromagnétisme

Alors que la théorie de l'électromagnétisme connaissait un grand succès de part ses prédictions et applications, il n'exista jusqu'alors aucune théorie expliquant l'aimantation des solides. Il fallut attendre la fin du XIX^e siècle et le début du XX^e siècle pour que débute l'étude théorique du magnétisme des matériaux. En 1895, Pierre Curie (1859-1906) donna une description des variations thermiques des propriétés magnétiques d'un solide. Il précisa la définition de matériau diamagnétique et paramagnétique par la notion de susceptibilité magnétique (constante caractérisant la réaction d'un solide lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur). Il observa aussi qu'à partir d'une certaine température, un matériau ferromagnétique perd son aimantation et adopte le comportement d'un matériau paramagnétique [1]. Suite aux travaux de Curie, Langevin proposa une explication microscopique de l'aimantation d'un matériau paramagnétique en supposant qu'elle était le résultat d'un compromis entre l'orientation collective des atomes ou molécules (porteurs du moment magnétique) et l'agitation thermique qui tend à les désorienter. Langevin émit l'hypothèse que les moments magnétiques sont indépendants entre eux. Admettant au contraire l'existence d'interactions non négligeables entre ces moments magnétiques, Pierre Weiss (1865-1940) appliqua la théorie de Langevin au matériau ferromagnétique. Il postula que chaque atome ou molécule subit l'effet magnétique de son environnement, que Weiss qualifia de *champ moléculaire* [2]. Avec cette hypothèse du champ moléculaire, Weiss retrouva toutes les propriétés essentielles du ferromagnétisme. En effet, il montra qu'un solide est capable de s'aimanter spontanément sous la seule action de son propre champ moléculaire. Cependant, si cette aimantation spontanée n'est pas observable en l'absence de champ extérieur appliqué, c'est qu'elle est confinée dans des domaines microscopiques ayant des orientations propres réparties aléatoirement. Il montra que l'application d'un champ magnétique réaligne progressivement les aimantations jusqu'au moment où elles sont toutes parallèles, retrouvant ainsi l'aimantation à saturation des cycles d'hystérésis. La théorie des domaines magnétiques sera achevée plus tard par Honda [3], Becker [4] et Akulov [5]. Malgré les prédictions de cette nouvelle théorie microscopique du magnétisme, certaines questions restaient sans réponse, comme l'origine du champ moléculaire.

Quantification de la matière

L'origine du magnétisme des matériaux fut déterminée par une nouvelle approche de la matière, faisant appel aux notions de Physique quantique. Tout commença par une expérience. En 1922, Otto Stern et Walter Gerlach envoyèrent des atomes d'argent à travers un champ magnétique inhomogène. Ils observèrent qu'au lieu d'avoir une seule tâche allongée, ils obtenaient deux petites tâches symétriques. En 1925, George Uhlenbeck (1900-1988) et Samuel Goudsmit (1902-1978) proposèrent, pour expliquer ce résultat, que l'électron dispose d'un magnétisme propre et est animé d'un mouvement de rotation sur lui-même. Ils dénommèrent ce moment cinétique intrinsèque *le spin* [6]. Ainsi, dans l'atome, les électrons, particules chargées, sont en mouvement autour du noyau créant un moment magnétique, appelé *moment magnétique orbital*. De plus, ces électrons ont leur moment magnétique intrinsèque, appelé *moment magnétique de spin*. De manière générale, nous pouvons dire que c'est la combinaison de ces deux éléments qui est à l'origine du magnétisme des aimants. Pour retrouver l'aimantation spontanée des matériaux, les

moments magnétiques des électrons doivent être organisés dans la matière. Or, l'agitation thermique tend à les orienter de façon aléatoire. Il existe donc une forte interaction qui ordonne ces moments dans la matière. Cette interaction est nommée *interaction d'échange* [7] et fut introduite en 1928 par Werner Heisenberg (1901-1976). Se basant sur la théorie d'Heisenberg, Louis Néel (1904-2000) étudia les conséquences des fluctuations du champ moléculaire dans sa théorie de *champ moléculaire local*, découvrant ainsi de nouveaux états magnétiques : le ferrimagnétisme (1948) et l'antiferromagnétisme (1936) [2].

Les bases du magnétisme des solides furent établies ouvrant ainsi la voie aux applications industrielles au magnétisme.

Le magnétisme aujourd'hui

La compréhension du magnétisme a permis d'améliorer considérablement les aimants permanents. On les retrouve partout dans la vie quotidienne, dans des applications aussi nombreuses que variées. Ces aimants permettent par exemple de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique (ou inversement), notamment la production d'électricité par *EDF* est assurée par des alternateurs. Ce générateur électrique est constitué d'une partie tournante, le rotor (composé soit d'un aimant permanent ou d'un électroaimant), et d'une partie fixe, le stator (constitué de bobinage). A partir d'énergie mécanique (d'origine nucléaire, hydraulique etc.) le rotor est mis en rotation à l'intérieur du stator, engendrant par induction magnétique un courant électrique. L'alternateur a l'avantage d'être peu coûteux pour un excellent rendement (de l'ordre de 95 %) par rapport aux autres machines électriques.

Un autre champ d'application du magnétisme est celui des capteurs magnétiques. Ils sont implantés dans un nombre considérable d'objets technologiques du quotidien. Par exemple, dans les voitures, les réfrigérateurs, les machines à laver, les smartphones etc. La possibilité de transmettre de l'information sans contact est leur grand avantage. Une voiture moderne en compte plus d'une trentaine, notamment sur chaque roue permettant ainsi de connaître leur vitesse et d'anticiper leur régulation en cas de blocage (élément de *l'ABS*, « Antilockbraking system »)

L'enregistrement magnétique de données reste toutefois le domaine d'application le plus important des matériaux magnétiques. Depuis l'invention du premier disque dur magnétique par IBM en 1956 (*cf RAMAC* [8]), cette méthode d'enregistrement demeure le moyen le plus fiable et le plus économique pour stocker massivement de l'information à long terme (au moins 10 ans). Les constants efforts de recherche, menés de front par les laboratoires et les industriels ont eu pour objectif d'augmenter drastiquement les densités de stockage. Celles-ci ont été multipliées par plus d'un million depuis les années 50. Le principe du stockage est resté le même et est basé sur la rémanence des matériaux ferromagnétiques (l'aimantation qui subsiste dans le matériau après qu'un champ magnétique lui ait été appliqué). L'écriture de données consiste à changer l'état d'aimantation du matériau et la lecture de données consiste à détecter les champs de fuite à la surface du matériau. Les têtes de lecture inductives ont fait l'objet d'amélioration constante, afin d'optimiser leurs performances, réduire leurs tailles, ainsi que rentabiliser leurs processus de fabrication. Cependant, devant les besoins croissants en capacité de stockage, ces têtes de lecture ont atteint rapidement leurs limites. En effet, à cause de la faible dimension des "bits", la détection de leurs flux magnétiques ne pouvait plus se faire correctement. L'introduction d'une nouvelle technologie en 1988 par Fert et Grünberg (*cf magnétorésistance géante* [9]) a permis d'accroître les densités de 60 % par an. Mais cette croissance des capacités de stockage va bientôt rencontrer une barrière physique, à savoir *la limite superparamagnétique*. En effet, la réduction de taille rend les bits sensibles à l'agitation thermique, ce qui a pour conséquence le renversement spontané de l'aimantation, entraînant ainsi la perte des données. Pour palier à ce problème, la Recherche tente de percer les mystères des nanoparticules magnétiques. Aujourd'hui nous tentons de comprendre l'influence de la réduction de taille sur les propriétés magnétiques, pour ainsi accéder aux ultra-hautes densités de stockage, *ie* au delà d'un $Tbit/in^2$.

Bibliographie

- [1] M. P. Curie. *Propriétés magnétiques des corps à diverses températures*. PhD thesis, Faculté des Sciences de Paris, 1895.
- [2] Louis Néel. Le champ moléculaire de Weiss et le champ moléculaire local. 1957. *CNRS, éd*, 1959.
- [3] S.Kaya K.Honda. On the magnetization of single crystals of iron. *Science Reports*, 15 :755–776, 1926.
- [4] R. Becker. Zur Theorie der Magnetisierungskurve. *Zeitschrift für Physik*, 62(3-4) :253–269, mar 1930.
- [5] N. S. Akulov. Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen. *Zeitschrift für Physik*, 67(11-12) :794–807, nov 1931.
- [6] S A Goudsmit. La decouverte du spin de l'electron. *Journal de Physique*, 28(1) :123–128, 1967.
- [7] SERRES M. P. et FAROUKI N. *Le trésor : Dictionnaire des sciences*. 1997.
- [8] Debbie Miesel. RAMAC The First Magnetic Hard Disk, 2010.
- [9] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21) :2472–2475, 1988.

Introduction

La réduction de la taille d'un matériau à une échelle nanométrique lui confère de nouvelles propriétés physico-chimiques qu'il ne possède pas à plus grande échelle. De ce constat a émergé un nombre incroyable d'études sur les nanoparticules. Ces petits objets ne cessent de susciter l'intérêt et elles n'ont pas fini de nous étonner. Leurs champs d'application sont très étendus, du tissus auto-nettoyant grâce à un revêtement de nanoparticules de cuivre et d'argent en passant par des nanocomposites aux propriétés ignifuges inégalées. Nous pouvons citer l'exemple de la nano-médecine qui connaît un véritable essor ces dernières années étant donné les enjeux majeurs qu'elle représente. Pour améliorer l'imagerie biologique, les nanoparticules peuvent être utilisées comme marqueur afin de détecter avec précision des organes ou des cellules spécifiques et d'avoir un suivi dynamique des processus physiologiques. En effet, les molécules fluorescentes (telle que la "*green fluorescent protein*") ne peuvent être observées que quelques secondes à cause du phénomène de photoblanchiment. En utilisant des nanoparticules, comme des nanocristaux semi-conducteurs, ou des nanoparticules de terre-rare, non sujets au photoblanchiment, il est possible de suivre *in vivo* l'évolution d'un système biologique. Par exemple, le suivi de la trajectoire de protéines individuelles a permis de mieux comprendre l'organisation des synapses neuronales. Elles peuvent aussi être utilisées comme agent de contraste multimodal (c'est-à-dire un agent peut être utilisé pour avoir des images suivant différentes techniques : luminescence, IRM, rayons X...) pour faciliter la détection précoce de pathologies. Dans le traitement des maladies, les nanoparticules peuvent servir de vecteur pour délivrer de façon ciblée et contrôlée un principe actif. Ceci permet de réduire les effets indésirables et les dommages sur les tissus sains. Dans un registre plus léger, ces objets nanométriques peuvent aussi servir à s'amuser. C'est ce qu'a illustré la Nanocar-Race où différentes équipes de chercheurs se sont affrontées dans la toute première course de machines moléculaires organisée par le CNRS, et qui a été remportée par l'équipe de l'université de Bâle.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les propriétés magnétiques des nanoparticules. Grâce aux effets dus à la réduction de la taille, une exaltation des propriétés magnétiques par rapport au massif est attendue. La recherche sur leurs élaborations, leurs caractérisations et leurs utilisations se fait très intense ces dernières décennies étant donné leur fort potentiel applicatif. En effet, le rôle qu'elles joueront dans les technologies de demain est capital puisqu'elles permettront de lever les verrous technologiques nous empêchant d'accéder au stockage à ultra-haute densité. Actuellement les disques durs utilisent des alliages à base de Co (tel que le CrCoPt) comme support de stockage magnétique. Avec ce type de film mince, les données peuvent être sauvegardées sur un bit d'information de surface minimum d'environ 40 à 60 nm². Pour augmenter la densité surfacique d'enregistrement, la surface d'un bit d'information doit être réduite. Or, à partir d'une certaine taille, le phénomène de superparamagnétisme entraîne l'instabilité thermique du support magnétique. La solution à ce problème est de trouver un matériau qui, lorsque sa taille diminue, a une aimantation stable à température ambiante. La grandeur

physique mesurant cette stabilité est l'énergie d'anisotropie. Elle doit être suffisamment élevée pour lutter contre les fluctuations thermiques. Beaucoup d'effort ont donc été menés sur les nanoparticules magnétiques et les candidats les plus prometteurs sont les alliages *TR-MT* (tel que Co_5Sm) ou les alliages tetragonales bimétalliques (tels que le FePt et CoPt L1_0). Cependant, l'augmentation de l'énergie d'anisotropie du support magnétique implique l'augmentation du champ qui est appliqué par la tête d'écriture afin de manipuler les moments magnétiques. Cela va aussi poser un problème technologique. L'intérêt d'avoir un matériau aux propriétés magnétiques ajustables prend ainsi tout son sens. En utilisant des matériaux aux énergies d'anisotropie facilement modifiables, il n'est donc pas nécessaire de faire évoluer les têtes d'écriture. C'est dans cet optique que nous avons choisi d'étudier deux systèmes bimétalliques. Le premier est un alliage entre un métal de transition (Co) et une terre-rare lourde (Tb). Le deuxième système combine un métal de transition (Fe) et un métal magnétiquement polarisable (Rh). A l'état massif, ces systèmes possèdent des propriétés magnétiques particulièrement intéressantes. Nous nous sommes intéressés aux conséquences de la réduction de taille sur leurs propriétés magnétiques. Pour cela, ce manuscrit se divise en six chapitres :

- Le premier chapitre introduit les notions de magnétisme des métaux de transition et des terres rares. Ces notions nous aideront à comprendre les propriétés particulières des deux systèmes d'étude.
- Le second chapitre introduit les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour élaborer, structurer et caractériser les échantillons.
- Le troisième chapitre est centré sur le magnétisme d'une assemblée de nanoparticules. Les différents protocoles de mesures ainsi que leurs exploitations seront détaillés.
- Le quatrième chapitre présente une façon simple d'induire et de caractériser une texture magnétique dans une assemblée de nanoparticules.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de nanoparticules de CoTb . Nous verrons les propriétés magnétiques et structurales de cet alliage pour des agrégats de diamètre inférieur à 10 nm.
- Enfin le sixième chapitre porte sur l'étude de nanoparticules de FeRh triées en taille.

Nomenclature des constantes et variables physiques utilisées

Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit et éviter les confusions de notations, le lecteur est invité à consulter cette page définissant toutes les constantes et variables physiques utilisées dans ce manuscrit.

- Le magnéton de Bohr : $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$.
avec $e = 1,602177 \times 10^{-19} C$ la charge élémentaire , $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054572 J.s$ la constante de Planck réduite et $m_e = 9,109 \times 10^{-31} kg$ la masse de l'électron.
- Le facteur de Landé : $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$.
- Le rapport gyromagnétique : $\gamma = \frac{e}{2m_e}$.
- La constante d'échange A_E exprimée en $J.m^{-1}$.
- L'aimantation d'un échantillon : M représente la densité de moments magnétiques induits ou permanents d'un matériau. $M = \frac{m}{V}$ pour un milieu homogène et s'exprime en A/m .
- L'aimantation à saturation d'un matériau : M_S est l'aimantation maximale d'un matériau.
- La perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}kg.m.A^{-2}.s^{-2}$.
- Le volume d'un agrégat : V en m^{-3} .
- Le champ magnétique extérieur appliqué à l'échantillon : H_{ext} exprimé en T .
- La constante d'anisotropie d'un matériau cubique d'ordre 2 : K_1 exprimé en $J.m^{-3}$.
- La constante d'anisotropie effective : K_{eff} provient de l'anisotropie magnéto-cristalline, de l'anisotropie de surface et de l'anisotropie de forme.
- L'angle entre l'axe de facile aimantation (l'axe d'anisotropie) et la direction de l'aimantation est repéré par l'angle θ .
- L'angle entre l'axe de facile aimantation et la direction du champ appliqué H_{ext} est repéré par l'angle θ_H .

- La largeur d'une paroi de domaine : $\delta_0 = \sqrt{\frac{A_E}{K_{eff}}}$.
- La longueur d'échange : $l_{ech} = \sqrt{A_E/\mu_0 M_S^2}$.
- $\rho(D)$ désigne la distribution de diamètre des agrégats. En fonction de l'échantillon, $\rho(D)$ peut être modélisée par une fonction lognormale :

$$\rho(D) = \frac{1}{\omega_D D \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D/D_m)}{\omega_D} \right)^2 \right]$$

ou gaussienne

$$\rho(D) = \frac{1}{\omega_D D_m \sqrt{\pi/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{D-D_m}{\omega_D D_m} \right)^2 \right]$$

avec D , D_m et ω_D désignant respectivement le diamètre d'une particule, le diamètre médian de la distribution et la dispersion relative (sans unité).

Chapitre 1

Généralités sur les alliages bimétalliques

1.1 Les terres rares

1.1.1 Généralités sur les terres rares

Les terres rares (TR) constituent le groupe des lanthanides dont les numéros atomiques sont compris entre 58 (cérium) et 71 (lutétium). A ce groupe s'ajoutent le lanthane, l'yttrium et le scandium étant donnée la ressemblance des propriétés chimiques (même colonne de la classification périodique). Contrairement au nom qui leur est attribué, les TR sont plus abondantes dans l'écorce terrestre que certains métaux plus usuels [1]. En effet, le cérium, qui est la plus abondante des TR, est plus répandu que le cuivre et le thulium, la plus rare des TR, est quatre fois plus abondant que l'argent [2]. Les lanthanides sont présents dans plus d'une centaine de minerais, mais seulement deux sont économiquement exploitables. Le premier, la monazite (le plus abondant), est un sous-produit des minerais de titane. Il est extrait des sables des plages d'Australie, d'Inde, du Brésil ou de la Malaisie. Il contient souvent 3 à 10% de thorium, un élément radioactif. Les difficultés de traitement des résidus radioactifs conduisent à l'abandon de nombreux sites d'exploitation de monazite. Le deuxième minerais de TR est la bastnaésite. Elle est exploitée aux États-Unis mais surtout en Chine à Bayan Obo, qui est le plus important gisement de TR au monde. Les ressources mondiales de TR sont évaluées au minimum à 136,9 Mt, ce qui compte tenu de notre consommation actuelle, pourrait être suffisant pour les prochaines 55 à 86 années à venir. En effet, depuis la découverte de la première TR en 1787 par le Suédois Carl Axel Arrhenius, ils sont devenus indispensables pour les industries de haute technologie. Prenons l'exemple de la voiture hybride dont les ventes ont explosé ces dernières années.

Comme l'illustre la figure 1.1, au moins huit TR sont utilisées dans la conception d'éléments clés de ce véhicule. Leur utilisation ne se limite pas seulement à l'industrie automobile, il y en a dans les téléviseurs, les smartphones, les ampoules LED etc. Ces métaux stratégiques sont très prisés du fait de leurs remarquables propriétés physiques, et notamment pour leurs propriétés magnétiques inégalées jusqu'à présent. Les aimants à base de néodyme par exemple ont la plus forte énergie magnétique produite parmi tous les aimants connus à ce jour. Cette forte aimantation est propre aux TR, et elle provient de leur structure électronique. Le lien entre électron et magnétisme n'est pas trivial, aussi nous allons succinctement rappeler quelques notions sur l'origine du magnétisme atomique afin de mieux comprendre l'aimantation si particulière des TR.

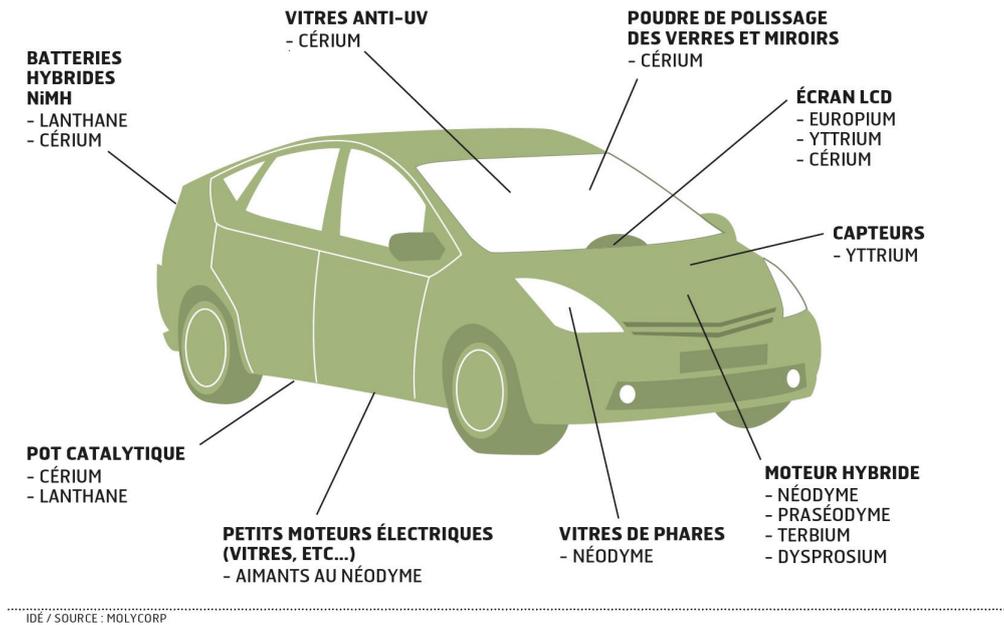


FIGURE 1.1 – La voiture hybride : un concentré de TR

1.1.2 Notions sur le magnétisme atomique

L'existence du moment magnétique atomique est déterminée par le mouvement des électrons autour du noyau et donc par sa structure électronique. A l'échelle atomique, la physique classique n'est plus applicable. Sa description fait appel aux notions de mécanique quantique. L'électron est décrit par une fonction d'onde définie par un jeu de quatre nombres quantiques : n le nombre quantique principal qui définit la couche électronique sur laquelle se trouve l'électron, l le moment orbital indique la sous-couche électronique, m_l la projection du moment orbital par rapport à l'axe de quantification, et s le moment cinétique intrinsèque de l'électron, appelé le spin correspondant à une vision classique (non exacte) d'une rotation de l'électron sur lui-même ($s = 1/2$ pour l'électron). Les principes de la mécanique quantique nous disent qu'à toute particule chargée possédant un moment cinétique, il est possible de lui associer un moment magnétique. Un électron dans le potentiel atomique possède deux moments cinétiques proportionnels à leurs moments magnétiques et qui ont comme équations :

$$\vec{\mu}_l = \gamma \vec{l} \quad \text{et} \quad \vec{\mu}_s = 2\gamma \vec{s} \quad (1.1)$$

Avec γ le rapport gyromagnétique. Dans un atome comportant plusieurs électrons, le moment cinétique orbital est la somme des moments orbitaux de tous les électrons ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$). Il en est de même pour le moment cinétique de spin ($\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$). Ces moments magnétiques \vec{L} et \vec{S} interagissent entre eux à travers une faible interaction, appelée couplage spin-orbite SO , et forment ainsi le moment cinétique total \vec{J} . Le moment magnétique atomique μ_J correspondant peut être déterminé selon l'équation suivante :

$$\mu_J = -g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (1.2)$$

Avec μ_B le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé. Dans l'atome, les niveaux électroniques doivent respecter le principe d'exclusion de Pauli, *i.e.* dans une couche électronique deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique. Ainsi chaque orbitale peut contenir deux électrons de spin opposés. Le remplissage des niveaux électroniques d'un atome s'effectue ensuite en suivant les règles de Hund :

- Les électrons occupent les orbitales atomiques de telle façon que la somme de leur spin \vec{S} est maximum

- Les électrons occupent les orbitales de telle façon que la somme de leur moment orbital \vec{L} est maximum
- Si la couche électronique est moins qu'à moitié remplie le moment angulaire totale est donné par $J = |L - S|$. Dans le cas contraire, $J = |L + S|$
- Les couches électroniques remplies ne contribuent pas au moment cinétique total \vec{J} de l'atome.

Un atome disposant de toutes les couches électroniques remplies n'est pas magnétique puisque les moments se compensent entre eux. Les atomes de gaz rares par exemple ne sont donc pas magnétiques. En revanche, lorsque l'atome possède une couche incomplète, il est magnétique. A l'état atomique, la majorité des éléments sont porteurs d'un moment magnétique (*cf* figure 1.2, 79 sur 103 dans le tableau de Mendeleïev). Mais lorsque les éléments font partie d'un composé chimique, la mise en commun des électrons conduit à l'appariement de paires de spins opposés annulant le moment magnétique atomique. Seul un petit nombre d'éléments restent porteurs d'un moment magnétique permanent.

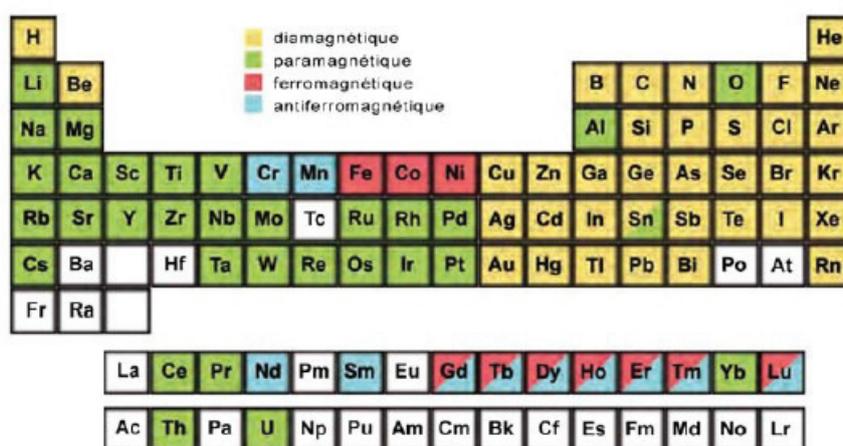


FIGURE 1.2 – État magnétique des éléments de la classification périodique à l'état atomique

A l'aide de ces notions, expliquons maintenant la structure électronique des TR, en prenant le terbium comme exemple. Nous détaillerons ainsi l'origine des propriétés magnétiques si singulière des TR.

1.1.3 Magnétisme localisé

En suivant les règles de Kleckowki, la configuration électronique du terbium est : $[\text{Tb}] = [\text{Xe}]6s^24f^9$. Ce sont les électrons $4f$ non appariés qui sont responsables du magnétisme du Tb. Cette orbitale électronique a la particularité d'avoir une très faible extension spatiale. Ces électrons sont très localisés autour du noyau et interagissent fortement entre eux. De plus, ils sont quasiment insensibles à toute influence extérieure (champ cristallin, liaison covalente etc) puisque les électrons des couches supérieures ($5p$ et $6s$) écrantent la couche $4f$, telle une cage de faraday. Ce type de magnétisme est appelé *magnétisme localisé*. L'influence du moment magnétique du Tb est transmis à l'extérieur de l'atome via les électrons de conduction. C'est une interaction indirecte de type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) [3].

Pour calculer le moment magnétique atomique du Tb, il faut raisonner sur l'ion trivalent Tb^{3+} [4]. Il a donc comme configuration : $[\text{Tb}^{3+}] = [\text{Xe}]4f^8$. La couche $4f$ est plus qu'à moitié remplie le Tb appartient à la catégorie des terres rares dites *lourdes*. *A contrario* si la couche est moins qu'à moitié remplie on parle de terres rares *légères*. Sachant que le Tb possède six électrons de valence, L vaut 3 et S vaut 3. De plus, étant une TR lourde, $J = 6$. Le moment magnétique

calculé du Tb vaut $9,72 \mu_B/at$ (avec $g_J = 3/2$). Cette valeur a été vérifiée expérimentalement par *Thoburn et al* [5].

1.2 Les métaux de transition

1.2.1 Généralités sur les métaux de transition

Les métaux de transition (MT) représentent une large fraction de la classification périodique ; ils constituent essentiellement le bloc d . Dans cette famille, qui représente 90% du tableau de Mendeleiev, nous allons nous intéresser à trois éléments en particulier puisqu'ils possèdent un magnétisme intrinsèque ou induit. C'est le cas du cobalt, du fer et du rhodium.

Le remplissage des niveaux électroniques du fer et du cobalt obéissent aux règles de Klechkowski. Leur configuration électronique est de type : $[Ar]4s^23d^n$ (avec $n = 6$ pour le fer et $n = 7$ pour le cobalt). Bien que cette règle permet d'expliquer la configuration électronique d'un peu plus de 80 % des éléments, le rhodium fait parti des 20 % d'exceptions. Sa configuration électronique s'écrit : $[Kr]5s^14d^8$.

D'une manière générale, les MT possèdent donc une couche d incomplète. Ceci leur confère des propriétés très intéressantes. Ce sont par exemple de bons conducteurs électriques et thermiques (le meilleur étant l'argent). Ils sont plus rigides que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Ils possèdent aussi des températures de fusion élevées (sauf pour le groupe 12 tel que le mercure). Du fait des faibles énergies d'ionisation, les MT possèdent de nombreux degrés d'oxydation (de -3 à +8). Grâce à cette particularité, il est ainsi possible de reproduire toutes les couleurs du spectre du visible. A titre d'exemple, le manganèse à l'état d'oxydation +7 est violet, l'ion Mn^{2+} est rose pâle et le nitrate de cobalt(II) est rouge. Il est intéressant de remarquer que, dans cette grande famille d'éléments, seul trois d'entre eux sont des métaux ferromagnétiques. C'est le cas du fer, du cobalt et du nickel. Déterminons maintenant le moment magnétique du Co.

1.2.2 Magnétisme itinérant

Le Co possède trois électrons de valence appartenant à la couche d . Il possède donc un moment cinétique orbital L égal à 2 et son moment de spin S vaut $3/2$. La couche est plus qu'à moitié remplie ($n = 7 > 5$) donc $J = 7/2$. Le moment magnétique calculé du Co vaut donc $\mu_{th}(Co) = 5,67 \mu_B/at$. Expérimentalement, il a été montré que le Co possède un moment magnétique de $1,72 \mu_B/at$ [6]. Ce désaccord montre que la description du magnétisme du Co (donc des MT) par les règles du magnétisme localisé ne convient pas. En effet, nous avons supposé ici que le mécanisme à l'origine du magnétisme des MT est le même que celui des TR. Or dans les MT, le magnétisme provient des électrons de la couche $3d$. Ces électrons sont décrits par le modèle des électrons itinérants [7]. Ils forment une bande d'énergie (3 à 5 eV) dans laquelle ils peuvent se déplacer librement d'un ion à l'autre du cristal. Ce n'est plus un magnétisme où les niveaux électroniques sont bien définis, mais un magnétisme de bande : ce type de magnétisme est qualifié de *magnétisme itinérant*. Comme ces électrons sont situés sur des couches en périphérie de l'atome, ils subissent fortement les effets extérieurs et en particulier ceux du champ cristallin. Dans les MT, l'énergie de couplage avec le champ cristallin est beaucoup plus importante que celle du couplage spin-orbite, entraînant le blocage du moment cinétique orbital. La principale contribution au moment magnétique des MT est le moment cinétique de spin. Stoner postula que ce magnétisme résulte d'une compétition entre énergie d'échange et énergie cinétique. En effet, dans une couche électronique incomplète, l'énergie d'échange tend à appairier les électrons parallèlement (donc avoir le même état de spin). Cependant, ils ne peuvent pas occuper le même état d'énergie (Principe de Pauli) d'où une augmentation de l'énergie cinétique pour qu'un électron occupe un état d'énergie supérieur. Si la réduction d'énergie due à l'échange (notée I) est supérieure au gain d'énergie cinétique, il y a un ordre ferromagnétique qui apparaît. Cette ordre est ainsi préféré par la matière lorsqu'il existe dans l'élément une différence entre les nombres

d'électrons de spin up N_{\uparrow} et de spin down N_{\downarrow} . Pour une densité d'état au niveau de Fermi $N(E_F)$, lorsque $IN(E_F) > 1$ est vérifiée, le matériau est ferromagnétique. Cette condition constitue le critère de Stoner [8].

1.3 Sur le couplage dans les alliages bi-métalliques de CoTb et FeRh

1.3.1 Le CoTb

Les systèmes intermétalliques TR-MT ont suscité un vif intérêt puisqu'ils offrent une grande variété de comportements magnétiques provenant de la combinaison entre magnétisme localisé $4f$ de la TR et magnétisme itinérant $3d$ du MT. Les mécanismes permettant de coupler ces deux magnétismes, si différents, ont énormément intéressé les scientifiques. Les électrons de cœur $4f$ de la TR ne peuvent pas se coupler directement aux électrons $3d$ du MT. Campbell fut le premier à souligner que l'interaction d'échange TR-MT, bien qu'indirecte, ne pouvait être de nature RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida) [9]. Depuis, il est communément admis que le couplage entre TR et MT fait appel à deux types d'interaction [10] :

- Les moments de spin $4f$ et $5d$ de la TR subissent une interaction directe locale dont le signe dépend du niveau de remplissage électronique de la couche $4f$ de la TR. Ainsi pour une TR lourde (resp. légère) cette interaction directe est positive (resp. négative).
- Interaction entre le moment de spin $5d$ de la TR et le moment de spin $3d$ du MT. Dans le cas d'une TR lourde, cette interaction est négative et positive dans le cas d'une TR légère.

Ainsi, c'est par le biais de deux interactions que s'établit l'échange TR-MT. Comme l'illustre la figure 1.3, c'est le signe du couplage SO au niveau électronique $4f$ qui détermine la nature du couplage entre un atome de MT et un atome de TR. Pour l'alliage CoTb, le couplage $3d - 5d$ est négatif car le Tb est une TR lourde.

L'interaction TR-MT permet de transmettre la forte anisotropie magnétocristalline des atomes de TR aux atomes de MT à basse température [11],[12]. Elle reste toutefois relativement faible par rapport à l'interaction MT-MT mais est supérieure à l'interaction TR-TR.

Dans les alliages amorphes TR-MT obtenue sous forme de couches minces (d'épaisseur de quelques nanomètres à quelques micromètres), il n'y a pas de périodicité spatiale. Les moments magnétiques des TR, localisés, ne sont pas affectés par le désordre structural, alors que le moment magnétique de la MT y est beaucoup plus sensible. Les fluctuations du champ cristallin de site à site sont responsables d'une distribution aléatoire de la direction locale d'anisotropie de la TR, ce qui se traduit, sauf pour le gadolinium, par la non colinéarité des moments de TR [13]. Cela donne lieu à des structures magnétiques, dites en éventail, très variées selon le niveau de remplissage de la couche $4f$ de la TR. La figure 1.4 illustre quelques exemples de structure magnétique qu'il est possible d'obtenir.

Dans un système comme le CoTb où les moments des deux sous-réseaux sont antiparallèles, l'aimantation totale de l'alliage est donnée par la différence des contributions des deux sous-réseaux pondérée par leur stœchiométrie :

$$|M_{CoTb}(x_{Co}, T)| = |M_{Co}x_{Co} - M_{Tb}(T)(1 - x_{Co})| \quad (1.3)$$

où x_{Co} est le pourcentage de Co dans l'alliage. Dans cet alliage ferrimagnétique et pour une température donnée, il est possible d'annuler l'aimantation pour une certaine concentration de Tb. Cette composition de Tb annulant exactement le moment du Co est appelée "*composition de compensation*". De plus, la variation de l'aimantation du Tb et du Co en fonction de la température sont très différentes. L'allure de l'aimantation spontanée en fonction de la température

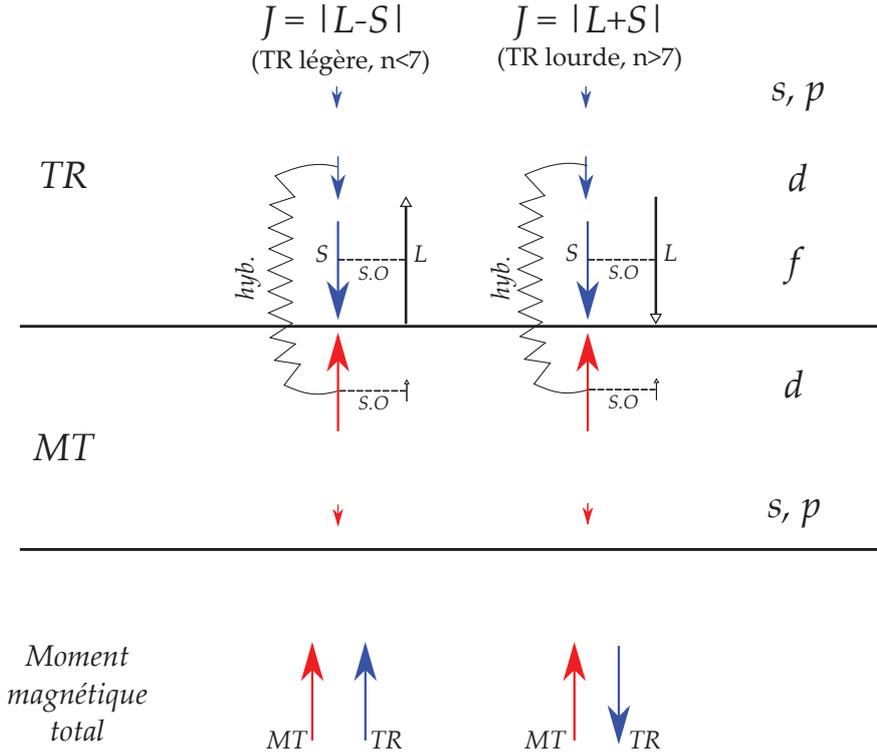


FIGURE 1.3 – Interaction entre les moments magnétiques dans les alliages TR-MT dans le cas d’une TR légère et lourde. Dans la partie supérieure, sont décomposées la contribution des électrons de conduction s, p et d et la contribution des électrons f d’une TR (flèches bleus). Dans la partie du milieu, la contribution des électrons de conduction s, p et d du MT sont décomposées (flèches rouges). La ligne horizontale (S.O) représente l’interaction spin-orbite. Dans la partie basse est résumé le couplage des moments magnétiques de la TR et du MT en fonction du type de la TR. Figure inspirée de [10].

peut être défini par l’équation suivante [14] :

$$M(T) = M(0)(1 - s\tau^{3/2} - (1 - s)\tau^{5/2})^\beta \quad (1.4)$$

Avec $\tau = T/T_{Curie}$ la température réduite, $\beta \approx 1/3$ l’exposant critique et s ($s_{Tb} = 1.0$ et $s_{Co} = 0.11$) le paramètre de forme [15]. Selon leurs différences de température de Curie, la dépendance en température de l’aimantation du Tb et du Co sont bien différentes. En effet, du à sa faible température de Curie ($T_{Curie}(Tb)=237$ K), l’aimantation du Tb diminue rapidement, si bien que l’aimantation du Tb est nulle à température ambiante. Tandis que pour le Co, autour de l’ambiante son aimantation peut être considérée comme constante ($T_{Curie}(Co)=1400$ K)). Ainsi, du fait de ces deux comportements différents en fonction de la température, et du couplage anti-parallèle entre les deux sous-réseaux, il est possible, pour une composition donnée d’annuler l’aimantation de cet alliage pour une certaine température appelée "température de compensation" (T_{comp}). Pour l’alliage $Co_{80}Tb_{20}$, T_{comp} se situe autour de 300 K (cf figure 1.5).

En jouant sur le couple " x_{Co}/T ", il est possible d’ajuster les propriétés magnétiques de l’alliage CoTb sur une large gamme de valeurs. C’est cette particularité qui a fait que les alliages CoTb ont été largement utilisés dans l’industrie. Dès 1988, des films magnétiques de CoTb sont introduits sur le marché dans des disques magnéto-optiques. Ils permettent de stocker de l’information durablement (au moins 30 ans [18]) avec la possibilité d’effacement et de réécriture quasi-illimitée (10^6 cycles écriture/effacement [19]). Pour écrire l’information sur un tel disque, un LASER est utilisé pour chauffer localement une région afin de provoquer un changement d’état du média. Un champ magnétique est ensuite appliqué pour choisir l’orientation de l’aimantation de cette

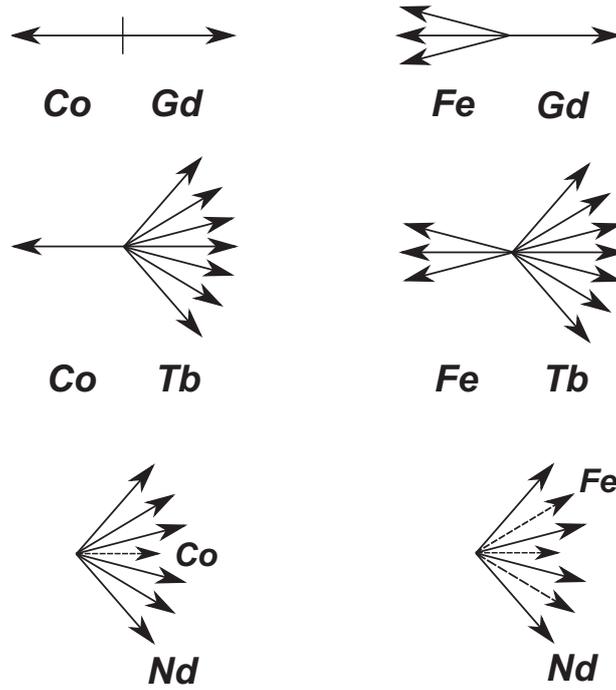


FIGURE 1.4 – Différents types de structures magnétiques selon la combinaison TR-MT choisie.

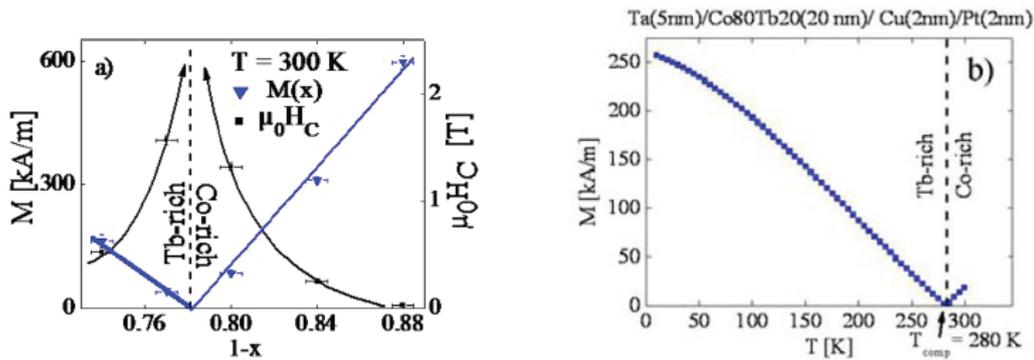


FIGURE 1.5 – Pour un film de 20 nm de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ (a)Évolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction de la concentration de Co à température ambiante [16]. (b)Évolution de l'aimantation en fonction de la température [17]

zone. Une aimantation orientée vers le bas (\downarrow) équivaut à un 0 et une aimantation orientée vers le haut (\uparrow) équivaut à un 1. L'information est ainsi stockée binairesment par une succession de 0 et 1. La lecture du disque consiste à détecter l'influence du média magnétique sur la polarisation de la lumière. Cette détection peut se faire soit en transmission (effet Faraday [20]) soit en réflexion (effet Kerr [21]). Pour être utilisé dans un disque magnéto-optique, un alliage doit pouvoir conserver durablement l'information stockée et avoir une température de Curie pas trop élevée, afin de ne pas utiliser des puissances d'écritures trop grandes. Même s'il existe des matériaux à plus faible température de Curie, les alliages CoTb sont plus adaptés pour les disques magnéto-optiques. En effet, si la composition de l'alliage est choisie afin d'avoir T_{comp} proche de la température ambiante, l'aimantation sera alors nulle au point de compensation, et le couple exercé par le champ magnétique appliqué sur l'aimantation sera faible. Cela conduira à des champs coercitif très élevés (*cf* figure 1.5.(a)) rendant ainsi l'information stockée très stable à température ambiante. De plus, un changement de seulement quelques degrés suffit

à faire diminuer la coercivité pour une écriture facile [22]. Cette T_{comp} donne donc à l’alliage CoTb des propriétés magnétiques très particulières. Cependant, le CoTb n’a pas encore livré tous ses secrets. Alebrand *et al* montre la possibilité de contrôler l’aimantation de film de CoTb uniquement à l’aide d’une lumière polarisée circulairement, sans qu’un champ magnétique soit appliqué [23]. Cet effet a été initialement montré par Stanciu *et al* dans des alliages de FeCoGd [24]. Cependant, le FeCoGd ne possède pas une forte anisotropie comme le CoTb, ce qui le rend moins stable thermiquement et en fait donc un mauvais candidat pour le stockage de l’information. Curieusement, le retournement optique de l’aimantation (AOS pour All-optical switching en anglais) semble être intimement lié à T_{comp} . En effet, Alebrand *et al* précise que l’AOS n’est observé que pour les échantillons avec $T_{amb} < T_{comp} < T_{Curie}$. La compréhension de ce nouveau phénomène a amené durant ces dernières années à s’interroger sur les mécanismes fondamentaux opérant, tel que la dynamique de l’aimantation des sous-réseaux de l’alliage de CoTb et plus généralement dans les systèmes TR-MT ferrimagnétiques. L’hybridation $3d - 5d$ impacte fortement la dynamique de l’aimantation des sous-réseaux. En effet, les TR sont connues pour avoir un temps de thermalisation beaucoup plus élevé que les MT (autour de $T_{therm} = 750$ fs contre $T_{therm} \approx 100 - 300$ fs). López *et al* ont montré que dans les films de CoTb ce temps de thermalisation reste inchangé pour le Co mais est fortement diminué pour le Tb. Ainsi pour le Co $T_{therm} = 180$ fs et pour le Tb $T_{therm} = 280$ fs [25]. Allier du Tb à du Co accélère le taux de désaimantation d’un facteur deux pour le Tb. De plus les auteurs remarquent que cette désaimantation est d’autant plus efficace lorsqu’elle s’effectue au voisinage de T_{comp} et devient plus longue au voisinage de T_{Curie} . Ce résultat peut s’expliquer par le fait qu’au voisinage de T_{comp} le transfert de moment angulaire permettant la désaimantation est plus efficace alors qu’au voisinage de T_{Curie} les fluctuations critiques de spins augmentent le temps de thermalisation. Comme le temps de renversement de l’aimantation du Tb et du Co s’effectue sur une échelle de temps similaire (< 500 fs), il existe un bref moment où l’alliage n’est plus ferrimagnétique mais ferromagnétique. Alebrand *et al* émet l’hypothèse que cet état transitoire ferromagnétique est responsable de l’AOS [25].

En résumé, le CoTb est un alliage magnétique qui se distingue par ses propriétés magnétiques facilement ajustables (changement de x_{Co} ou de la température). De plus, la physique au point de compensation est très riche et est toujours un sujet de recherche intense.

1.3.2 Le FeRh

La combinaison d’un métal magnétique $3d$ (Fe) avec un métal non magnétique $4d$ (Rh) permet, par effet d’alliage, d’augmenter le magnétisme de ces métaux. Le moment porté par les atomes de Fe dans cet alliage est plus élevé que dans le Fe massif seul ($2,2 \mu_B/at$ dans le massif contre $3 \mu_B/at$ dans l’alliage). De plus, de par sa proximité avec les atomes de Fe, le Rh peut devenir ferromagnétique avec un moment magnétique induit de $0,9 \mu_B/at$. L’une des propriétés, et certainement la plus originale de cet alliage, est la transition d’un état antiferromagnétique (AFM) vers un état ferromagnétique (FM) à une température $T = 350$ K, juste au-dessus de l’ambiante. C’est une propriété pour le moins inhabituelle puisque l’augmentation de température entraîne, pour la plupart des matériaux magnétiques, une transition d’un état FM vers un état paramagnétique au-dessus de leur température de Curie. Les matériaux antiferromagnétiques quant à eux, transiteront vers un état paramagnétique en chauffant au-dessus de la température de Néel. Le couplage antiferromagnétique dans cet alliage MT-MT n’est pas, comme précédemment réalisé entre deux sous-réseaux de deux éléments, mais dans le sous-réseaux d’une même espèce atomique, le fer dans le cas présent. En effet, lorsqu’il est dans son état AFM, ce sont les atomes de Fe qui sont couplés anti-parallèlement entre eux. Dans cet état, le Rh n’est pas magnétique. Au dessus de 350 K, le couplage entre atomes de Fe change et l’alliage passe d’un état AFM vers un état FM où les atomes de Fe sont couplés parallèlement entre eux avec apparition d’un moment magnétique sur le Rh. Cette particularité a suscité beaucoup d’intérêt et son histoire débute dès 1939 avec Fallot et Hocart qui remarquent un accroissement important de l’aimantation en fonction de la température pour un alliage de fer contenant 50% de Rh [26]. Ils constatent que

la température à laquelle le phénomène se produit et l'amplitude de l'accroissement de l'aimantation varie en fonction de la teneur en Rhodium de l'alliage. De plus, cette transition s'effectue dans une gamme très étroite de concentration, environ 5% autour de la composition équimolaire. Pour eux, ce phénomène résulte d'une transformation de phases cristallines au sein de l'alliage. L'alliage doit passer d'une phase cubique à faces centrées (*cfc*) paramagnétique à une phase cubique centrée (*cc*) de type CsCl ferromagnétique. En 1961, De Bergevin et Muldower confirment les observations de Fallot en observant eux aussi une transition magnétique dans le système FeRh. Mais selon ces auteurs, cette transition se fait sans changement structurale. Elle se manifeste lorsque la maille de type CsCl subit une variation relative $\frac{\Delta a}{a} = 0.003$ [27]. Dans l'état ferromagnétique le paramètre de maille a est plus grand que dans l'état non ferromagnétique. De plus ils sont les premiers à supposer que l'état non ferromagnétique correspond à un ordre antiferromagnétique en s'appuyant sur des mesures de diffraction de neutron.

Après cette date, un nombre considérable de publications ont été consacrées à ce système. Il est montré que la température de transition peut être modifiée par application d'une pression [28], ou d'un champ magnétique [29]. Il est aussi montré que cette transition est accompagnée d'un effet magnétorésistif avec une diminution de la résistivité électrique, qui est fortement modifiée dès que l'on s'écarte de la composition équiatomique [30].

Cependant, le mécanisme physique de la transition reste une énigme. Kittel en 1960 [31] fut le premier à proposer un modèle phénoménologique. Il applique sur la transition magnétique du FeRh son modèle de transition ferromagnétique-antiferromagnétique, utilisé pour certains cristaux magnétiques. Ce modèle est basé sur des considérations thermodynamiques, où le système est divisé en deux sous-réseaux identiques possédant des aimantations qui interagissent par l'intermédiaire d'un paramètre d'échange (l'énergie d'échange magnétoélastique). Ce paramètre dépend de la maille élémentaire et change de signe pour une valeur critique du volume de cette maille. Cependant, des mesures effectuées sur l'entropie magnétique comparées à des calculs de la variation d'entropie du réseau associé au modèle de Kittel montrent une nette différence [29]. Kouvel suppose que cette différence est liée à l'apparition d'un moment magnétique sur le Rh à la transition, ce qui augmente l'entropie magnétique de l'état ferromagnétique et qui n'est pas pris en compte dans le modèle de Kittel [32]. D'autres modèles ont été proposés comme la fluctuation de spin, où la transition résulte des deux états magnétiques du Rh interagissant avec les interactions d'échange ferromagnétiques Fe-Rh et antiferromagnétiques Fe-Fe [33].

Le diagramme de phase du FeRh présente une grande richesse de phases structurales et magnétiques (présenté sur la figure 1.6) selon sa stœchiométrie ainsi que de la température. Seul deux phases retiendrons notre attention : la phase *A1* et la phase *B2*. Dans la phase *A1* (présentée sur la figure 1.7.a), l'alliage FeRh, adopte une structure cristallographique de type *cfc* où chaque site a une probabilité de 50% d'avoir un atome de Fe ou de Rh. On dit que cette phase *A1* n'est pas ordonnée chimiquement, elle est ferromagnétique pour toute température. Cette phase est adoptée pour des alliages riches en Rh ou à haute température. Ensuite, la phase *B2*, présentée sur la figure 1.7.b, apparaît lorsque l'alliage est composé entre 10% et 52% at. de Rh. Cette phase *cc* (de type CsCl), est composée d'un atome de Rh au milieu d'une maille cubique de Fe. Dans cette phase chimiquement ordonnée, pour une composition proche de 50% at. de Rh, a lieu une transition d'un état AFM vers un état FM au-dessus de 50°C et au-delà de 367 ° C cette phase devient paramagnétique. Le moment magnétique de cette phase ordonnée *cc* augmente avec la concentration en Rh jusqu'à une valeur maximale atteinte pour une composition de 25% at. de Rh (figure 1.6.b).

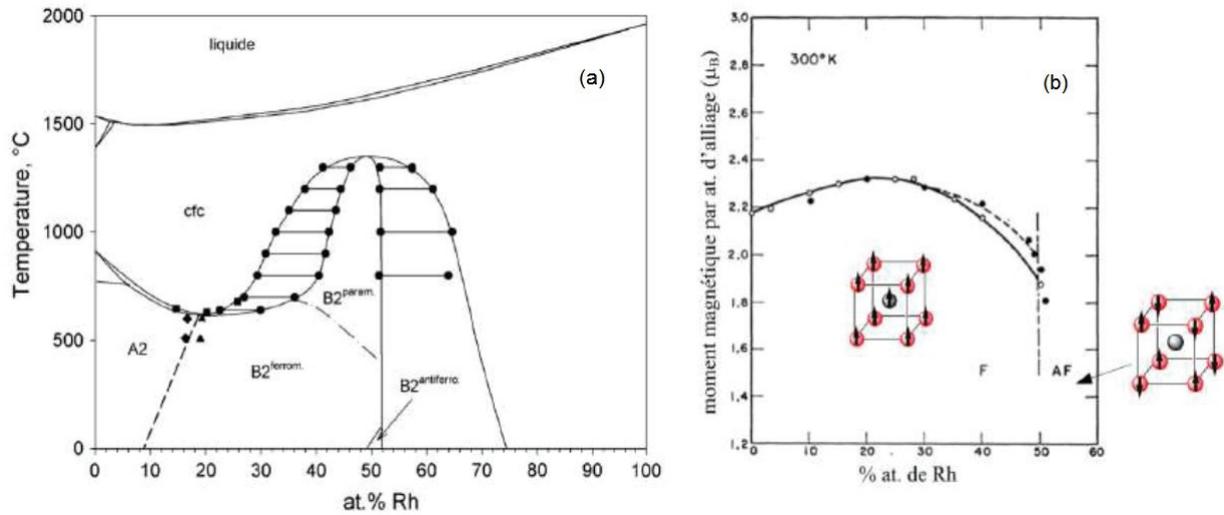


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase de l’alliage FeRh (a) [34]. Evolution du moment magnétique de l’alliage FeRh en fonction de la teneur en Rh (b) [35]

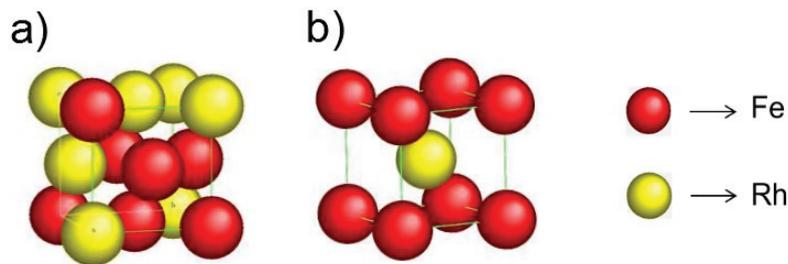


FIGURE 1.7 – Phase *A1* (a), phase *B2* (b)

L’alliage FeRh présente un intérêt technologique certain, notamment pour l’enregistrement magnétique à haute densité. Il a été proposé d’utiliser des bicouches de FePt/FeRh couplées par interaction d’échange pour l’enregistrement magnétique thermiquement assisté. En effet, la transition métamagnétique AFM-FM du FeRh pourrait être utilisée pour abaisser le champ coercitif de la couche à forte anisotropie de FePt [36]. Ainsi, au-dessus de $T_{AFM/FM}$, la couche de FeRh dans son état FM aide au retournement de l’aimantation de la couche de FePt. Les données sont ensuite stockées au-dessous de $T_{AFM/FM}$ où le FeRh est AFM. Plus récemment, Marti *et al* ont montré la faisabilité de construire des mémoires vives antiferromagnétiques basées sur l’effet magnétorésistif du FeRh [37]. Les états FM et AFM du FeRh n’ont pas la même résistance, ainsi la détection de ces deux états peut permettre d’avoir un état lecture et un état écriture par variation de la température.

Bibliographie

- [1] Prisma Media. Les terres rares, qu'est-ce que c'est ? (Site consulté le 04-05-2017), 2014.
- [2] K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, and G. Lefebvre. Panorama 2014 du marché des Terres Rares. page 194, 2015.
- [3] MA Ruderman and Charles Kittel. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, 96(3) :72–75, 1954.
- [4] J M Baker and B Bleaney. The Nuclear Spin and Magnetic Moment of Terbium 159. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 68(3) :257, 1955.
- [5] W. C. Thoburn, S. Legvold, and F. H. Spedding. Magnetic Properties of Terbium Metal. *Phys. Rev.*, 112(1953) :56–58, 1958.
- [6] Isabelle M L Billas, A Châtelain, and Walt A de Heer. Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters. *Science*, 265(5179) :1682–1684, 1994.
- [7] H Alloul. *Physique des électrons dans les solides : Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. I*. Annales de la Faculté des sciences de l'Université de Clermont : Physique. Les éd. de l'école polytechnique, 2007.
- [8] Stoner, E.C. Collective electron ferromagnetism in metals and alloys. *J. Phys. Radium*, 12(3) :372–388, 1951.
- [9] I A Campbell. Indirect exchange for rare earths in metals. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 2(3) :L47–L50, may 1972.
- [10] M S S Brooks, L Nordström, and B Johansson. Rare-earth transition-metal intermetallics. *Physica B*, 172 :95–100, 1991.
- [11] N.H. Duc. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, Amsterdam, 1997.
- [12] J.J.M. Franse and R.J. Radwański. *Handbook of Magnetic Materials*. Ed. k.h.j. edition, 1993.
- [13] B. Boucher. Bulk Magnetic properties of amorphous Tb₅₂Ag₄₈. Evidence of a strong local anisotropy. *Physica Status Solidi (a)*, 40(1) :197–203, mar 1977.
- [14] Michael D. Kuz'min, Manuel Richter, and Alexander N. Yaresko. Factors determining the shape of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of a ferromagnet. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(10) :1–4, 2006.
- [15] M D Kuz'min, A S Chernyshov, V K Pecharsky, K A Gschneidner Jr., and A M Tishin. Temperature dependence of the ferromagnetic order parameter in Gd, Tb, and Dy. *Physical Review B*, 73(13) :132403, 2006.

- [16] M. Gottwald, M. Hehn, F. Montaigne, D. Lacour, G. Lengaigne, S. Suire, and S. Mangin. Magnetoresistive effects in perpendicularly magnetized Tb-Co alloy based thin films and spin valves. *Journal of Applied Physics*, 111(8) :1–4, 2012.
- [17] Matthias Gottwald. *Nouveaux systemes modeles a aimantation perpendiculaire pour l'etude des effets de transfert de spin*. PhD thesis, Nancy Universite, 2011.
- [18] S Mueller. *Upgrading and Repairing PCs*. Safari Tech Books Online. Que, 2003.
- [19] Bernard Prost. *Disques Optiques*. Ed. Techniques Ingenieur, 1995.
- [20] Masud Mansuripur. The Faraday Effect. *Optics and Photonics News*, 10(11) :32, nov 1999.
- [21] Umesh Tiwari, R. Ghosh, and P. Sen. Theory of magneto-optic Kerr effects. *Physical Review B*, 49(3) :2159–2162, jan 1994.
- [22] Jacques FERRE. *Application de la magnéto-optique*, volume 1. Techniques de l'Ingenieur, 2017.
- [23] Sabine Alebrand, Matthias Gottwald, Michel Hehn, Daniel Steil, Mirko Cinchetti, Daniel Lacour, Eric E. Fullerton, Martin Aeschlimann, and Stéphane Mangin. Light-induced magnetization reversal of high-anisotropy TbCo alloy films. *Applied Physics Letters*, 101(16) :162408, oct 2012.
- [24] C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh, and Th. Rasing. All-Optical Magnetic Recording with Circularly Polarized Light. *Physical Review Letters*, 99(4) :047601, jul 2007.
- [25] Sabine Alebrand, Ute Bierbrauer, Michel Hehn, Matthias Gottwald, Oliver Schmitt, Daniel Steil, Eric E Fullerton, Stéphane Mangin, Mirko Cinchetti, and Martin Aeschlimann. Subpicosecond magnetization dynamics in TbCo alloys. *PHYSICAL REVIEW B*, 89, 2014.
- [26] Fallot M. and Hocart R. Sur l'apparition du ferromagnétisme par élévation de température dans des alliages de fer et de rhodium. *Rev. Sci.*, 77 :498–499, 1939.
- [27] François De Bergevin and Léonard Muldawer. Etude cristallographique de certains alliage fer-rhodium. *Comptes Rendus Acad. Sci*, 252 :1347, 1961.
- [28] R. C. Wayne. Pressure Dependence of the Magnetic Transitions in Fe-Rh Alloys. *Physical Review*, 170(2) :523–527, jun 1968.
- [29] J B McKinnon, D Melville, and E W Lee. The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 3(1S) :S46–S58, may 1970.
- [30] C J Schinkel, R Hartog, and F H A M Hochstenbach. On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 4(9) :1412–1422, sep 1974.
- [31] C. Kittel. Model of Exchange-Inversion Magnetization. *Physical Review*, 120(2) :335–342, oct 1960.
- [32] J. S. Kouvel. Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudo-binary Variants. *Journal of Applied Physics*, 37(3) :1257–1258, mar 1966.
- [33] M. E. Gruner, E. Hoffmann, and P. Entel. Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in alpha- FeRh. *Physical Review B*, 67(6) :064415, feb 2003.
- [34] Jozef Balun, Luiz Eleno, and Gerhard Inden. Phase equilibria in the Fe–Rh–Ti system I. Experimental results. *Intermetallics*, 15(9) :1237–1247, sep 2007.
- [35] G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, and R. Nathans. Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys. *Physical Review*, 131(1) :183–190, jul 1963.
- [36] Jan-Ulrich Thiele, Stefan Maat, and Eric E. Fullerton. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media. *Applied Physics Letters*, 82(17) :2859–2861, apr 2003.

- [37] X. Marti, I. Fina, C. Frontera, Jian Liu, P. Wadley, Q. He, R. J. Paull, J. D. Clarkson, J. Kudrnovský, I. Turek, J. Kuneš, D. Yi, J-H. Chu, C. T. Nelson, L. You, E. Arenholz, S. Salahuddin, J. Fontcuberta, T. Jungwirth, and R. Ramesh. Room-temperature antiferromagnetic memory resistor. *Nature Materials*, 13(4) :367–374, jan 2014.

Chapitre 2

Elaboration des nanoparticules et techniques expérimentales de caractérisation

Dans ce chapitre, nous décrirons la méthode d'élaboration des nanoparticules ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour déterminer leurs propriétés structurales et magnétiques.

2.1 *MS-LECBD*

Les nanoparticules étudiées lors de cette thèse ont été élaborées au sein de la Plateforme LYonnaise de Recherche sur les Agrégats (*PLYRA*) par la technique Mass Selected Low Energy Cluster Beam Deposition (*MS-LECBD*) présentée sur la figure 2.1. Cette technologie par voie physique nous permet de nous affranchir des impuretés et ligands fixés sur les agrégats que l'on pourrait retrouver avec les méthodes par voie chimique. Cette technique possède aussi l'avantage de « l'effet mémoire ». En effet, les agrégats sont déposés sur un substrat avec une énergie cinétique bien inférieure à l'énergie de liaison entre les atomes composant l'agrégat. Elle conserve donc la forme et les propriétés immédiatement acquises après leur formation. Comme la synthèse s'effectue en phase gazeuse, cette technique permet d'obtenir des agrégats de tout type de matériau (même les plus réfractaires) et permet d'ajuster la stœchiométrie. Nous pouvons distinguer trois étapes lors de la préparation d'un échantillon : la nucléation des nanoparticules, le tri en taille des agrégats et enfin le dépôt sur un substrat. Ces différentes étapes sont décrites dans les sous-parties suivantes.

2.1.1 Génération des nanoparticules

La technique *LECBD* s'appuie sur la méthode de vaporisation LASER mis au point par R. E. Smalley et qui lui permit de synthétiser les premiers agrégats de C_{60} en 1982 [1]. Son principe est le suivant : une cible est vaporisée par une source LASER. Lors de la synthèse des agrégats un LASER Nd :YAG fonctionnant à 532 nm sur des impulsions de 10 ns à 300 mW avec un taux de répétition de 20 Hz est utilisé. La cible est un barreau animé d'un mouvement hélicoïdale afin d'être abrasé uniformément. Un plasma d'atomes est formé par cette pulvérisation et les atomes chauds composants le plasma se condensent, formant alors des gouttelettes de matière de la même façon que des gouttes d'eau dans un cumulo nimbus. Cette phase de germination est primordiale car en fonction de leur temps de vie, les complexes formés par la collision entre deux

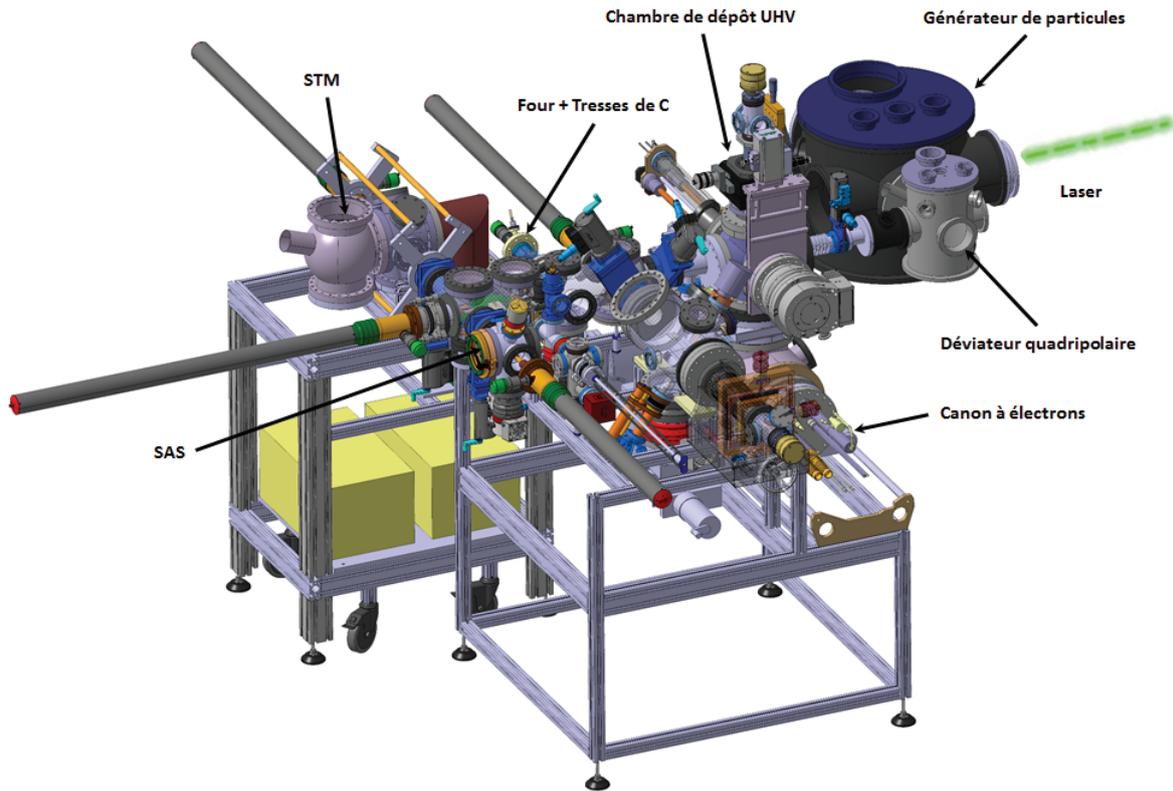


FIGURE 2.1 – Représentation 3D du dispositif expérimental *MS-LECBD* au PLYRA.

atomes vont pouvoir donner naissance à un germe stable pour la nucléation, et donc plusieurs étapes d'accrétion plus tard, à une nanoparticule. Cependant, ces germes ne sont pas stables. Lors des collisions les atomes conservent suffisamment d'énergie pour se dissocier. Il y a donc compétition entre stabilisation et dissociation. La stabilisation des germes s'effectue par le biais de collisions avec un gaz porteur. A chaque collision, les atomes du gaz porteur repartiront avec une part d'énergie prise aux complexes excités, leur permettant de se stabiliser. Cette part d'énergie sera proportionnelle au rapport de la masse des molécules composant le gaz porteur et de la masse du complexe à stabiliser. Ainsi, l'utilisation d'un gaz porteur lourd entraînera la création de nombreux germes et par la suite de grosses nanoparticules. De même, plus le gaz porteur est froid et plus le complexe excité sera stabilisé. Nous avons choisi d'utiliser de l'hélium pour la synthèse de nos échantillons.

Le système (gaz porteur + agrégats) subit ensuite une détente adiabatique en passant par une buse frontière entre la chambre source pressurisée à 30 mbar et une autre chambre qui la contient (appelée "générateur de particules" sur la figure 2.1), placée sous vide secondaire. Cette détente a pour conséquence la formation d'un jet supersonique entraînant un refroidissement brutal du système, ingrédient indispensable à la synthèse de nanoparticules en phase gazeuse. Les vitesses de trempes lors de ce processus sont très élevées et estimées à 10^8 K/s. Le paramètre clé lors de cette détente est la sursaturation définie comme le ratio entre la concentration en précurseurs (les entités chimiques qui vont former les germes lors de la nucléation) et leur concentration à l'équilibre thermodynamique. Lorsque ce ratio est supérieur à 1, le milieu n'est plus à l'équilibre thermodynamique et la nucléation peut commencer.

Le système traverse ensuite un écorceur, séparant la chambre « générateur de nanoparticules » et la chambre suivante placée sous vide secondaire, et qui a pour rôle de mettre en forme le faisceau (cf. figure 2.2). En effet, la pression à l'extérieur de la buse, dans la chambre « générateur de nanoparticules », n'est pas nulle. Il existe un vide résiduel qui, à l'image d'un avion de chasse dépassant le mur du son, va entraîner l'apparition d'une onde de choc. Ces turbulences peuvent entraîner l'apparition de flux laminaire au centre du jet avec pour conséquence son réchauffe-

ment. Pour éviter ceci, un écorceur est placé à quelques centimètres de la sortie de la buse afin d'éliminer ce flux laminaire, stabilisant ainsi le jet supersonique. Il a la forme d'une exponentielle afin de ne pas perturber l'hydrodynamique du jet. Un schéma illustrant les différents éléments cités composant la chambre source est présenté sur la figure 2.2. Nous avons choisi de ne pas nous étendre sur les processus de germination et de détente supersonique, ces notions ayant été abordées plus en détail dans la thèse de D. Hapiuk [2].

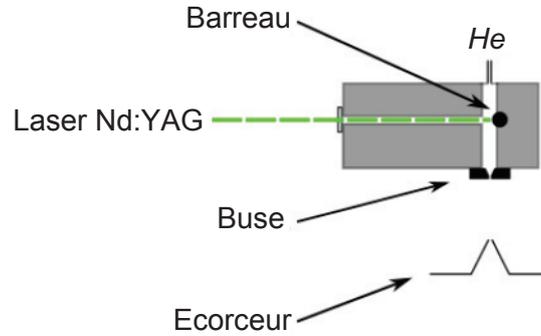


FIGURE 2.2 – Illustration de la chambre source où se forment les nanoparticules

2.1.2 Sélection des agrégats en taille

Le système passe ensuite dans une enceinte sous vide secondaire contenant un déviateur électrostatique quadripolaire. A ce niveau, la nucléation est terminée et le jet d'agrégat est composé de nanoparticules de différents diamètres. Une chambre de dépôt est placée dans l'axe de la chambre « générateur de nanoparticule », nous permettant ainsi de connaître la distribution de diamètre en sortie du "générateur de nanoparticules". Grâce à une étude par microscopie électronique à transmission (MET) (technique détaillée dans la prochaine sous section), nous avons déterminé la distribution de diamètre sur des agrégats de cobalt (voir figure 2.3). Ces agrégats ont des diamètres allant de 2 à 10 nm et la distribution de diamètre peut être approximée par une distribution de type log-normale avec un diamètre médian de 3,3 nm et une dispersion de 40 %.

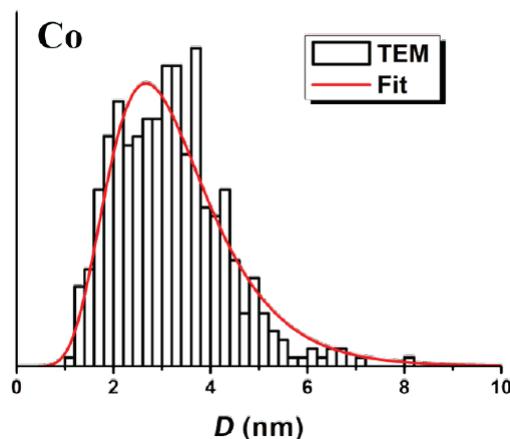


FIGURE 2.3 – Histogramme de taille d'agrégats de Co synthétisés par *LECBD* non triés en taille. Ligne continue rouge correspond à un ajustement de type log-normale [3].

Le jet d'agrégats est composé essentiellement de nanoparticules neutres. Cependant une petite partie des agrégats est obtenue sous forme ionique (3 à 5 %). A l'aide d'un dispositif quadripolaire,

il est possible de sélectionner une partie de ces agrégats chargés réduisant ainsi considérablement la dispersion de diamètre initiale. Cette réduction de dispersion de diamètre est montrée sur la figure 2.4 par étude MET d'agrégats de cobalt triés en taille. La distribution de diamètre des agrégats triés en taille peut être modélisée par une distribution gaussienne avec une dispersion relative inférieure à 20 %.

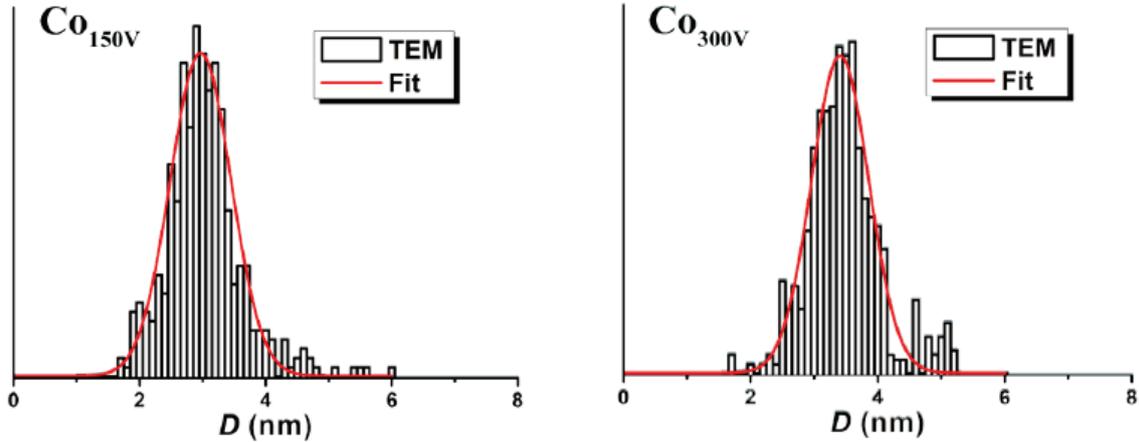


FIGURE 2.4 – Histogrammes de taille d'agrégats de Co synthétisés par *MS-LECBD* triés en taille. Ligne continue rouge correspond à un ajustement de type gaussien [3].

Le principe de ce déviateur quadripolaire est équivalent à un spectromètre de masse. Il est formé de quatre électrodes de même géométrie hyperbolique et polarisées alternativement $\pm U$. L'énergie fournie par le déviateur permet de dévier les particules selon un angle dépendant de la masse des agrégats selon l'équation :

$$E_{cinétique} = E_{électrostatique} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{2}m.v^2 = qU \quad (2.2)$$

m étant la masse de la particule, v la vitesse dans la direction de déviation, q la charge élémentaire de l'électron et U la tension de déviation. En première approximation, la vitesse des agrégats peut être considérée comme constante quels que soient leurs diamètres. Appliquer une tension dans le quadripole va permettre à une catégorie d'ions d'avoir une trajectoire déviée adéquate pour être transmis à travers le déviateur. Cette sélection en énergie cinétique est une sélection en masse (équivalent à un nombre d'atomes) (*cf* équation 2.2). Des études menées sur des agrégats de platine ont montré que la vitesse des agrégats est de 570 ± 30 m/s [4]. Cette incertitude est due d'une part à une distribution statistique des vitesses autour d'une valeur moyenne, et d'autre part à un décalage des vitesses dépendant de la masse de la particule et variant comme $m^{-1/7}$. La sélectivité de ce déviateur est d'autant meilleure que le faisceau entrant et sortant est le plus parallèle possible afin de bloquer les trajectoires indésirables. Pour cela des diaphragmes de 6 mm de diamètre ont été choisis afin de mettre en forme le faisceau, conséquence d'un compromis entre luminosité et sélectivité. La figure 2.5 représente la dispersion de trajectoires d'un faisceau parallèle de particules chargées dans le déviateur quadripolaire possédant des énergies cinétiques différentes initialement. Nous notons qu'à la sortie du déviateur une gamme de masse étroite (donc de taille) est transmise, le reste étant bloqué par les pièces du déviateur ou par les diaphragmes.

La réduction de la dispersion en taille est un intérêt capital pour étudier les effets de taille finie sur les propriétés physiques d'un système.

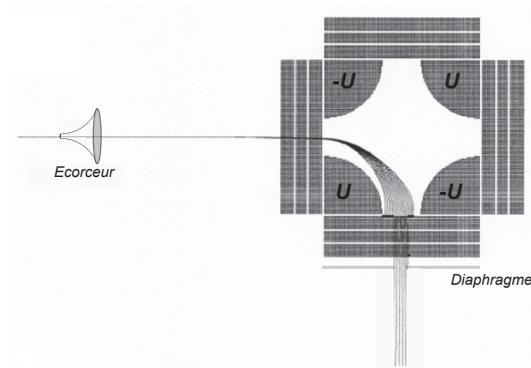


FIGURE 2.5 – Illustration des trajectoires pour un faisceau parallèle d'agrégats avec une énergie cinétique non constante.

2.1.3 La chambre de dépôt

Après l'étape de sélection en taille, les agrégats arrivent ensuite dans une chambre sous ultra-vide (Ultra High Vacuum en anglais, UHV) (10^{-10} mbar en vide statique) afin d'être déposés sur un substrat. Pour connaître les propriétés intrinsèques des nanoparticules, il est important de limiter les interactions magnétiques entre agrégats. Pour cela, en contrôlant le taux d'agrégats arrivant dans la chambre UHV à l'aide d'une cage de Faraday, le temps de dépôt est ajusté afin d'obtenir une distance entre particules d'environ 20 nm. Le courant mesuré par l'impact d'agrégats chargés sur la cage est de l'ordre du pico-ampère. Le temps de synthèse d'un échantillon trié en taille est relativement long étant donné la faible quantité d'agrégats chargés dans le système (gaz porteur + agrégat). Deux types d'échantillons sont synthétisés au PLYRA. Le premier est un co-dépôt d'agrégats avec une matrice. Pour cela, un canon à électrons, placé au dessous de la chambre de dépôt, évapore une matrice et se dépose en même temps que les nanoparticules sur un substrat faisant un angle de 45° avec le faisceau d'agrégats. Grâce à une microbalance à Quartz, l'épaisseur de la matrice peut être ajustée afin de contrôler la concentration volumique des particules. Ce type d'échantillon aura comme nomenclature dans la suite : [agrégat_{taille en nm}]matrice. Le deuxième type d'échantillon est un dépôt séquentiel de matrice et de nanoparticule. L'échantillon est alors un "mille-feuille" alternant couches de matrice et d'agrégats. Dans ce cas, nous avons un contrôle de la distance inter-particule dans le plan (en ajustant la densité d'agrégats par couche) mais aussi la distance inter-particule entre les plans (en ajustant l'épaisseur d'une couche de matrice). Ce type d'échantillon aura comme nomenclature dans la suite : agrégat_{taille en nm}|matrice. Lors de cette thèse nous avons privilégié l'étude de ce deuxième type d'échantillon étant donné qu'il permet un meilleur contrôle de l'environnement des nanoparticules nous rapprochant ainsi des informations sur les entités individuelles et non collectives. Sur la figure 2.6 sont représentés ces deux types d'échantillons.

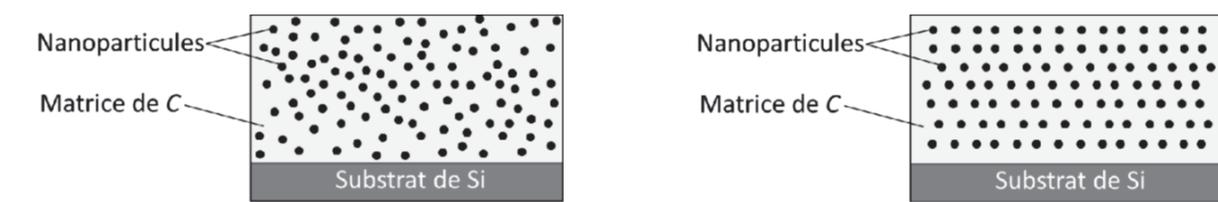


FIGURE 2.6 – Échantillons synthétisés au PLYRA.(a) synthèse en co-dépôt (b) dépôt séquentiel

2.2 La microscopie électronique à transmission

Pour sonder l'infiniment petit, il est nécessaire d'utiliser des objets sondes ayant une taille (une longueur d'onde λ) semblable à celle du système physique étudié. Par exemple le microscope optique utilise les photons du rayonnement visible (400 à 700 nm) comme objet sonde. Ce microscope possède une limite de résolution qui dépend de la longueur d'onde des photons et est donné par la théorie d'Abbe selon l'expression

$$d_{res} = \frac{0,61\lambda}{n\sin(\alpha)} \quad (2.3)$$

Étant donnée la longueur d'onde relativement élevée des photons du rayonnement visible, le microscope optique a une résolution maximum de quelques centaines de nanomètres (ceci en prenant en compte toutes les aberrations possibles). Très vite l'idée de repousser cette limite de résolution a suscité un grand intérêt. C'est en se basant sur les travaux de Louis De Broglie (1892-1987) et notamment sur sa théorie qu'à tout corpuscule il était possible d'associer une longueur d'onde, qu'Ernst Ruska (1906-1988) développa les premières lentilles magnétiques permettant de manipuler les électrons, à l'instar des photons dans un microscope optique. En effet, due à leurs petites longueur d'onde, il est théoriquement possible d'atteindre une résolution de l'ordre du picomètre. Ainsi, la combinaison de ces lentilles magnétiques a permis au microscope électronique de voir le jour en 1933 avec une résolution maximum de quelques nanomètres. Aujourd'hui, les microscopes les plus performants atteignent des limites de résolution de l'ordre du picomètre mais leur principe de fonctionnement est resté le même que celui de 1933. Tout d'abord, la méthode de production des électrons est primordiale car elle conditionne la qualité de l'image obtenue de l'objet. Les électrons proviennent d'un canon à électrons qui a pour fonction d'extraire les électrons d'un matériau pour ensuite les accélérer. Deux types de source à électrons peuvent être employées. Il y a les sources par effet de champ, et les sources thermoïonique. Au Centre LYonnais de Microscopie (CLYM), les études ont été effectuées sur un JEOL 2010F qui fonctionne par une source thermoïonique. Le principe consiste en une pointe de métal en forme de V, chauffée à haute température par circulation d'un courant, jusqu'à ce que le travail de sortie (énergie minimum nécessaire pour arracher les électrons du métal) soit atteint. Une fois extrait, ces électrons sont accélérés par une importante différence de potentiel entre une anode et une cathode en direction de l'échantillon. Une propriété importante d'un canon à électron est sa capacité à produire un faisceau d'électrons cohérent, *ie* des faisceaux avec des électrons possédant la même énergie cinétique. D'une manière générale, nous pouvons dire que le canon à chauffage ne produit pas un faisceau très cohérent, car il possède une distribution gaussienne des vitesses. Ce problème peut être cependant corrigé en utilisant une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6).

Les électrons passent ensuite à travers une série de lentilles magnétiques. Chaque lentille est formée d'une bobine circulaire dans laquelle circule un courant. Ces bobines sont appelées lentilles afin de souligner le fait que les lois de l'optique géométrique sont ici applicables (le verre est remplacé par un champ magnétique et les photons par des électrons). Un jeu adéquat de lentilles magnétiques permet d'obtenir une image agrandie de l'objet étudié. Le grandissement peut être de $\times 1000000$. Le microscope électronique possède deux modes principaux de fonctionnement :

- le mode image où les électrons traversent l'échantillon interagissant ainsi avec la matière. Suivant l'épaisseur, la densité et la nature chimique les électrons seront plus ou moins absorbés. En plaçant un détecteur dans le plan image, il est possible d'obtenir une image de la zone irradiée par transparence. Le contraste de l'image dépend de l'élément chimique. Ainsi un élément avec un grand numéro atomique donnera un contraste sombre.
- le mode diffraction qui utilise la nature ondulatoire des électrons. En rencontrant de la matière organisée, les électrons sont déviés selon l'arrangement des atomes. La recombinaison de tous les faisceaux diffractés donnent ensuite l'image.

2.3 Caractérisation par magnétométrie SQUID

Le SQUID est l'acronyme de *Superconducting QUantum Interference Device*. C'est le détecteur de champ magnétique le plus sensible actuellement sur le marché. La physique du SQUID est la combinaison de deux phénomènes : la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice et l'effet Josephson. Nous expliquerons brièvement ces deux phénomènes afin de mieux comprendre le principe de détection par un magnétomètre SQUID. Pour plus de détails sur le principe du SQUID, nous invitons le lecteur à consulter la thèse de Wolfgang Wernsdorfer [5].

2.3.1 L'effet Josephson

En 1962, Josephson prédit qu'il peut exister un courant entre deux supraconducteurs lorsqu'ils sont séparés par un isolant de quelques nanomètres d'épaisseur et sans application d'une tension à leurs bornes [6]. Autrement dit, les deux supraconducteurs agissent comme si la barrière isolante n'existe pas et forment un seul et même supraconducteur. Nous rappelons qu'un supraconducteur est un matériau qui possède une résistance nulle et repousse parfaitement le champ magnétique lorsqu'il est refroidi en deçà d'une certaine température critique (T_c). Dans ces matériaux particuliers les électrons s'apparient en formant des *paires de Cooper*. D'après la mécanique quantique, ces condensats peuvent être représentés par une fonction d'onde définie par une amplitude Φ_0 et une phase δ tel que $\Phi = \Phi_0 e^{i\delta}$. D'après Josephson, lorsque l'épaisseur de l'isolant est suffisamment mince, les phases des paires de Cooper dans les supraconducteurs s'apparient, permettant le passage par effet tunnel des condensats. Un courant s'établit alors dans la jonction. Ce propos est illustré sur la figure 2.7.

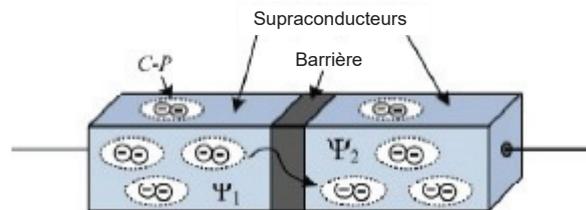


FIGURE 2.7 – Illustration d'une jonction Josephson.

2.3.2 Principe de détection d'un magnétomètre à SQUID

Un magnétomètre à SQUID est composé d'un anneau supraconducteur dans lequel se trouve une ou deux jonctions Josephson (cf figure 2.8). Étant donné la nature supraconductrice de l'anneau de détection, le flux magnétique ne peut exister que sous la forme d'un multiple du quantum de flux $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.10^{-15}$ Weber. C'est la quantification de cette valeur extrêmement faible qui donne sa grande sensibilité au SQUID. Pour mesurer le champ magnétique d'un échantillon, la boucle SQUID est dans un premier temps polarisée par un courant. L'échantillon est ensuite animé d'un mouvement de translation, entraînant une variation du flux magnétique dans le système de détection, induisant un courant d'écrantage dans l'anneau. Un courant légèrement supérieur au courant critique des jonctions est injecté, nous permettant de mesurer une tension aux bornes du SQUID. C'est la mesure de ce courant critique injecté qui permet de remonter à la valeur du moment magnétique de l'échantillon.

Lors de cette thèse, la caractérisation des échantillons a été réalisée sur un MPMS-XL5 de Quantum Design au Centre de Magnétométrie de Lyon (CML). Grâce au système RSO (Reciprocating Sample Option) oscillant autour d'un point de mesure, il nous a été possible de mesurer des moments magnétiques de l'ordre de 10^{-6} A.m⁻¹.

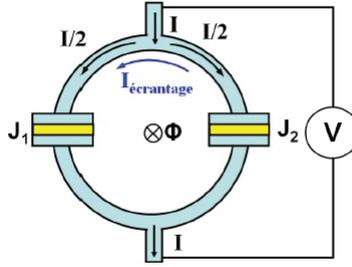


FIGURE 2.8 – Boucle SQUID à deux jonctions Josephson

2.4 Spectrométrie d'absorption des rayons X

2.4.1 Le rayonnement synchrotron

Toute particule chargée soumise à l'action d'un champ magnétique émet de l'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique. Ceci a été pour la première fois constaté en 1947 aux États-Unis dans un accélérateur de particules qui tenait à l'époque sur une table. Au départ, cette émission était vue comme un problème de perte d'énergie des particules. Lorsqu'il s'agit d'électrons ultra-relativistes (*i.e.* avec une vitesse proche de celle de la lumière dans le vide), le rayonnement est nommé rayonnement synchrotron. Il est émis tangentiellement lorsque la trajectoire des électrons est courbée par un champ magnétique. Aujourd'hui, ce rayonnement est incontournable dans le domaine de la recherche et des applications industrielles, permettant de sonder la matière avec une résolution spatiale inférieure au milliardième de mètre et une sensibilité à tous les types de matériaux. Les domaines d'application couverts par les synchrotrons sont très variés, allant de la science des matériaux au sens large aux sciences du vivant. Il existe quatre-vingts synchrotrons dans le monde dont deux en France. Durant ce travail de thèse, nous avons eu la possibilité de caractériser nos échantillons sur la ligne de lumière DEIMOS à SOLEIL (Saint Aubin). Dans la suite, nous allons expliquer comment ce faisceau est créé et utilisé à SOLEIL, mais le principe est général à tous les synchrotrons, la différence se fait sur les énergies des électrons.

2.4.2 Production des rayons X

Les électrons sont émis au départ du LINAC (LINear particle ACcelerator), par un canon à électrons (pastille de métal chauffée). Ils sont regroupés sous forme de paquets puis accélérés progressivement par des ondes électromagnétiques jusqu'à une vitesse très proche de celle de la lumière. Les électrons atteignent un premier niveau d'énergie de 100 MeV. Après cette première accélération linéaire, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé Booster qui porte leur énergie à la valeur de fonctionnement de SOLEIL soit 2,75 GeV. Il leur faut 150 000 tours dans les 157 m de circonférence du booster à la vitesse de la lumière pour atteindre les 2,75 GeV attendus. Extraits du Booster, ils sont injectés dans l'anneau de stockage. Une centaine de séquences d'injection (Linac-Booster) sont nécessaires pour accumuler un grand nombre d'électrons dans l'anneau, et atteindre un courant de 500 mA. Ils tourneront pendant plusieurs heures dans cet anneau de 354 m de circonférence sous ultravide (10^{-9} hPa). Dans cet anneau, des dispositifs magnétiques tels que les dipôles (ou aimants de courbure), les onduleurs ou wiggler (succession d'aimants alternés) dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller, perdant de l'énergie sous forme de lumière (le rayonnement synchrotron). Ces photons sont enfin dirigés, sélectionnés et conditionnés par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière. Les électrons dans l'anneau de stockage sont réaccélérés à chaque tour par deux cavités accélératrices restituant au faisceau l'énergie perdue par la production de

lumière. La puissance à fournir en permanence au faisceau d'électrons est d'environ 500 kW. Après 8 heures, 30% des électrons seront perdus, et une nouvelle séquence d'injection est nécessaire pour retrouver l'intensité initiale. À SOLEIL, l'émission synchrotron s'étend de l'infrarouge aux rayons X.

2.4.3 Dichroïsme magnétique circulaire de rayons X

La plupart des techniques de caractérisation magnétique renseigne sur l'aimantation totale de l'échantillon. Le dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism) se distingue de ces techniques étant donné qu'il permet de sélectionner chimiquement un élément d'un alliage et de déterminer les moments magnétiques de spin et orbital de celui-ci avec une grande sensibilité. C'est une technique de référence depuis les années 1990 pour étudier les couches minces et les multicouches magnétiques ([7],[8],[9]).

Le concept de XMCD fut établi en 1975 lorsque Erskine et Stern prédisent de larges effets magnéto-optiques aux seuils d'absorption $M_{2,3}$ du nickel ([10]). Le spectre d'absorption de ces seuils renseignent sur la séparation des niveaux $3p$ du au couplage spin-orbite et sur les états vides de la bande de conduction d . Par la suite, le développement des règles de somme (détaillé dans le chapitre III) par Thole *et al* permirent un essor de l'utilisation du XMCD. Ces règles de somme permettent de mesurer quantitativement les composantes orbitales et de spin du moment magnétique d'un élément à partir de son spectre XMCD. La première réalisation expérimentale est apparue douze ans plus tard ([11]).

Un spectre XMCD est la différence entre l'absorption de RX (XAS) polarisés circulairement à gauche (CL) et à droite (CR), pour un matériau magnétique. L'absorption des RX provoque des transitions d'électrons de cœur avec une énergie et une symétrie bien définies. Étant donné que ces seuils d'absorption possèdent des énergies caractéristiques pour chaque élément, il est possible, pour un système contenant plusieurs éléments chimiques, de déterminer les propriétés magnétiques de chacun de ses composants en ajustant l'énergie des photons au seuil d'absorption de l'élément étudié.

Enfin, les sections efficaces d'absorption des RX "mous" sont très grandes, permettant ainsi de mesurer de très faible quantité de matériau [12]. Toutes ces caractéristiques font du XMCD une technique de choix pour la caractérisation des agrégats bi-métalliques.

Les seuils d'absorption les plus utiles en magnétisme sont ceux qui sondent les états finaux responsables des propriétés magnétiques tels que les seuils $L_{2,3}$ pour les métaux de transition $3d$ (transitions $p \rightarrow d$) et les seuils $M_{4,5}$ pour les terres rares (transition $d \rightarrow f$). Afin de mieux comprendre le lien entre l'absorption de photons polarisés circulairement et le magnétisme, un modèle "à deux étapes" a été proposé par Stöhr et Wu pour les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transitions [13]. Dans une première étape, des photons polarisés CR ou CL excitent les électrons des niveaux de cœur $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Le nombre d'électrons spin "up" et spin "down" est différent aux seuils L_2 et L_3 du au couplage spin-orbite sur ces niveaux [14]. Il a été montré qu'au seuil L_3 des photons polarisés CL excitent 62,5% d'électrons avec un spin "up" et 37,5% avec un spin "down". Au seuil L_2 , les proportions deviennent 25% de spin "up" et 75% de spin "down". Pour la polarisation CR, les spin "up" et "down" sont inversés aux deux seuils. Les photoélectrons émis sont donc polarisés en spin du au couplage spin-orbite. Dans la seconde étape, étant donné que les états des niveaux de la couche d sont polarisés en spin, les électrons polarisés "up" et "down" transiteront d'un niveau de cœur vers un état de la bande de valence correspondant à leur polarisation en spin. Pour un matériau magnétique, les densités de spin "up" et "down" ne sont pas identiques dans la bande $3d$. Une des deux polarisations sera plus absorbée puisque qu'elle entrainera plus de transition. Ceci est la cause du signal dichroïque des matériaux métalliques magnétiques. Inversement, si le matériau ne présente pas de différence entre les densités d'états spin "up" et spin "down" (matériau non magnétique), il n'y a pas de signal XMCD. Ceci est représenté sur la figure 2.9.a).

Dans la pratique deux modes de détection sont utilisés pour mesurer l'absorption des RX (donc le dichroïsme). La mesure en transmission ou Total Electron Yield (TEY) consiste à mesu-

rer directement le courant d'électrons émis par l'échantillon (électrons Auger, photoélectrons, électrons secondaires). Le libre parcours moyen inélastique de ces électrons est faible (quelques nanomètres), le TEY est donc une mesure sondant la surface de l'échantillon. Le mode de fluorescence ou Fluorescence Yield (FY) détecte les photons produits par la désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé qui possèdent une grande profondeur de pénétration. Le FY renseignera sur le cœur de l'échantillon.

Le moment dipolaire magnétique, qui est le reflet des asphéricités de la distribution des moments de spin autour de l'atome absorbeur, est nul dans notre cas étant donné que les échantillons sont composés de nanocristaux orientés aléatoirement.

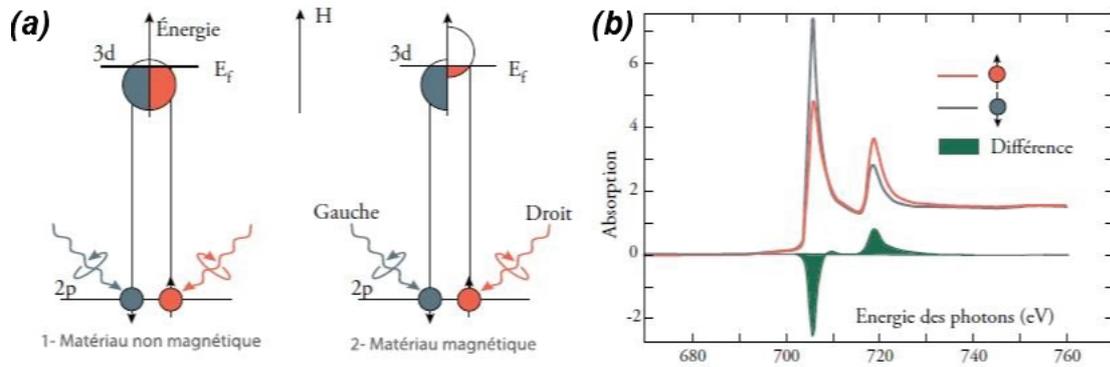


FIGURE 2.9 – Représentation de la densité d'état pour la transition 2p-3d (a) et spectre d'absorption mesuré au seuil $L_{2,3}$ pour un matériau magnétique (b). E_f est le niveau de Fermi

Bibliographie

- [1] P. R. R. Langridge-Smith M. A. Duncan and R. E. Smalley D. E. Powers S. G. Hansen M. E. Geusic A. C. Puiu J. B. Hopkins T. G. Dietz. Supersonic metal cluster beams : laser photoionization studies of copper cluster (Cu_2). *The Journal of Physical Chemistry*, 86(14) :2556–2560, jul 1982.
- [2] Dimitri Hapiuk. ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l ’ auto- organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées. 2006.
- [3] Ghassan Khadra. *Magnetic and structural properties of size-selected FeCo nanoparticle assemblies*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.
- [4] R Alayan, L Arnaud, A Bourgey, M Broyer, E Cottancin, J R Huntzinger, J Lermé, J L Vialle, G. Guiraud, and M. Pellarin. Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Review of Scientific Instruments*, 75 :2461–2470, 2004.
- [5] Wolfgang Wernsdorfer. *Magnétométrie à micro-SQUID pour l’étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble, 1996.
- [6] B.D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7) :251–253, jul 1962.
- [7] J Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200 :470–497, 1999.
- [8] Maurizio Sacchi and Jan Vogel. Dichroism in X-ray Absorption. pages 87–108. 2001.
- [9] Heiko Wende. Recent advances in x-ray absorption spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 67(12) :2105–2181, dec 2004.
- [10] J. L. Erskine and E. A. Stern. Calculation of the M23 magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 12(11) :5016–5024, 1975.
- [11] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Physical Review Letters*, 58(7) :737–740, feb 1987.
- [12] Stefania Pizzini. *Structure, local magnetism and magnetisation dynamics of coupled thin films studied by X-ray Absorption Spectroscopy and magneto-optical Kerr effect*. Habilitation à diriger des recherches, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006.
- [13] Y. Wu, J. Stöhr, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, and D. Weller. Enhanced orbital magnetic moment on Co atoms in Co/Pd multilayers : A magnetic circular x-ray dichroism study. *Physical Review Letters*, 69(15) :2307–2310, oct 1992.

- [14] Odile Bezencenet. *Properties and exchange coupling in the Co/ α -Fe $_2$ O $_3$ system*. PhD thesis, 2008.

Chapitre 3

Modélisation d'une assemblée de nanoparticules magnétiques

3.1 Théorie du nanomagnétisme

3.1.1 Particule monodomaine

Il est aujourd'hui admis qu'un matériau magnétique se subdivise spontanément en petits volumes magnétiques élémentaires, appelés *domaines de Weiss*. Dans chaque domaine, les moments magnétiques sont orientés dans la même direction et cette direction diffère d'un domaine à l'autre. Deux domaines adjacents sont séparés par une couche de transition appelée *paroi de Bloch*, à l'intérieur de laquelle l'aimantation tourne progressivement de la direction d'aimantation du premier domaine vers celle du deuxième domaine [1]. Cette structure multi-domaine est le résultat d'un compromis entre diverses sources d'énergie visant à minimiser l'énergie globale du système :

$$E = E_{\text{échange}} + E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{dm}} + E_{\text{anisotropie}} \quad (3.1)$$

où

$$E_{\text{échange}} = \int_V A_E (\nabla \frac{M}{M_S})^2 dV \quad (3.2)$$

est l'**énergie d'échange** qui rend compte de l'interaction entre deux spins voisins. C'est une interaction d'origine électrostatique qui agit à courte distance et a tendance à aligner les spins entre eux. Le signe de la constante d'échange A_E détermine le type d'alignement entre spins (ferromagnétique lorsque $A_E > 0$ et antiferromagnétique ou ferrimagnétique lorsque $A_E < 0$).

$$E_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_{\text{ext}} dV \quad (3.3)$$

est l'**énergie Zeeman** qui constitue l'interaction de l'aimantation avec un champ magnétique extérieur. La minimisation de ce terme traduit l'alignement uniforme dans le matériau de l'aimantation avec le champ magnétique extérieur.

$$E_{\text{dm}} = -\mu_0 \int_V \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_{\text{dm}} dV \quad (3.4)$$

est l'**énergie du champ démagnétisant** ou **énergie dipolaire**, elle représente l'interaction entre les dipôles constitués des atomes du matériau. Cette interaction magnétostatique est due au champ magnétique agissant sur le matériau créé par les moments atomiques du matériau

lui-même. \vec{H}_{dm} est proportionnel à l'aimantation mais de sens opposé et tend à refermer le flux magnétique.

$E_{anisotropie}$ est l'**énergie d'anisotropie** représentant la dépendance de l'aimantation en fonction d'une direction. Elle détermine le retournement de l'aimantation d'un matériau. Pour les industries de stockage de l'information, cette grandeur est fondamentale car elle détermine la stabilité magnétique d'un matériau. Plus elle sera grande, plus le média conservera l'information stockée. Elle peut avoir plusieurs contributions. L'interaction des composantes orbitales des moments magnétiques avec le champ électrique des ions environnants donne naissance à une anisotropie qualifiée de **magnéto-cristalline**. Elle oriente les moments selon une direction privilégiée du réseau. Elle reflète donc la structure et les symétries d'un matériau. Pour une symétrie cubique, la densité d'énergie d'anisotropie a pour expression :

$$E_{anisotropie} = K_0 + K_1(\cos^2(\alpha_1)\cos^2(\alpha_2) + \cos^2(\alpha_2)\cos^2(\alpha_3) + \cos^2(\alpha_3)\cos^2(\alpha_1)) + K_2\cos^2(\alpha_1)\cos^2(\alpha_2)\cos^2(\alpha_3) + \dots \quad (3.5)$$

où les α_i représentent les angles que font l'aimantation avec les axes cristallographiques du cristal et les K_i les constantes d'anisotropie. Dans la pratique K_0 n'est jamais utilisé, ce terme constant étant par définition isotrope. Lorsque K_1 est positif, il existe six directions où l'énergie est minimum ([100] ; [010] ; [001] ; [-100] ; [0-10] ; [00-1]) donc trois axes qualifiés d'axes de facile aimantation (Ox, Oy et Oz). Si K_1 est négatif il existe huit directions de facile aimantation ([111] ; [-111] ; [1-11] ; [11-1] ; [-1-11] ; [-11-1] ; [1-1-1] ; [-1-1-1]) et donc quatre axes de facile aimantation. Dans les cristaux hexagonaux (tel que le Co par exemple), l'axe c est privilégié, l'énergie d'anisotropie est :

$$E_{anisotropie} = K_1V \sin^2(\theta) + K_2V \sin^4(\theta) + \dots \quad (3.6)$$

où θ est l'angle entre la direction d'aimantation et l'axe d'anisotropie. Si $K_1 > 0$, l'axe (Oz) est de facile aimantation et le plan basal (xOy), où l'énergie d'anisotropie est maximale, est nommé plan de difficile aimantation. Si $K_1 < 0$, c'est la situation inverse, le plan basal devient le plan de facile aimantation et l'axe (Oz) l'axe de difficile aimantation. Dans le tableau 3.1 sont présentées les constantes d'anisotropies pour le cobalt *hcp* :

Co hcp		
	K_1 (10^5 J/m ³)	K_2 (10^5 J/m ³)
77 K	8, 2 ^(a)	1, 0 ^(a)
	6, 7 ^(b)	1, 7 ^(b)
300 K	5, 4 ^(a)	1, 3 ^(a)
	4, 2 ^(b)	1, 4 ^(b)

TABLE 3.1 – Constantes d'anisotropie pour le Co hcp extrait de [2]^(a) [3]^(b)

L'utilisation du terme de constante pour K_1 n'est pas idéale puisque K_1 varie avec la température, tandis que K_2 varie peu sur une large gamme de températures. De plus, dans l'expression 3.6, le terme du premier ordre prédomine sur les autres. Il est courant donc de réduire l'équation 3.6 à l'expression suivante :

$$E_{anisotropie} \approx K_1V \sin^2(\theta) \quad (3.7)$$

L'anisotropie d'un cristal hexagonal est donc réduite à une anisotropie uniaxiale. Ce type d'anisotropie est retrouvée dans d'autres types de réseaux telle que la maille quadratique (ou tétra-gonale). L'effet de l'anisotropie magnéto-cristalline peut se résumer dans un grand nombres de

systèmes à deux directions énergétiquement favorables de l'aimantation. Ainsi, de façon générale, l'énergie d'anisotropie d'un matériau uniaxiale s'écrira :

$$E_{anisotropie} = K_u V \sin^2(\theta) \quad (3.8)$$

où K_u est la constante d'anisotropie uniaxiale. Cette constante est souvent différente de la constante K_1 des développements de l'énergie magnéto-cristalline. K_u dépend de la symétrie du matériau mais aussi d'autres facteurs tels que sa forme. En effet, les charges magnétiques fictives en surface (ou aux interfaces) créent un champ démagnétisant interagissant et s'opposant à l'aimantation. Ceci constitue l'origine de l'**anisotropie de forme** (appelée aussi anisotropie dipolaire ou magnétostatique). Dans les nanoparticules, une grande proportion des atomes occupent la surface. Par rapport aux atomes de cœur, l'environnement local de ces atomes de surface est différent, réduction du nombre de voisins, nature chimique différente etc. Cette brisure de symétrie engendre une **anisotropie de surface** ou **d'interface** qui peut être prédominante devant l'anisotropie magnéto-cristalline. Cependant, la caractérisation de l'anisotropie d'agrégats n'est pas simple. Comme les mesures sont réalisées sur une assemblée d'agrégats, celle-ci présente une distribution de taille et d'axes de faciles aimantation. De plus, des effets de proximité entre agrégats peuvent induire des couplages et modifier l'anisotropie apparente. Ainsi, la mesure sur une assemblée d'agrégats permet en réalité de quantifier l'anisotropie effective, notée K_{eff} , qui est au mieux une estimation de la hauteur moyenne de la barrière en énergie [4]. Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons l'anisotropie effective K_{eff} qui englobe toutes les différentes contributions à l'anisotropie d'un agrégat (magnétocristalline, forme, surface ou autres contributions).

Pour comparer ces différents termes d'énergie, deux longueurs caractéristiques sont utilisées. La première $\delta_0 = \sqrt{A_E/K_{eff}}$ donne la largeur d'une paroi de domaine. δ_0 traduit la compétition entre l'anisotropie magnétique qui tend à diminuer la largeur de paroi et les interactions d'échanges qui au contraire tend à l'augmenter. La deuxième est la longueur d'échange $l_{ech} = \sqrt{A_E/\mu_0 M_S^2}$ avec M_S l'aimantation à saturation du matériau, définissant la longueur où les interactions d'échange dominant l'effet du champ démagnétisant.

Lorsque la taille d'un matériau est suffisamment réduite, de sorte que ses dimensions deviennent inférieures à δ_0 et l_{ech} , les interactions d'échanges prédominent par rapport aux autre sources d'énergie. Former des parois de domaines dans ces conditions coûterait plus d'énergie au système. Le matériau adopte alors une structure monodomaine à l'intérieur de laquelle les moments atomiques sont alignés dans la même direction. Il existe donc une taille limite critique pour laquelle le matériau est monodomaine. Prenons l'exemple d'une particule sphérique, ce rayon critique s'écrit [5] :

$$R_c = 36 \frac{l_{ech}^2}{\delta_0} \quad (3.9)$$

Le changement d'une structure multi-domaine à une structure monodomaine s'accompagne d'une forte augmentation du champ coercitif [6].

De plus, il existe une taille limite critique pour laquelle le retournement de l'aimantation de la particule se fait de façon cohérente c'est-à-dire que tous les moments atomiques se retournent en même temps. Ce rayon de cohérence pour une particule sphérique s'écrit [7] :

$$R_{coh} = 5l_{ech} \quad (3.10)$$

Lorsque $R < R_{coh}$, l'aimantation de la particule peut être vue, non pas comme une assemblée de moments magnétiques individuels, mais comme un seul grand moment magnétique, connu sous le nom de *macrospin*. Ce macrospin est ainsi défini comme étant la somme de tous les moments magnétiques composants la particule tel que $m_{particule} = m_{at} N_{at}$ où m_{at} est le moment magnétique d'un atome et N_{at} le nombre d'atomes dans la particule. Le tableau 3.2 donne les valeurs de R_c et R_{coh} pour les systèmes étudiés.

	$A_E(10^{-12} J.m^{-1})$	$K_{eff} (kJ.m^{-3})$	$M_S (kA.m^{-1})$	$\delta_0 (nm)$	$l_{ech} (nm)$	$R_c (nm)$	$R_{coh} (nm)$
<i>Co</i>	10,3	420	1350	5	2,1	32,4	10,6
<i>Co_{83.5}Tb_{16.5}</i>	6,2	725	230	2.9	9.7	1168	48.5
<i>Co₇₅Tb₂₅</i>	6,2	503	183	3.5	12.1	1506	60,5
<i>Fe</i>	8,3	48,1	1746	13	1,5	6,2	7,4

TABLE 3.2 – Paramètres du Co, CoTb et Fe à température ambiante

Lors de cette thèse, les nanoparticules synthétisées ont des rayons inférieurs à 10 nm, donc bien inférieurs à R_c et R_{coh} . Nous pouvons considérer que nos agrégats sont des particules monodomaines et que leur aimantation vérifie l'hypothèse du macrospin. Pour de tels objets, il existe un modèle simple, très largement utilisé par la communauté scientifique, décrivant le processus de renversement uniforme d'un macrospin d'une nanoparticule ferromagnétique.

3.1.2 Modèle de Stoner-Wohlfarth

A l'échelle nanométrique, la théorie du micromagnétisme ne sont plus valables car la réduction de taille entraîne des changements profonds de la matière, notamment le passage d'une structure multidomaine à une structure monodomaine. En 1948, Stoner et Wohlfarth propose un modèle décrivant la rotation uniforme de l'aimantation d'une particule ferromagnétique monodomaine [8] à 0 K. Dans ce modèle, l'agrégat est considéré elliptique avec un axe de facile aimantation coïncidant avec le grand axe de l'ellipse. L'anisotropie est choisie uniaxiale. L'aimantation est supposée vérifier l'hypothèse du macrospin (tous les moments magnétique atomiques sont parallèles entre eux), l'énergie d'échange dans un tel système est constante et ne joue aucun rôle dans la minimisation de l'énergie globale. Ainsi, en l'absence de champ magnétique extérieur, l'énergie du système n'a qu'une contribution, l'énergie d'anisotropie :

$$E = K_{eff}V \sin^2(\theta) \quad (3.11)$$

Le macrospin possède deux positions stables, autrement dit 2 minimums d'énergie, en $\theta = 0$ et un à 180° (cf figure 3.1 cas (a)). L'anisotropie crée une barrière d'énergie d'une hauteur $\Delta E = K_{eff}V$ qui empêche le macrospin de passer d'une position de facile aimantation à une autre. Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué au système, il existe une nouvelle contribution énergétique : l'énergie Zeeman. L'énergie de la particule s'écrit donc :

$$E = K_{eff}V \sin^2(\theta) - \mu_0 H M_S V \cos(\theta_H - \theta) \quad (3.12)$$

où θ_H représente l'angle entre le champ appliqué H_{ext} et l'axe de facile aimantation. La position du macrospin résulte donc d'une compétition entre l'énergie d'anisotropie qui tend à aligner l'aimantation avec l'axe de facile aimantation et l'énergie Zeeman qui tend à aligner le macrospin dans la direction du champ appliqué. Pour un champ magnétique H_{ext} , appliqué avec un angle $\theta_H = 180^\circ$ sur un macrospin dans le minimum d'énergie $\theta = 0^\circ$, il existe une valeur de H_{ext} pour laquelle la barrière d'énergie ΔE disparaît, impliquant le basculement du macrospin dans le seul minimum d'énergie subsistant ($\theta = 180^\circ$) (cf figure 3.1 cas (c)). Cette valeur particulière du champ, induisant le retournement irréversible du macrospin, est appelée **champ d'anisotropie** (H_a) et vaut :

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{\mu_0 M_S} \quad (3.13)$$

Pour des valeurs $H_{ext} < H_a$, les macrospins s'orienteront de façon réversible dans la direction de H_{ext} (cf figure 3.1 cas (b)).

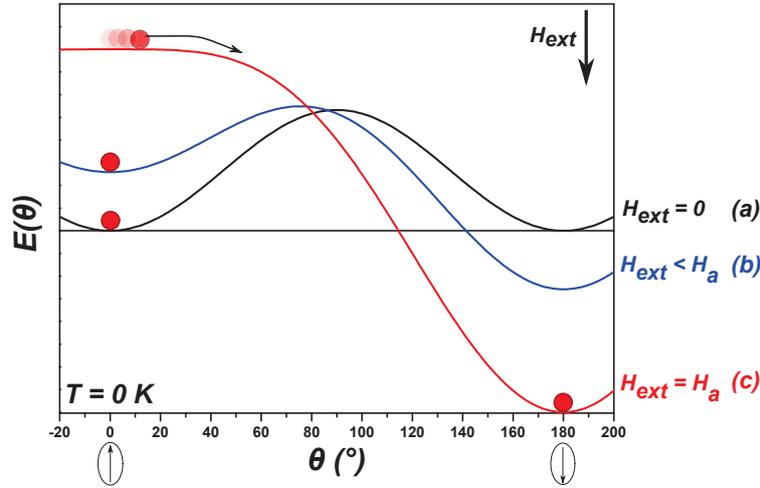


FIGURE 3.1 – Variation de l'énergie magnétique pour différentes valeurs de H_{ext} . Exemple pour H_{ext} colinéaire à l'axe facile aimantation

Cependant, H_{ext} n'est pas toujours appliqué colinairement à l'axe d'anisotropie. Trouver les solutions à la condition $\frac{\partial E}{\partial \theta_H} = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta_H} = 0$ donne l'expression du *champ de renversement* (H_{sw}) dont l'équation est :

$$H_{sw}(\theta_H) = \frac{H_a}{(\sin^{\frac{2}{3}}(\theta_H) + \cos^{\frac{2}{3}}(\theta_H))^{\frac{3}{2}}} \quad (3.14)$$

La représentation géométrique de $H_{sw}(\theta_H)$ est connue sous le nom d'astroïde de Stoner-Wohlfarth, représentée sur la figure 3.2. Cette figure indique en fonction de θ_H les valeurs du champ qu'il faut appliquer pour renverser irréversiblement le macrospin. Nous avons indiqué sur la figure 3.2 les différents cas de l'exemple précédent. Tant que le vecteur du champ appliqué ne croise pas l'astroïde, le système possède deux minima d'énergie (cas (a) et (b)). En dehors de l'astroïde il n'y a qu'un minimum d'énergie, le macrospin bascule nécessairement (cas (c)). Il est utile de remarquer qu'appliquer un champ colinéairement à l'axe de facile aimantation n'est pas le moyen le plus efficace pour retourner un macrospin. En effet, il est plus judicieux d'appliquer H_{ext} à 135° puisqu'un dans cette direction le macrospin se retourne pour la plus petite valeur de H_{sw} de l'astroïde ($H_a/2$).

3.1.3 Le superparamagnétisme

Dans la partie précédente, nous avons vu l'influence d'un champ magnétique sur l'aimantation d'une particule. Ce n'est cependant pas le seul moyen de renverser l'aimantation. Plaçons-nous toujours dans le cadre d'un agrégat d'anisotropie magnétique uniaxiale et sans champ magnétique appliqué, son énergie magnétique est donnée à la figure 3.3. A température finie, l'agitation thermique ($k_B T$) peut entraîner le renversement de l'aimantation de la particule, c'est-à-dire le franchissement de la barrière d'énergie ΔE . C'est l'un des phénomènes les plus intéressants du magnétisme des agrégats. Due à la réduction de taille, l'énergie thermique est de l'ordre de grandeur de ΔE , activant ainsi thermiquement le renversement de l'aimantation. Des agrégats ferromagnétiques peuvent apparaître avec une aimantation moyenne nulle alors que la mesure s'effectue en dessous de leur température de Curie : c'est le superparamagnétisme.

Le temps de relaxation τ entre les deux directions de facile aimantation peut s'écrire selon une loi de type Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (3.15)$$

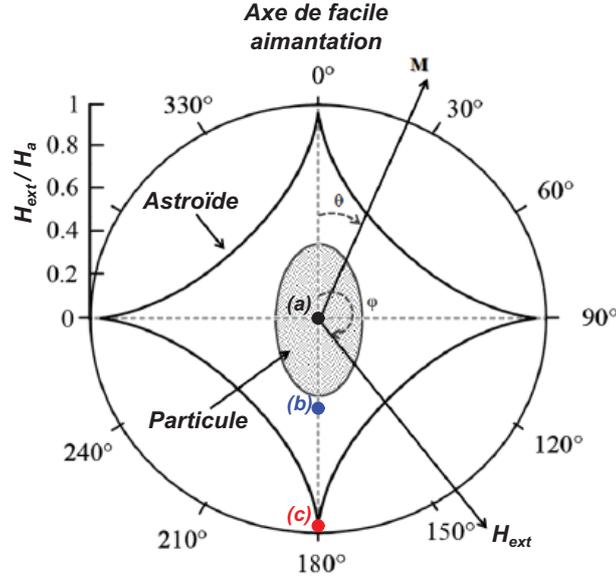


FIGURE 3.2 – Astroïde de Stoner et Wohlfarth

τ_0 est le temps de relaxation pour une barrière nulle et vaut typiquement 10^{-9} s pour les agrégats [9]. La valeur de τ_0 dépend de la température. Expérimentalement, sa variation thermique est négligée devant celle du terme exponentiel.

Soit τ_{mes} le temps pendant lequel est effectuée la mesure de l'aimantation. L'expression 3.15 montre qu'une particule peut relaxer spontanément, quelle que soit son énergie d'anisotropie. Selon τ_{mes} , on peut observer deux cas limites :

- $\tau_{mes} \gg \tau$, l'aimantation possède une grande probabilité de se retourner plusieurs fois durant la mesure. Ainsi, l'aimantation moyenne mesurée sera nulle. La particule sera apparemment paramagnétique alors tous les moments resteront couplés ferromagnétiquement entre eux. C'est le "*régime superparamagnétique*".
- $\tau_{mes} \ll \tau$, l'aimantation se retourne très peu durant la mesure, ce qui conduit à une valeur finie non nulle mesurée. Les particules ont un comportement ferromagnétique. Par rapport au régime superparamagnétique, l'aimantation apparaît ici comme "*figée*". Ce régime est communément appelé : "*régime bloqué*".

Le comportement d'un système superparamagnétique se rapproche d'un comportement paramagnétique, mais la physique au niveau microscopique est totalement différente. Pour un matériau paramagnétique, l'énergie thermique est plus grande que l'énergie d'échange. Les moments magnétiques portés par les atomes ne sont plus couplés entre eux et leur direction fluctue en permanence. Dans le cas d'un matériau superparamagnétique, l'énergie thermique est plus grande que l'énergie d'anisotropie. Les moments magnétiques atomiques restent couplés par interaction d'échange. Le renversement de l'aimantation s'effectue de manière cohérente entre les directions de facile aimantation, à la fréquence τ^{-1} .

La transition du régime bloqué à superparamagnétique s'étudie usuellement à l'aide de la température de blocage T_B , déduite de l'équation 3.15 :

$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_{mes}}{\tau_0}\right)} \quad (3.16)$$

Lorsque les mesures sont effectuées avec un SQUID DC, il est usuel d'utiliser $\tau_{mes} = 100s$ et $\tau_0 = 10^{-9}s$ pour calculer l'énergie d'anisotropie, l'équation 3.16 devient alors :

$$K_{eff}V = 25k_B T_B \quad (3.17)$$

Cette approximation possède cependant plusieurs limitations. Pour une assemblée de particules présentant une distribution de taille, parler de température de blocage est incorrect, puisque T_B dépend de la taille de la particule.

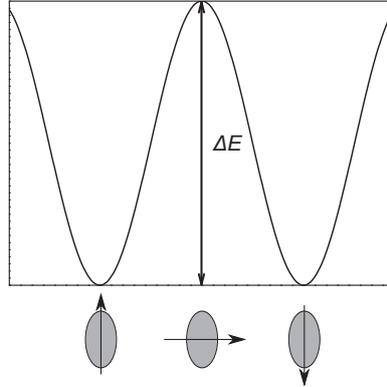


FIGURE 3.3 – Barrière d'énergie magnétique d'une particule uniaxiale

3.2 Caractérisation par renversement sous l'effet d'un champ magnétique

3.2.1 Cycle d'hystérésis

Introduction

L'application d'un champ magnétique influence les moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique. Une des façons d'illustrer ce phénomène est de mesurer le moment magnétique en faisant varier H_{ext} entre deux valeurs extrémales. La courbe $m(H)$ ainsi obtenue est appelée **cycle d'hystérésis** (ou **courbe d'aimantation**). Le terme hystérésis (du Grec "*hústeros*" signifiant "après") traduit le comportement d'un matériau ferromagnétique qui conserve une aimantation après que l'excitation magnétique ait cessé. Le chemin suivi lors de la désaimantation de l'échantillon n'est pas le même que celui emprunté lors de son excitation. Une courbe d'hystérésis est caractérisée par deux grandeurs. Tout d'abord, sa rémanence (m_r/m_s) où m_r représente le moment de l'échantillon qui subsiste lorsque H_{ext} n'est plus appliqué et m_s est le moment à saturation où tous les macrospins de l'échantillon sont alignés dans la direction de H_{ext} . Puis, par son champ coercitif (H_c), qui est le champ qu'il faut appliquer pour annuler le moment magnétique d'un échantillon. L'existence d'une hystérésis pour les matériaux ferromagnétiques signifie que l'énergie absorbée lors de l'aimantation de la matière n'est que partiellement restituée lors de sa désaimantation. Une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Les pertes calorifiques sont proportionnelles à l'aire du cycle d'hystérésis. D'un point de vue applicatif, si un matériau doit subir un grand nombre de cycles d'hystérésis, il faut choisir des matériaux dont l'aire du cycle d'hystérésis soit la plus petite possible. Ce type de matériau est qualifié de matériau magnétique *doux*. Inversement, les matériaux magnétiques *durs* ont un cycle d'hystérésis très large. C'est le cas des aimants permanents par exemple. Généralement, les objets nanométriques présentent des cycles d'hystérésis plus larges que les matériaux macroscopiques. A l'échelle macroscopique, le renversement de l'aimantation s'effectue par nucléation et croissance de domaine qui se propage par l'intermédiaire de paroi de domaine. Pour une nanoparticule monodomaine, il n'y a pas de paroi de domaine, H_c est relié à l'énergie d'activation pour le renversement de l'aimantation de

toute la particule. Lorsque les dimensions d'un matériau sont réduites, il y a donc augmentation de la valeur de H_c , entraînant ainsi l'élargissement des cycles d'hystérésis.

Dans le cas idéal du modèle de SW, le cycle d'hystérésis dépend de la direction d'application de H_{ext} . Comme illustré sur la figure 3.4 (gauche), lorsque H_{ext} est appliqué selon l'axe de facile d'aimantation, le cycle est carré avec une rémanence de 100 % et $H_c = H_a$. L'augmentation de l'angle θ_H a pour conséquence de faire diminuer les valeurs de la rémanence et de H_c jusqu'à atteindre une rémanence et un champ coercitif nuls lorsque H_{ext} est appliqué perpendiculairement à l'axe de facile d'aimantation. Pour une assemblée de nanoparticules identiques dont les axes de facile d'aimantation sont distribués aléatoirement $m_r/m_s = 0.5$ et $H_c = 0.49H_a$ [10], comme l'illustre la figure 3.4 (droite).

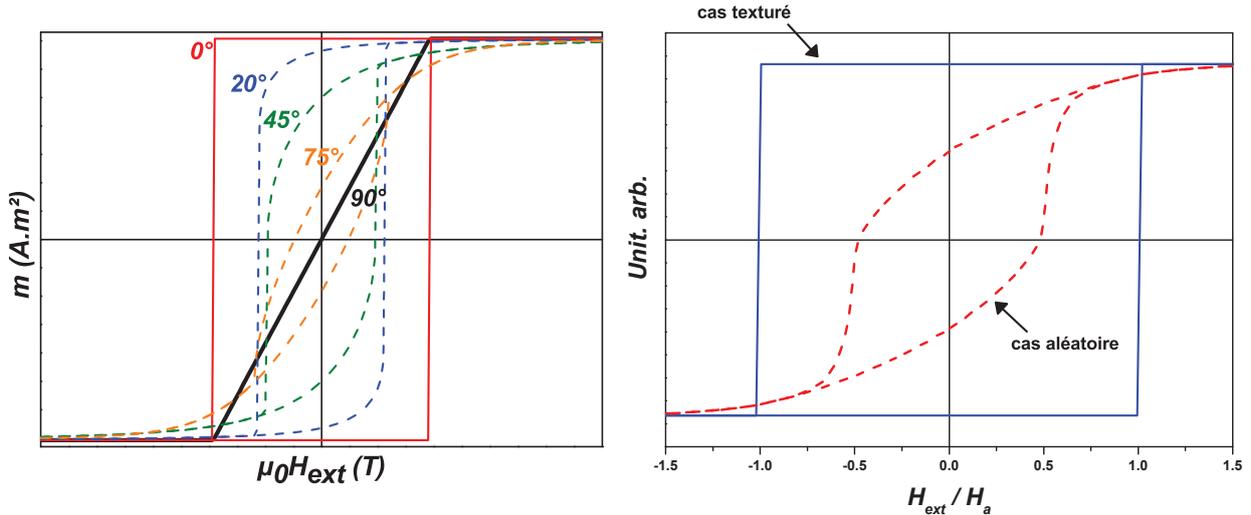


FIGURE 3.4 – Simulation des courbes d'aimantation d'une particule selon le modèle SW, pour différentes valeurs de θ_H (gauche) et comparaison des courbes d'aimantation d'une assemblée de particules isolées avec les axes d'anisotropie parfaitement texturés et distribués aléatoirement (droite)

Expérimentalement, la température la plus basse atteignable par magnétométrie à SQUID est de l'ordre de 2 K. De plus, cette assemblée possède une distribution de diamètre. La température de mesure peut être supérieure à la température de blocage de certains agrégats de l'assemblée. Le moment magnétique à rémanence de ces agrégats est nul, ce qui entraîne la diminution du rapport m_r/m_s . Un rapport supérieur à 0,5 peut avoir plusieurs raisons comme une distribution non aléatoire des axes de facile d'aimantation, des interactions entre particules ou des particules non uniaxiales.

L'expression du champ coercitif pour une assemblée de nanoparticules non monodisperses en taille à $T > 0$ K est toujours une question ouverte. De manière générale nous pouvons simplement dire qu'augmenter la température entraîne la diminution de H_c . En outre, comme $H_c(T = 2\text{ K}) < H_c(T = 0\text{ K}) \approx H_a/2$, la mesure de H_c à 2 K permet de donner une limite basse de la constante d'anisotropie ($K_{eff} > \mu_0 H_c(2\text{ K}) M_s$)

Cycle d'hystérésis pour une assemblée de nanoparticules à basse température

Un modèle généralisé de SW incluant l'influence de la température a été développé par l'équipe "Nanostructures Magnétiques" de l'Institut Lumière Matière (Lyon) [11].

L'ajustement consiste à trouver la position de l'aimantation en fonction de la valeur de H_{ext} appliquée, autrement dit il faut trouver les minimum d'énergie de l'équation 3.12. L'algorithme d'ajustement a été optimisé afin de pouvoir traiter efficacement des données expérimentales. Le traitement d'un cycle s'effectue en deux parties. Une première, de $H_{ext}(max)$ à 0 T, et une deuxième partie de 0 T à $-H_{ext}(max)$.

Dans la première partie (de $H_{ext}(max)$ à 0 T), pour un angle θ_H , toutes les valeurs de l'énergie magnétique sont calculées pour $0 \leq \theta \leq \theta_H$. La position du macrospin est trouvée lorsque l'angle θ minimise l'énergie magnétique. Toutefois, il faut considérer qu'expérimentalement la température la plus basse atteignable dans un magnétomètre SQUID est aux alentours de 2 K. Elle peut donc être suffisamment élevée pour faire transiter certains agrégats du régime bloqué à superparamagnétique. Pour une température donnée, le volume limite en deçà duquel un macrospin est superparamagnétique est :

$$V_{min} = \frac{25k_B T}{K_{eff}} \quad (3.18)$$

L'effet du superparamagnétisme est implémentée dans notre méthode d'ajustement en effectuant un test sur le volume de l'agrégat. Si celui-ci est inférieur à V_{min} , $m(H)$ est alors déterminé par une fonction de Langevin définie de la manière suivante :

$$m(H) = N_t M_S \int_{V=0}^{V_{min}} V \mathcal{L}(x) \rho(V) dV \quad (3.19)$$

où $\mathcal{L}(x) = coth(x) - \frac{1}{x}$ et $x = \frac{\mu_0 H_{ext} M_S V}{k_B T}$. Nous reviendrons plus tard sur la validité de cette modélisation.

A l'inverse, si $V > V_{min}$ donc que les agrégats sont dans le régime bloqué, le cycle d'hystérésis est déterminé en projetant le moment magnétique le long de la direction du champ magnétique appliqué :

$$m(H) = N_t M_S \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{V=V_{min}}^{\infty} V \cos(\theta_H - \theta) \rho(\theta) d\theta \rho(V) dV \quad (3.20)$$

avec $\rho(\theta)$ représentant la densité de probabilité que le champ magnétique forme un angle solide compris entre θ et $\theta + d\theta$:

$$\rho(\theta) d\theta = \frac{d\Omega}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} d\Omega} = \frac{2\pi \sin(\theta) d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} d\Omega} = \sin(\theta) d\theta \quad (3.21)$$

et $\rho(V)$ la distribution de taille de l'assemblée.

La deuxième partie (de 0 T à $-H_{ext}(max)$) est un peu plus complexe car cette fois avant de minimiser l'énergie il faut déterminer si le moment magnétique de l'agrégat s'est retourné. Ce renversement dépendra du champ appliqué et de la température. Rappelons que le temps de relaxation d'un macrospin entre deux positions stables est :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (3.22)$$

Néel proposa que la barrière d'énergie ΔE dépend du champ magnétique ainsi [12] :

$$\Delta E(H_{ext}) = |K_{eff}| V \left(1 - \frac{H_{ext}}{H_{sw}(0)}\right)^\alpha \quad (3.23)$$

où $|K_{eff}|V$ est la barrière d'énergie sans champ magnétique appliqué, $H_{sw}(0)$ est le champ de renversement à 0 K (cf. équation 3.14) et le coefficient $\alpha = 0.86 + 1,14 \frac{H_{sw}(0)}{H_a}$ [13]. Victoria *et al.* montra que prendre $\alpha = 1,5$ est une bonne approximation [14].

En combinant les équations 3.23 et 3.22, il est possible de définir la dépendance en température du volume de renversement des moments magnétiques :

$$V_{sw} = \frac{25k_B T}{|K_{eff}| \left(1 - \frac{H_{ext}}{H_{sw}(0)}\right)^\alpha} \quad (3.24)$$

Selon les conditions de mesure, $\ln(\tau/\tau_0)$ peut être approximé à 25. En résumé, pour une température T et un angle θ_H donnés, seuls les moments magnétiques des particules avec $V \leq V_{sw}$ se renversent. L'expression de $m(H)$ est alors :

$$m(H) = -N_t M_s \int_{\theta_H=0}^{\theta_H=\pi/2} \left[\int_{V=V_{min}}^{V_{sw}} V \cos(\theta_H - \theta) \rho(\theta_H) d\theta_H \rho(V) dV - \int_{V=V_{sw}}^{\infty} V \cos(\theta_H + \theta) \rho(\theta_H) d\theta_H \rho(V) dV \right] \quad (3.25)$$

Afin de faciliter les calculs numériques, nous avons pris $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ au lieu de prendre $\pi/2 \leq \theta_H \leq \pi$. Ainsi, la première intégrale qui correspond au cas où le moment magnétique s'est retourné, s'exprime de la même façon que la première partie. La seconde intégrale représente quant à elle les macrospins qui restent dans leurs états métastables.

Différentes simulations montrant l'influence des différents paramètres des équations 3.20 et 3.25 sur les cycles d'hystérésis vont être présentées. Pour cela, nous avons choisi des paramètres proches des résultats expérimentaux.

Influence de la taille

Comparons les $m(H)$ à 2 K pour une assemblée de particules identiques et pour une distribution de taille (voir figure 3.5). La constante d'anisotropie effective K_{eff} est fixé à 130 kJ.m^{-3} et l'assemblée est composée de particules de 3 nm avec une distribution gaussienne et une dispersion relative de $\omega_D = 15\%$.

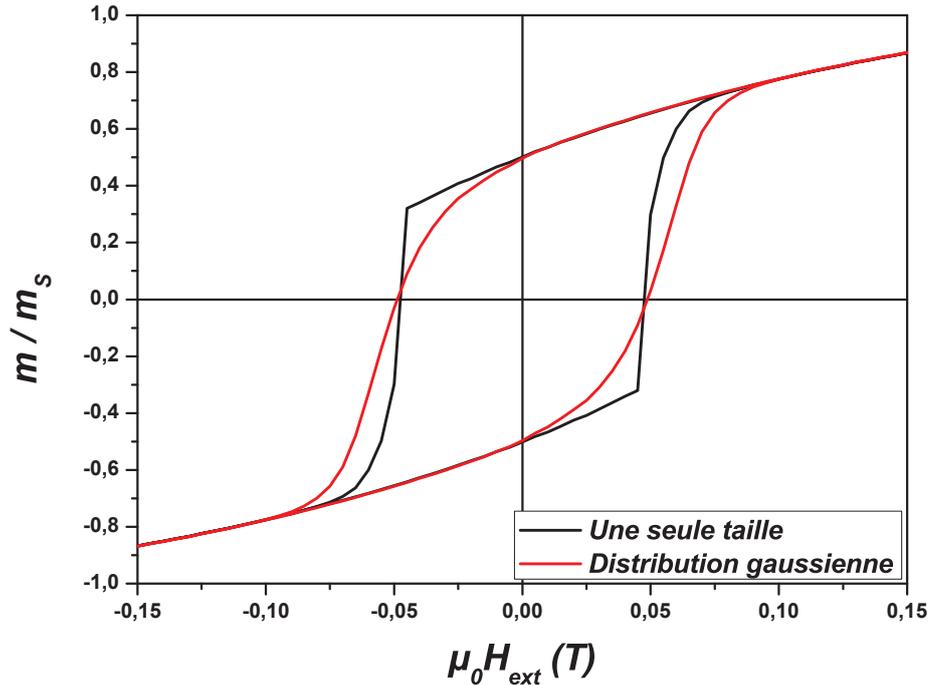


FIGURE 3.5 – Comparaison des cycles d'hystérésis à 2 K pour des particules sans distribution de diamètre (courbe noire) et avec distribution de diamètre (courbe rouge) ($\omega_D = 15\%$)

Lorsque les effets de taille sont pris en compte, le cycle est moins carré. Avec ces paramètres de simulation, il n'y a pas de changement notable de la coercitivité et de la rémanence. L'aire du cycle est cependant augmentée. Le principal effet de $\rho(V)$ sur le cycle est donc de lisser le cycle d'hystérésis.

Une distribution gaussienne est caractérisée par sa valeur moyenne et sa dispersion. Afin de mieux comprendre comment $\rho(V)$ influence les cycles d'hystérésis, nous avons simulé des cycles

d'hystérésis dans le cas où le diamètre varie et la dispersion est constante (voir figure de gauche 3.6) ainsi que le cas où c'est la dispersion qui varie et le diamètre est fixe (voir figure de droite 3.6).

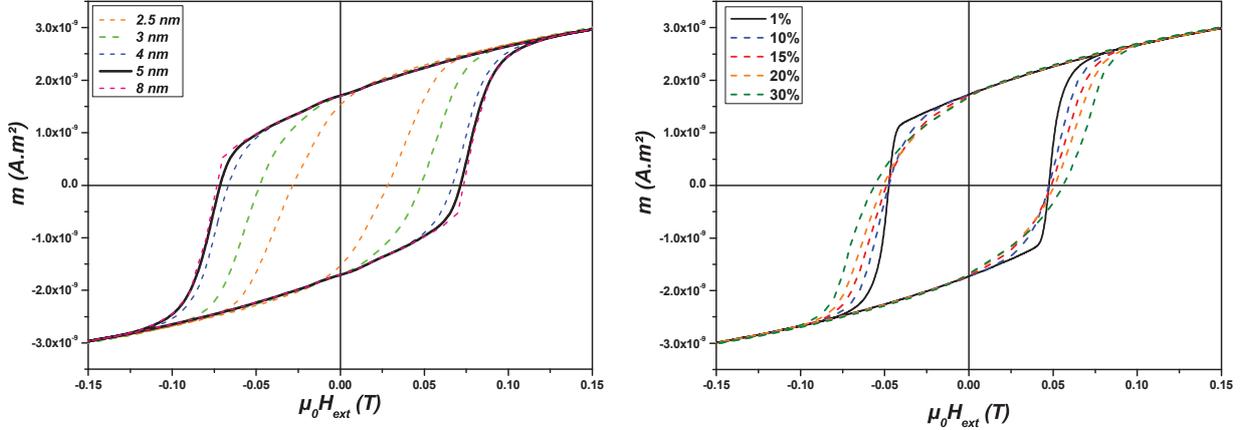


FIGURE 3.6 – Cycles d'hystérésis à 2 K pour différents diamètres de particules avec une dispersion gaussienne $\omega_D = 13\%$ (gauche). Cycles d'hystérésis à 2 K pour des particules de 3 nm pour différentes valeurs de dispersion gaussienne (droite) $K_1 = 130 \text{ kJ.m}^{-3}$ et $M_s = 1350 \text{ kA.m}^{-1}$.

Le diamètre des agrégats a un impact direct sur les courbes d'aimantation puisqu'il intervient en préfacteur dans le calcul du moment magnétique (*cf.* équations 3.20 et 3.25). Plus le diamètre des agrégats est grand, plus la coercitivité augmente. Comme nous l'avons précisé, une dispersion de diamètre lisse le cycle d'hystérésis. De plus, lorsque la dispersion sur le diamètre est supérieure à 10 %, il y a une augmentation de la coercitivité. A 0 K, H_c ne dépend pas de la taille, cet effet n'aurait donc pas été observé.

La figure 3.7 représente l'influence de la température sur les cycles d'hystérésis. La contribution superparamagnétique des agrégats a été modélisée par une fonction de Langevin. La rémanence et le champ coercitif diminuent rapidement lorsque T augmente. A seulement 10 K, pour des particules de 3 nm (avec $\omega_D = 15\%$), H_c ainsi que m_r/m_s sont presque nuls.

Cette figure illustre le problème que pose la température pour simuler correctement des cycles d'hystérésis. En pratique la température est au minimum aux alentours de 2 K, ce qui est souvent trop important pour négliger le renversement de l'aimantation de certains agrégats. Ainsi à 2 K il existe déjà des agrégats dans l'état superparamagnétique. La réponse des agrégats superparamagnétiques est modélisée à l'aide du formalisme de Langevin. Cependant, lorsque la température de mesure n'est pas grande devant la température de blocage, le formalisme de Langevin n'est plus valable. Afin d'évaluer cette condition d'utilisation du formalisme de Langevin, il est possible d'introduire le paramètre adimensionné suivant :

$$\sigma = \frac{|K_{eff}|V}{k_B T} \quad (3.26)$$

Ce paramètre est simplement le rapport entre la hauteur de la barrière d'énergie d'anisotropie et l'énergie thermique. Commençons tout d'abord par nous intéresser aux cas limites. Lorsque σ tend vers zéro cela implique que la barrière d'énergie est négligeable devant l'énergie thermique. L'aimantation de l'agrégat peut, en l'absence de champ magnétique, s'orienter dans n'importe quelle direction de l'espace avec la même probabilité. L'utilisation d'un formalisme de Langevin convient parfaitement pour décrire ce comportement analogue à du paramagnétisme. Inversement, lorsque σ tend vers l'infini, l'énergie thermique est négligeable devant l'énergie d'anisotropie et l'aimantation des agrégats est alors "figée" selon son axe de facile aimantation. Ce

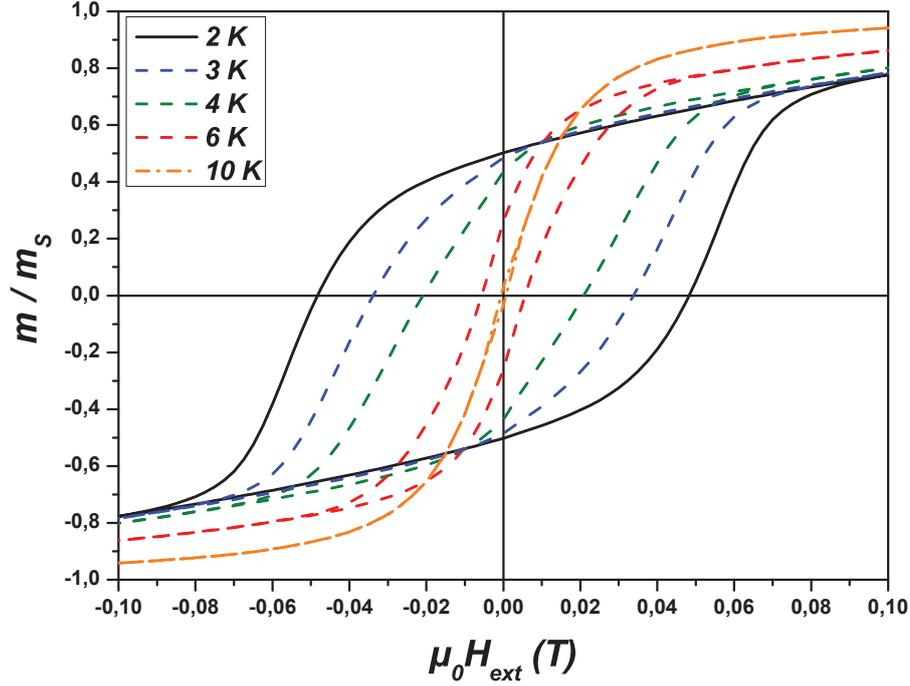


FIGURE 3.7 – Effet de la température sur les cycles d’hystérésis

comportement où l’aimantation ne peut s’orienter que selon deux directions peut être décrit par le modèle de spin d’Ising. Dans tous les cas intermédiaires, il n’existe aucun formalisme analytique permettant de d’écrire la courbe d’aimantation d’une assemblée d’agrégats. Il faut calculer la fonction de partition et ainsi, via la distribution de Boltzmann la probabilité que l’aimantation à de pointer dans une direction en fonction du diamètre des agrégats, de l’anisotropie, de la température et du champ magnétique appliqué. Il faut alors réaliser une intégration numérique sur toutes les directions de l’espace afin d’obtenir le moment moyen selon la direction du champ magnétique [15]. Nous utilisons le repère figure 3.8 pour effectuer les projections. Pour une direction du champ magnétique et une taille d’agrégats on obtient :

$$m(H) = \frac{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} e^{(-E(\theta)/k_B T)} \vec{m} \vec{u}_H \rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi}{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} e^{(-E(\theta)/k_B T)} \rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi} \quad (3.27)$$

avec θ l’angle entre l’axe facile et l’aimantation, φ l’angle entre la projection de l’aimantation et l’axe x , $\rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi = \frac{d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\sin(\theta) d\theta d\varphi}{4\pi}$ la probabilité que l’aimantation forme un angle solide compris entre $(\theta, \theta + d\theta)$ et $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ avec l’axe de facile aimantation, $\vec{m} = \vec{M}_s V$, \vec{u}_H vecteur unitaire du champ magnétique et $E(\theta) = K_{eff} V \sin^2(\theta) - \mu_0 \vec{m} \vec{H}$. Dans le cas d’une distribution de taille :

$$m(H) = N_t \int_{V=0}^{V=\infty} \frac{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} V e^{(-E(\theta)/k_B T)} \vec{M}_s \vec{u}_H \rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \rho(V) dV}{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} e^{(-E(\theta)/k_B T)} \rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi} \quad (3.28)$$

Enfin pour une orientation aléatoire des agrégats :

$$m(H) = N_t \int_{V=0}^{V=\infty} \int_{\theta_H=0}^{\theta_H=\pi} \frac{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} V e^{(-E(\theta)/k_B T)} \vec{M}_s \vec{u}_H \rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \rho(V) dV \rho(\theta_H) d\theta_H}{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} e^{(-E(\theta)/k_B T)} \rho(\theta, \varphi) d\theta d\varphi} \quad (3.29)$$

avec θ_H l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ appliqué et $\rho(\theta_H)d\theta_H = \frac{d\Omega}{\int \int d\Omega} = \frac{2\pi \sin(\theta_H)d\theta_H}{4\pi} = \frac{\sin(\theta_H)d\theta_H}{2}$.

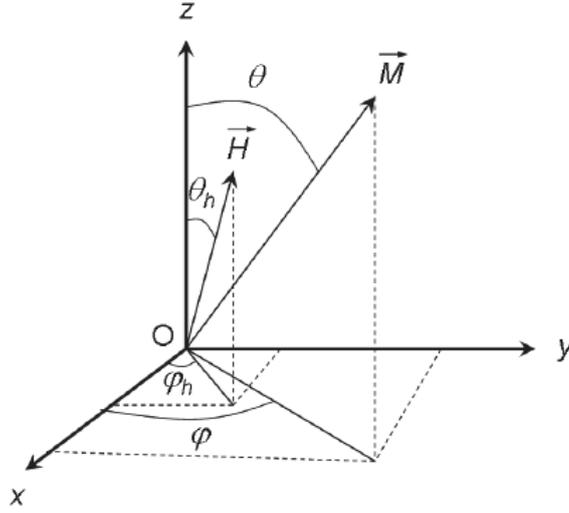


FIGURE 3.8 – Système d'axes utilisé pour les projections. L'axe de facile aimantation est dirigé selon l'axe z .

Des courbes m/m_s sont présentées figure 3.9 pour différentes valeurs de σ en fonction de $x = \frac{\mu_0 H_{ext} M_S V}{k_B T}$ (l'argument de la fonction de Langevin) et sans distribution de taille. On voit clairement que lorsque σ tend vers 0 on retrouve la fonction de Langevin et lorsque σ tend vers l'infini la courbe est identique à un spin d'Ising.

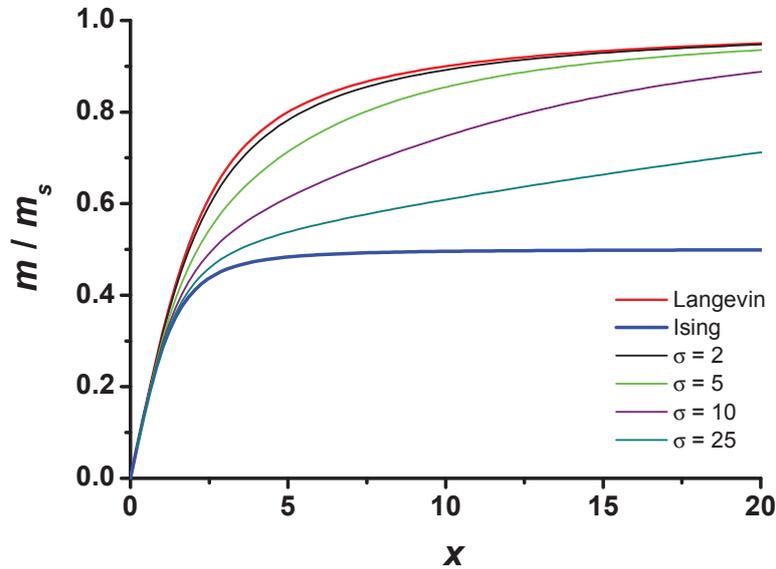


FIGURE 3.9 – Courbes m/m_s pour différentes valeurs de σ en fonction de $x = \frac{\mu_0 H_{ext} M_S V}{k_B T}$.

Dans le cas d'une mesure typique par magnétométrie *SQUID* (où $|K_{eff}|V = 25k_B T_B$), le paramètre σ se réécrit de la façon suivante :

$$\sigma = 25 \frac{T_B}{T} \quad (3.30)$$

Ce qui signifie qu'utiliser une fonction de Langevin pour simuler une $m(H)$ à une température 5 fois supérieure à la température de blocage (*cf.* formule 3.30) est quelque peu abusif car dans ce cas σ est égal à 5. Utiliser la fonction de Langevin pour $\sigma < 2$ est plus correct, à savoir pour une température 10 fois supérieure à la température de blocage.

Examinons maintenant l'influence de la prise en compte de l'anisotropie magnétique dans des cas « réels ». Définissons trois distributions de taille log-normale avec la même dispersion ($\omega_D = 0.3$) et trois diamètres médians différents : 2 nm, 2,2 nm et 2,5 nm (*cf.* figure 3.10). L'aimantation est de 1350 kA.m^{-1} et la valeur absolue de la constante d'anisotropie K_{eff} est de 100 kJ.m^{-3} (valeurs typiques d'agrégats de cobalt). La figure 3.10 présente ces trois distributions de tailles, l'axe du haut représente l'échelle de σ , quant à la flèche en pointillée montre la limite superparamagnétique. Le pourcentage d'agrégats superparamagnétiques est de 70%, 59% et 42 % pour respectivement un diamètre médian de 2, 2,2 et 2,5 nm. Ce qui, en termes de contribution magnétique, représente 36, 25 et 13 % du signal magnétique total. Les $m(H)$ correspondantes sont présentées figure 3.11 en utilisant la formule 3.29 ou en utilisant la fonction de Langevin pour simuler la réponse des agrégats superparamagnétiques. Lorsque le diamètre médian est de 2,5 nm, simuler les agrégats magnétiques avec une fonction de Langevin est tout à fait acceptable. Cependant on voit que lorsque le pourcentage d'agrégats superparamagnétiques augmente les courbes sont de plus en plus différentes. Lorsque la contribution au signal magnétique des agrégats superparamagnétique dépasse 20 % utiliser une fonction de Langevin diffère grandement de l'équation 3.29.

Cependant, même si utiliser le formalisme de Langevin nécessite quelques précautions, l'équation 3.29 ne peut être considérée comme une solution absolue pour simuler un cycle d'hystérésis avec une composante superparamagnétique. En effet, l'utilisation de l'équation 3.29 nécessite que les agrégats soient à l'équilibre thermodynamique. Or, pour $\sigma = 24 = 25 \frac{T_b}{T}$, les agrégats ne vérifient pas cette condition. En résumé, l'équation de Langevin peut être utilisé pour décrire le comportement des agrégats superparamagnétique mais il faut rester prudent lorsque la contribution au signal magnétique des agrégats superparamagnétique devient trop importante (*i.e.* > 25 % du signal magnétique).

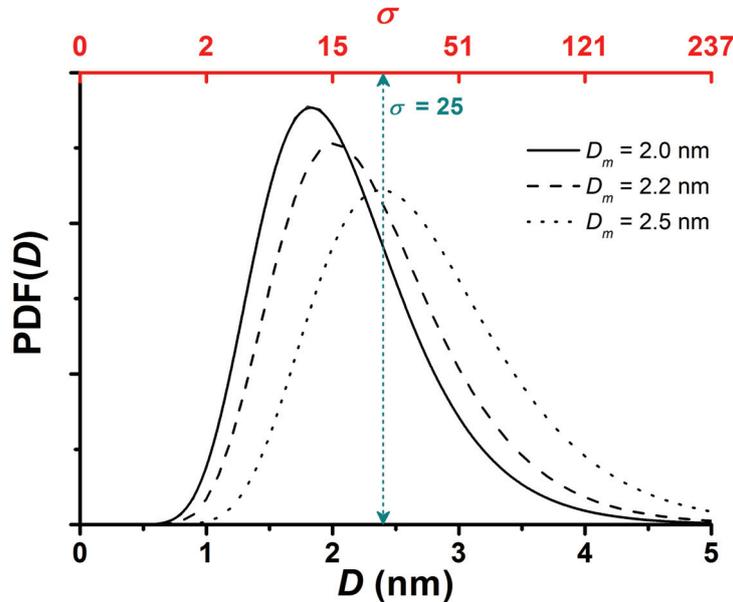


FIGURE 3.10 – Distributions de taille log-normale pour des agrégats de 2, 2,2 et 2,5 nm (la dispersion de diamètre est fixé à 0,3).

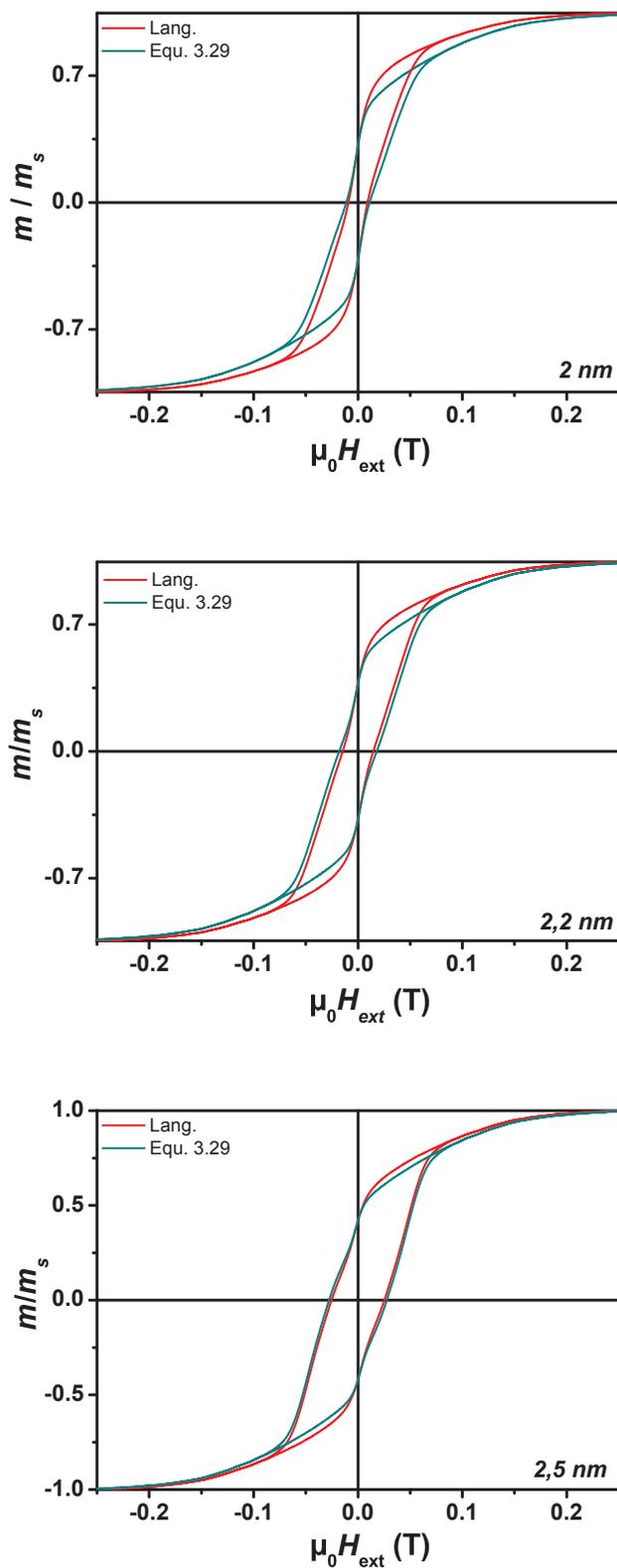


FIGURE 3.11 – Comparaison des courbes $m(H)$ pour des agrégats de diamètre de 2, 2,2 et 2,5 nm (la dispersion de diamètre est fixé à 0,3) en utilisant le formalisme de Langevin et l'équation 3.29.

Influence de l'anisotropie

Il a été montré que les particules élaborées par *MS-LECBD* possèdent une distribution de taille gaussienne. Il est raisonnable de penser que la constante d'anisotropie n'est pas la même pour

toutes les particules d'une assemblée. En effet, il peut exister des différences de contrainte, de formes ou même de stoechiométrie. Cela peut entraîner une dispersion de la constante d'anisotropie. Nous avons donc implémenté une distribution d'anisotropie $\rho(K_{eff})$, de type gaussienne [16], dans les équations 3.20 et 3.25. L'effet de $\rho(K_{eff})$ sur les cycles d'hystérésis est illustré sur la figure 3.12 :

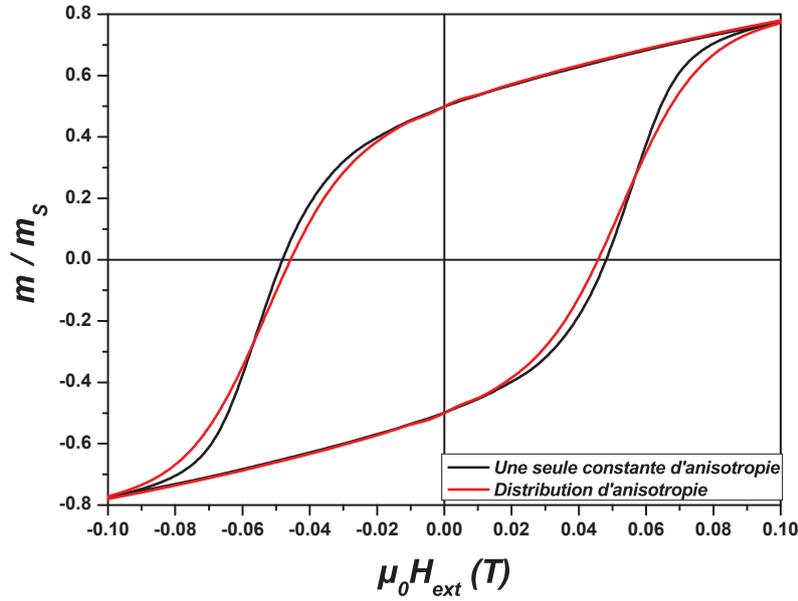


FIGURE 3.12 – Cycles d'hystérésis à 2 K d'une assemblée de particules de 3 nm avec dispersion gaussienne de $\omega_D = 13\%$ avec et sans distribution d'anisotropie.

$\rho(K_{eff})$ lisse la courbe d'hystérésis. De plus, à la différence de $\rho(V)$, la distribution d'anisotropie diminue le champ coercitif alors que l'aimantation à rémanence reste inchangée. Comme pour la distribution de taille, nous avons illustré l'effet de la distribution d'anisotropie en distinguant l'influence d'un changement de la valeur moyenne et de la dispersion (voir figure 3.13).

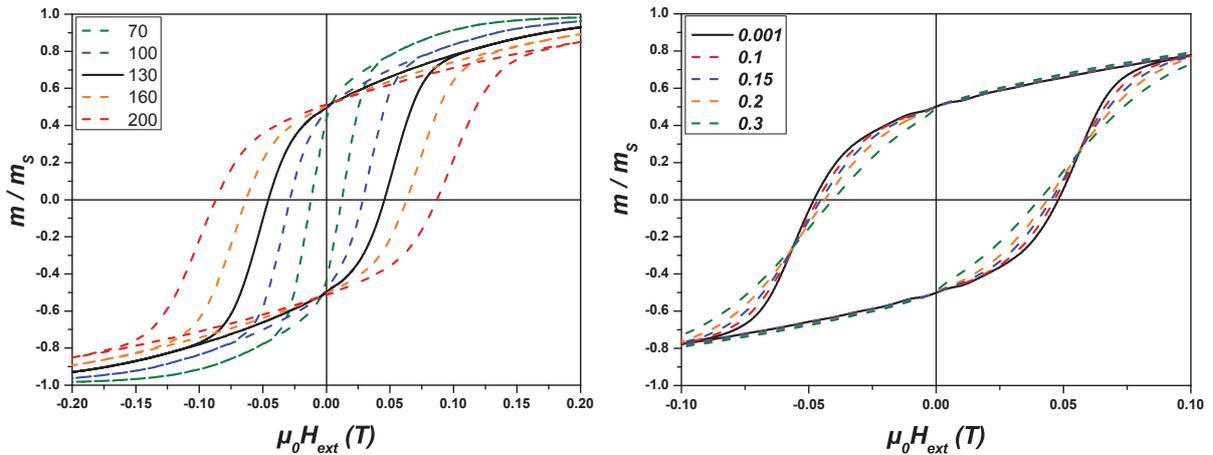


FIGURE 3.13 – Cycles d'hystérésis à 2 K de particules de 3 nm avec dispersion gaussienne de $\omega_D = 13\%$ selon différents K_{eff} (ω_K constant) (gauche) et différentes valeurs de dispersion (anisotropie constante) (droite). M_S est fixé à 1350 kA/m.

Augmenter la valeur moyenne augmente rapidement H_c . En revanche, augmenter la dispersion relative ω_K de l'assemblée entraîne une diminution de la coercitivité.

Généralisation du modèle SW pour des anisotropies d'ordres supérieures

L'anisotropie uniaxiale est, dans la grande majorité des cas, insuffisante pour ajuster des cycles expérimentaux. Des mesures μ SQUID sur des particules de Co préparées par *LECBD* ont montré que la présence de facettes supplémentaires à leur structure d'octaèdre tronqué, impliquait une anisotropie biaxiale [17]. Contrairement au cas uniaxial, il n'y a pas d'expression analytique du champ de renversement dans l'espace des champs (H_{sw}). Une nouvelle approche géométrique du champ de renversement pour construire l'astroïde a été proposée par Thiaville [17],[18]. Dans cette généralisation du modèle SW, le renversement de l'aimantation s'effectue toujours de façon cohérente. L'intérêt de l'approche de Thiaville est que ce modèle détermine l'anisotropie effective à partir de la mesure de la surface critique de renversement. Afin de se rapprocher de la réalité, cette approche géométrique de H_{sw} a été implémentée dans l'algorithme d'ajustement. Le reste de l'algorithme est quant à lui identique au cas uniaxial.

Sur la figure 3.14 sont comparés les cycles d'hystérésis à 2 K dans le cas d'une anisotropie uniaxiale et biaxiale. Prendre en compte la biaxialité de l'anisotropie augmente le champ coercitif et le renversement de l'aimantation est moins abrupt. Ceci est dû à une distribution des champs de renversement plus large. De plus, l'approche à saturation est nettement différente entre les deux types d'anisotropie. Dans le cas biaxiale, la saturation est atteinte pour des valeurs de champ magnétique supérieure au cas uniaxiale. Cette lente saturation provient des axes difficiles des particules qui sont à proximité de la direction du champ appliqué.

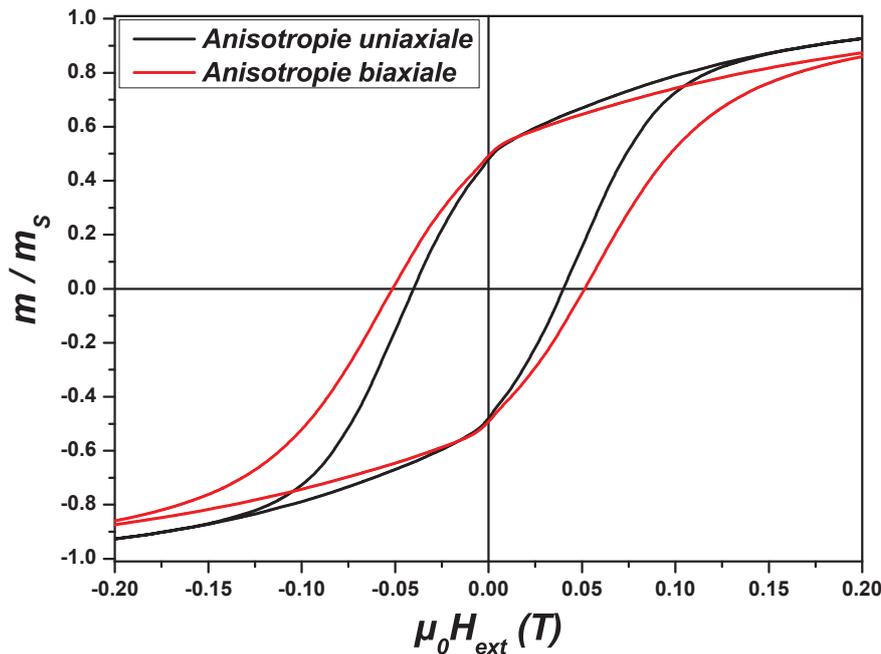


FIGURE 3.14 – Cycles d'hystérésis à 2 K pour des particules de 3 nm ($\omega_D = 13\%$), $K_{eff} = 130 \text{ kJ.m}^{-3}$ ($\omega_K = 30\%$), $M_S = 1350 \text{ kJ.m}^{-1}$ dans le cas d'une anisotropie uniaxiale (noir) et biaxiale (rouge) avec un rapport $K_2/K_{eff} = 1,2$.

3.2.2 Isothermal Remanent Magnetization

Introduction

La grande majorité des études magnétiques sont réalisées par des mesures de cycles d'hystérésis. Cependant, lorsque la quantité de matière est faible, comme dans notre cas, il n'est pas toujours simple de traiter les données expérimentales. En effet, lors de la mesure le système étudié n'est pas le seul à contribuer au signal magnétique. Il est possible d'avoir une contribution paramagnétique venant d'éventuelles impuretés, une contribution diamagnétique provenant du substrat ou une contribution superparamagnétique résultant de l'échelle nanométrique du système. Toutes ces contributions sont difficiles à modéliser et nécessitent d'important calculs numériques. Une autre façon de faciliter le traitement des données est d'utiliser les mesures magnétiques à rémanence telles que la mesure de l'aimantation rémanente à température constante ("*Isothermal Remanent Magnetization*" en anglais, IRM). Ce protocole de mesure est largement utilisé en géophysique pour déduire, par exemple, les mouvements relatifs des continents à l'aide des propriétés de pierres magnétiques [19],[20].

Une mesure IRM débute par un échantillon désaimanté sur lequel des champs magnétiques de valeurs croissantes vont lui être appliqués. Le signal IRM consiste à mesurer, pour chaque valeur de champ appliqué, le moment magnétique de l'échantillon qui subsiste une fois le champ retiré. Comme la mesure IRM s'effectue à champ nul, le signal ne provient que des variations irréversibles de l'aimantation de l'échantillon. Toutes les autres contributions magnétiques précédemment citées n'interviennent pas. La figure 3.15 est un exemple d'IRM obtenue pour des nanoparticules triées en taille de Co de 7 nm (avec une dispersion gaussienne $\omega_D = 13\%$) préparé par *MS-LECBD*.

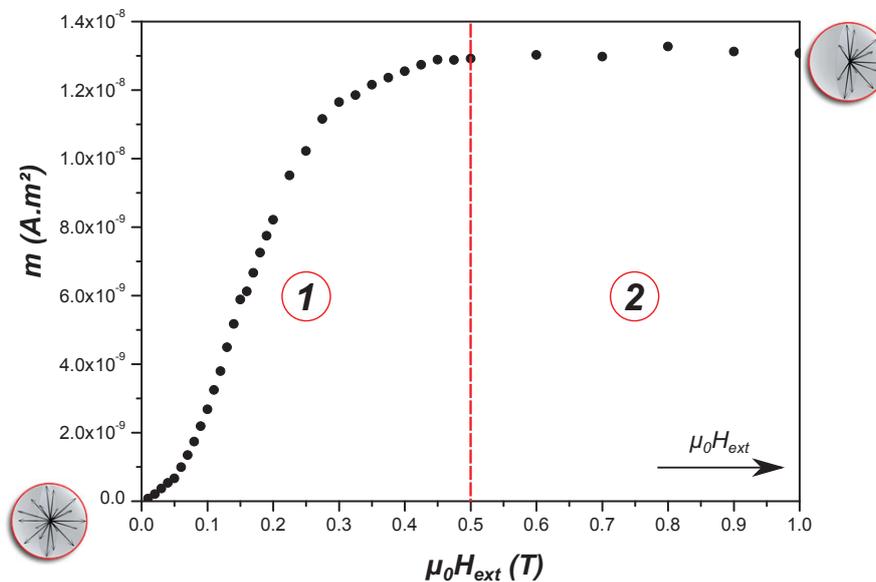


FIGURE 3.15 – Mesure IRM à 2 K pour des nanoparticules triées en taille de Co de diamètre de 7 nm (avec une dispersion gaussienne $\omega_D = 13\%$) préparées par *MS-LECBD*.

Une courbe IRM peut être décomposée en deux zones. La première zone débute à zéro et se caractérise par une augmentation continue du signal (*zone 1*). La deuxième zone est définie par la saturation du signal à partir d'une certaine valeur de champ appliqué (*zone 2*). Afin de mieux faire le lien entre la forme d'une courbe IRM et le renversement des moments magnétiques, plaçons-nous dans le cas d'une assemblée de macrospins avec une anisotropie uniaxiale à $T = 0$ K. L'échantillon est initialement désaimanté, l'IRM commence donc à zéro puisque les moments

magnétiques des particules pointent dans des sens aléatoires, si bien que, statistiquement, le moment apporté par chaque particule est compensé par un autre. Lorsque H_{ext} est appliqué, cette symétrie est brisée. Nous avons vu dans la partie 3.1.2 que le champ dissymétrise les puits de potentiel stable du macrospin, un sens devient plus favorable que l'autre (celui dirigé dans le demi-espace défini par la direction d'application de H_{ext}). Une moitié des macrospins se trouve alors initialement dans le puits de potentiel stable, alors que l'autre moitié dans le puits métastable. L'augmentation de H_{ext} entraîne la diminution de la barrière d'énergie à franchir pour passer du puits métastable au puits stable, provoquant ainsi le renversement de plus en plus de macrospins dans le demi-espace défini par H_{ext} . Ceci correspond à la *zone 1* de la figure 3.15. Dans le cadre d'un modèle SW, nous savons que les macrospins dont les axes d'anisotropie forme un angle de $\theta_H = 3\pi/4$ avec H_{ext} sont les premiers à se retourner. D'après l'équation 3.14, ceci équivaut à $H_{ext} = H_a/2$. Lorsque $H_{ext} \geq H_a$, il ne reste plus qu'un puits de potentiel pour tous les macrospins qui ont nécessairement basculé dans le demi-espace. L'IRM sature comme l'illustre la figure 3.15 *zone 2*. L'état final d'un échantillon lors d'une mesure IRM correspond au point d'un cycle d'hystérésis obtenu pour $H_{ext} = 0$ après avoir saturé l'échantillon autrement dit c'est l'aimantation rémanente (m_r).

Nous allons maintenant présenter dans la suite les informations magnétiques déduites des mesures IRM. Dans un premier temps, par une exploitation simple des données expérimentales. Ensuite, nous expliciterons le modèle d'ajustement utilisé.

Interactions magnétiques

Une des grandes forces des mesures à rémanence est qu'elles permettent de déterminer facilement s'il existe des interactions au sein de l'échantillon. Pour cela, une mesure complémentaire à l'IRM est nécessaire, c'est la mesure DcD (*Direct Current Demagnetization* en anglais). Elle correspond à la désaimantation progressive de l'échantillon, initialement amené à rémanence. La mesure s'effectue en appliquant un champ magnétique croissant dans le sens opposé et en revenant à $H_{ext} = 0$ T pour mesurer le moment magnétique. Il s'agit du même processus d'acquisition qu'une courbe IRM, la différence est l'état initial de l'échantillon. A partir de ces deux mesures, il est possible de déterminer le paramètre δm déduit de la relation de Wohlfarth [21] :

$$\delta m = DcD(H) - (m_r - 2IRM(H)) \quad (3.31)$$

Dans l'équation 3.31, les processus d'aimantation et de désaimantation sont supposés équivalents, impliquant que le tracé de la DcD en fonction de l'IRM (diagramme de Henkel [21]) est une droite. Une déviation par rapport à ce comportement linéaire indique la présence d'interactions inter-particules [22],[23],[24]. La représentation graphique de δm en fonction de H_{ext} donne des informations qualitatives sur l'intensité et le signe des interactions au sein de l'échantillon. Trois cas peuvent être distingués :

- $\delta m < 0$, les moments magnétiques vont se reverser à plus faible champ durant la DcD. L'énergie globale du système est plus faible lorsque tous les moments pointent dans toutes les directions de l'espace. Les interactions sont **démagnétisantes**.
- $\delta m > 0$, les moments magnétiques se renversent à plus fort champ durant la DcD que durant l'IRM. L'énergie globale du système est plus faible lorsque tous les moments pointent dans le même demi-espace. Les interactions sont **magnétisantes**.
- $\delta m \approx 0$, les interactions inter-particules peuvent être négligées.

Sur la figure 3.16 sont représentées les courbes IRM, DcD et δm pour des particules de Co triées en taille de 7 nm ($\omega_D = 13\%$) :

Pour cette échantillon, δm est inférieur à 10 %, les interactions sont supposées négligeables. L'équipe "Nanostructures Magnétiques" a développé un modèle permettant d'ajuster ce type d'IRM [25]. L'explication de ce modèle est l'objet de la prochaine partie.

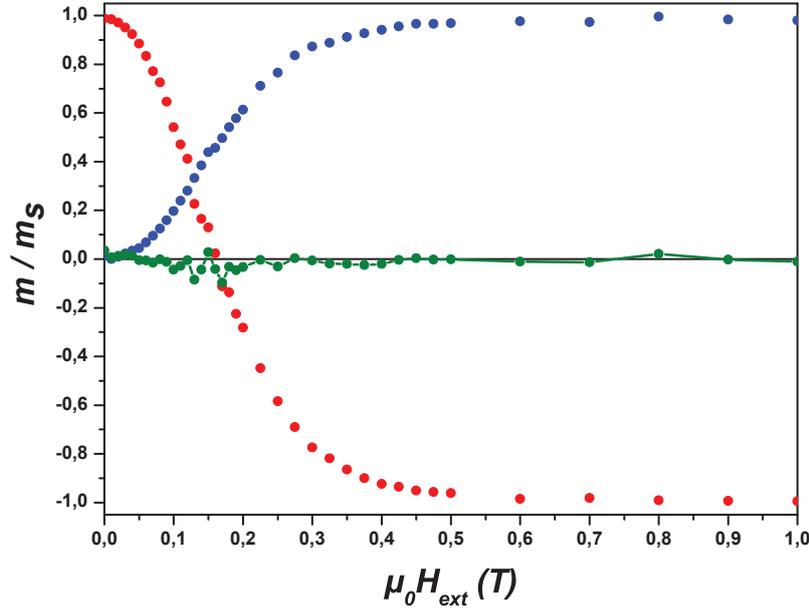


FIGURE 3.16 – IRM (bleu), DcD (rouge) et δm (vert) à 2 K pour des nanoparticules triées en taille de Co de 7 nm ($\omega_D = 13\%$) préparées par *MS-LECBD*

Ajustement des courbes IRM d'une assemblée de nanoparticules sans interaction

D'un point de vue temps de calcul, il est plus avantageux d'ajuster une courbe IRM qu'un cycle d'aimantation. En effet, la mesure est effectuée sans champ appliqué, donc les moments magnétiques sont alignés avec leurs axes de facile aimantation. Il n'est donc pas nécessaire de minimiser l'énergie magnétique (cf. equation 3.12). Simuler une IRM revient à déterminer si le champ magnétique appliqué est suffisamment important pour renverser l'aimantation. Pour savoir cela, il faut déterminer V_{sw} à l'aide de l'équation 3.24 et le comparer au volume des particules. Si $V < V_{sw}$, H_{ext} est suffisant pour renverser l'aimantation. Puisque l'IRM ne résulte que des variations irréversibles des moments magnétiques, il est primordiale de déterminer le volume V_{min} en deçà duquel les particules sont dans le régime superparamagnétique (cf. equation 3.18). En résumé, l'IRM est calculé si :

- $V_{min} < V < V_{sw}$, les particules ne sont pas dans le régime superparamagnétique et leurs aimantations se renversent.
- V_{sw} n'est pas calculable car $H_{ext} \geq H_a$, tous les moments se sont retournés.

Si l'une des deux conditions est vérifiée l'IRM est calculée en projetant le moment magnétique selon H_{ext} :

$$IRM(H) = 2 \frac{N}{2} M_s \int_{\theta_H=0}^{\pi/2} \int_{V_{min}}^{V_{sw}} V \cos(\theta_H) \rho(\theta_H) d\theta_H \rho(V) dV \quad (3.32)$$

avec $\rho(\theta_H)$ la densité de probabilité d'angle, $\rho(V)$ la distribution de diamètre et N le nombre de macrospins que comporte l'assemblée.

Le facteur 2 devant l'équation 3.32 correspond au fait qu'après renversement, le moment résultant dans le demi-espace de H_{ext} est simplement la somme des macrospins qui étaient initialement dans ce demi-espace auquel s'ajoute le moment des macrospins qui se sont renversés. Le préfacteur

$\frac{N}{2}$ indique qu'il faut intégrer uniquement sur la moitié des macrospins puisque seul une moitié s'est renversée. Un schéma expliquant ceci est présenté à la figure 3.20.

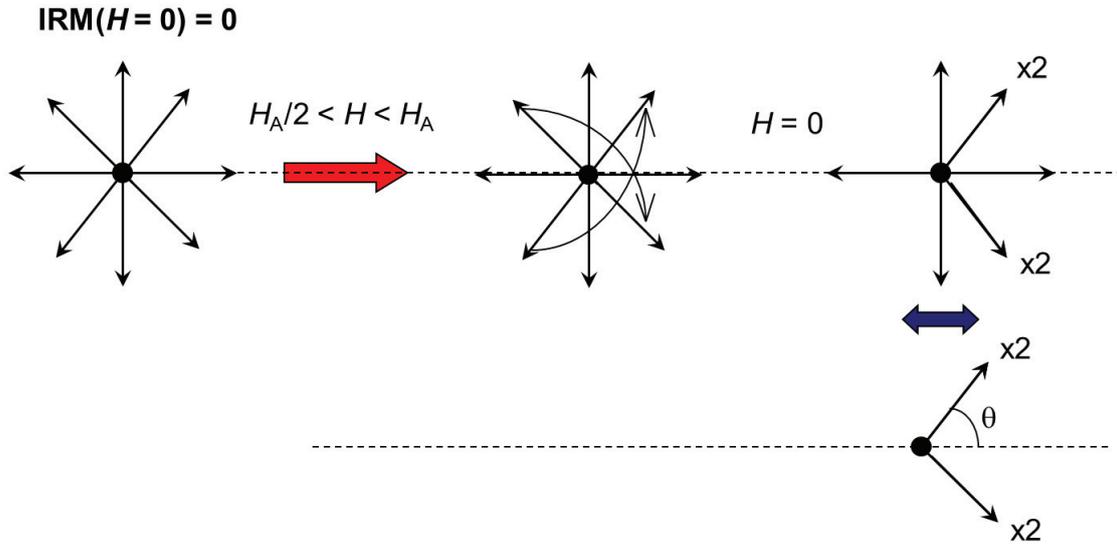


FIGURE 3.17 – Explication facteur 2

Comme pour les cycles, nous allons maintenant simuler des courbes IRM avec des paramètres d'agrégats de Co inspirés de la littérature. La figure 3.18 compare une IRM avec et sans distribution de taille à 2 K pour des nanoparticules de 5 nm ($\omega_D = 13\%$) avec une constante d'anisotropie $K_{eff} = 130 \text{ kJ.m}^{-3}$, $\rho(V)$ lisse la zone transitoire. Le renversement commence à champ plus faible. Les courbes IRM sont normalisées afin de mieux les comparer. En effet, une variation de dispersion de diamètre influence la proportion de particules superparamagnétiques dans l'assemblée, changeant ainsi la saturation de l'IRM.

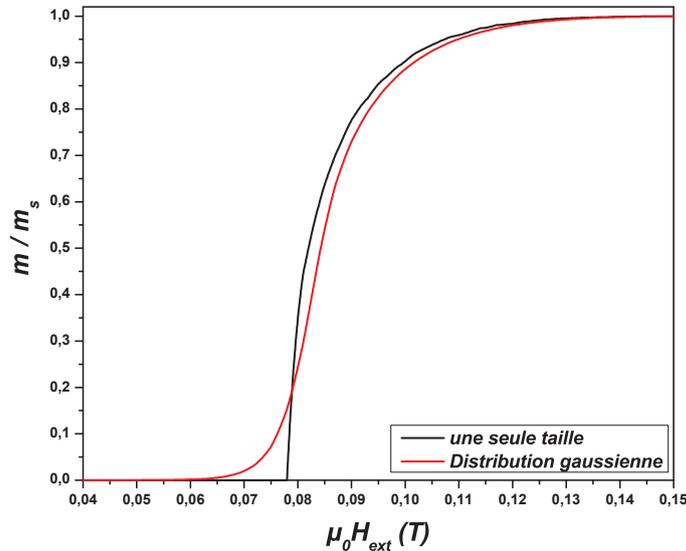


FIGURE 3.18 – Comparaison de courbes IRM à 2 K pour des particules de 5 nm sans distribution de taille et avec une dispersion gaussienne de 13 % sur le diamètre

Nous avons simulé l'évolution de l'IRM avec une distribution de taille pour des variations de valeurs moyennes ou de dispersion (*cf.* figure 3.19)). La taille des particules étant en pré-facteur de l'équation 3.32, une variation de diamètre influence directement l'IRM. Augmenter la taille

des particules déplace l'IRM vers des valeurs de champ élevées. La forme de l'IRM reste inchangée, c'est le champ nécessaire au renversement des moments qui est plus intense (*cf.* figure 3.19 (gauche)). La dispersion de taille, quant à elle, influence la zone de transition de l'IRM. Augmenter la dispersion de taille élargit la zone de transition (*cf.* figure 3.19 (droite)).

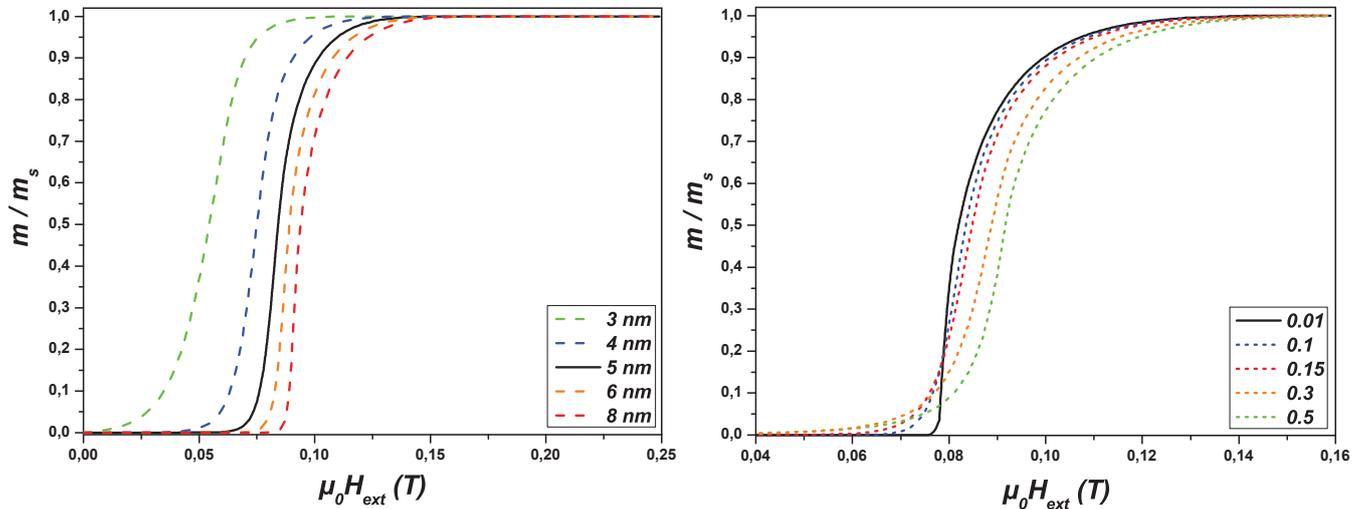


FIGURE 3.19 – IRM à 2 K pour différents diamètres avec dispersion fixée à 13% (gauche). IRM à 2 K pour des particules de 5 nm et différentes valeurs de dispersion de diamètre (droite).

Etant donnée que V_{sw} et V_{min} sont proportionnelles à la température, l'IRM aussi est dépendante de la température. La figure 3.20 représente différentes simulations de courbes IRM pour des nanoparticules de 5 nm ($\omega_D = 13\%$) avec une constante d'anisotropie $K_{eff} = 130 \text{ kJ.m}^{-3}$ pour différentes températures. Dans le cadre d'une relaxation de Néel des macrospins, l'énergie thermique peut activer le renversement de l'aimantation. Ainsi, la rémanence à saturation est atteinte à plus petit champ lorsque T augmente. Nous avons vu précédemment qu'à partir d'une certaine température, le moment magnétique se renverse spontanément. Lorsque les particules transitent dans le régime superparamagnétique, elles ne contribuent plus à l'IRM. A température élevée, la proportion de particules dans le régime superparamagnétique devient majoritaire dans l'assemblée, entraînant une forte diminution de l'IRM.

Ce premier modèle simple considère que l'anisotropie est constante et uniaxiale. Or nous savons que ce n'est pas le cas en réalité. Pour ajuster les courbes expérimentales, il faut améliorer le modèle. Comme pour les cycles nous allons implémenter différentes distributions et une anisotropie biaxiale afin de se rapprocher de la réalité. Nous allons présenter l'évolution de l'IRM suivant ces modifications.

Influence de l'anisotropie

Comme pour les cycles d'aimantation, nous avons implémenté une distribution d'anisotropie de type gaussienne dans l'algorithme de l'IRM. L'expression que nous utilisons est la suivante :

$$IRM(H) = NM_s \int_{\theta_H=0}^{\pi/2} \int_{V_{min}}^{V_{sw}} \int_{K_{eff}=0}^{\infty} V \cos(\theta_H) \rho(\theta_H) d\theta_H \rho(V) dV \rho(K_{eff}) dK_{eff} \quad (3.33)$$

Comme la distribution de diamètre, une distribution d'anisotropie a pour effet de lisser l'IRM. Cependant, la distribution d'anisotropie a plus d'influence sur la zone de transition que $\rho(V)$ (*cf.* figure 3.21).

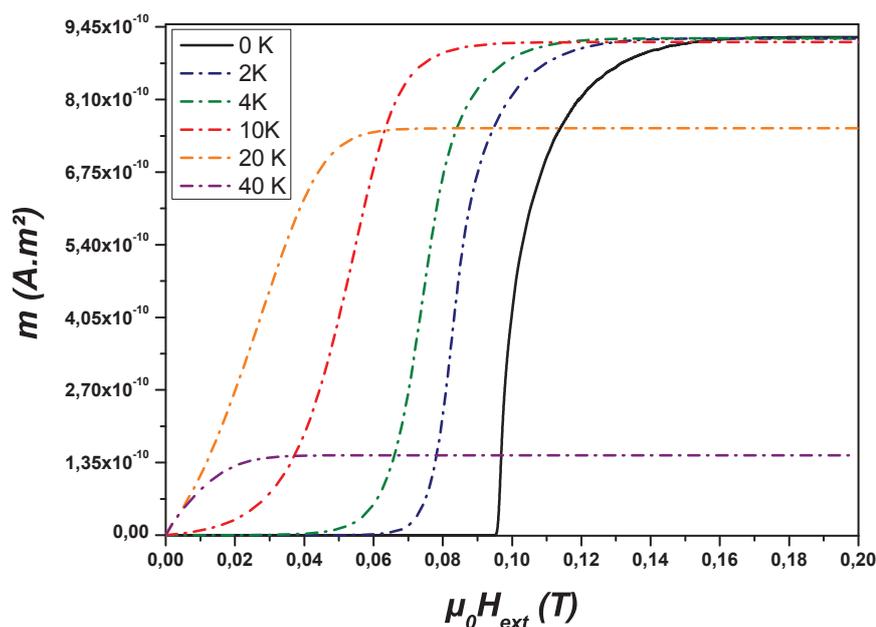


FIGURE 3.20 – Évolution du signal IRM en fonction de la température pour une assemblée de particules de 5 nm de dispersion relative gaussienne de 13%. K_{eff} est fixée à 130 kJ.m^{-3} et M_s est fixée à 1350 kA/m

Sur la figure 3.22, nous nous sommes intéressés aux effets séparés de la constante d'anisotropie et de la dispersion.

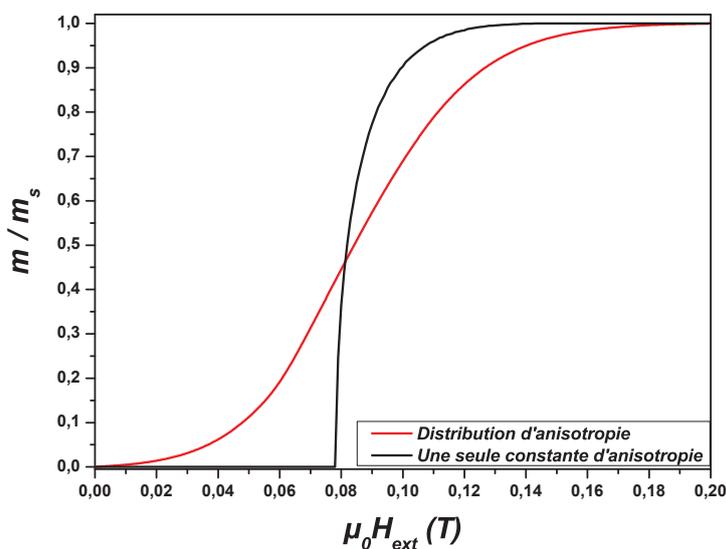


FIGURE 3.21 – Comparaison de courbes IRM à 2 K pour des particules de 5 nm avec $K_{eff} = 130 \text{ kJ/m}^{-3}$ et une dispersion gaussienne de 30 % d'anisotropie

Pour une dispersion donnée, augmenter l'anisotropie décale la saturation de l'IRM vers des valeurs de champ plus élevées. Ce résultat est attendu puisque $H_a \propto K_{eff}$. La dispersion d'anisotropie

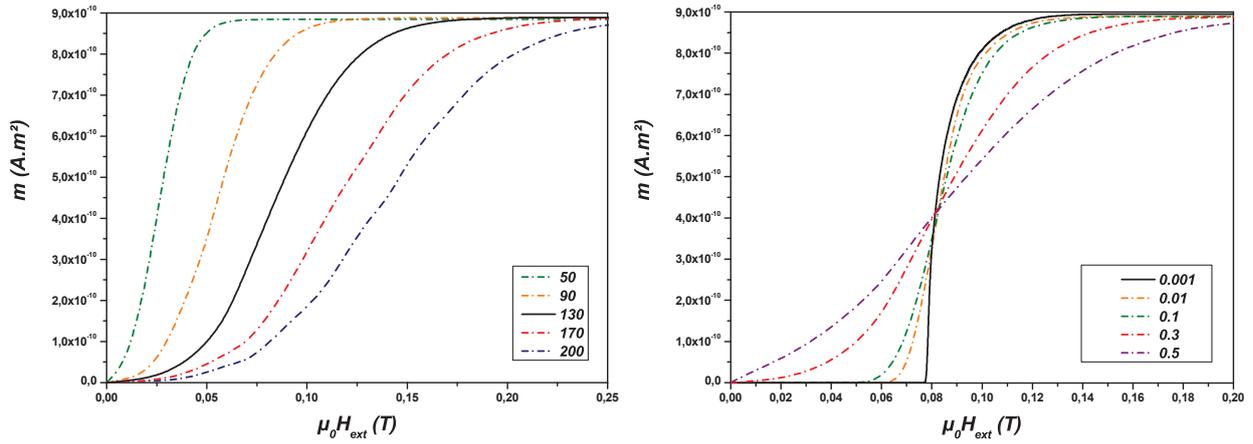


FIGURE 3.22 – Comparaison de courbes IRM à 2 K pour des particules de 5 nm pour une variation de K_{eff} (gauche) et une variation de dispersion (droite)

quant à elle n'a presque pas d'effet sur la saturation de l'IRM. En revanche, elle impacte fortement la zone de transition. En effet, plus la dispersion est grande et plus la zone de transition est large. Si dans une l'assemblée de nanoparticules il y a une forte dispersion d'anisotropie, cela implique que certaines particules ont de très petites anisotropies, donc qu'elle se retourneront pour de très faibles valeurs de champ.

Enfin, des résultats de simulations montrent que le produit $K_{eff}V$ a une forte influence sur les courbes IRM (*cf.* figure 3.23). Les courbes IRM obtenues du couple (K_{eff}, V) et $(K_{eff}/2, 2V)$ sont nettement différentes. L'ajustement de courbes IRM permet donc une détermination précise de l'anisotropie puisque cette mesure est très sensible à toutes variations de K_{eff} . La détermination des propriétés magnétiques des systèmes étudiés débutera par l'ajustement de courbes IRM. Après avoir, au préalable, déterminé la distribution de taille par microscopie électronique, l'ajustement de la courbe IRM consistera à trouver la distribution d'anisotropie (K_{eff} et ω_K) permettant de reproduire les données expérimentales (l'aimantation à saturation sera pris de la littérature).

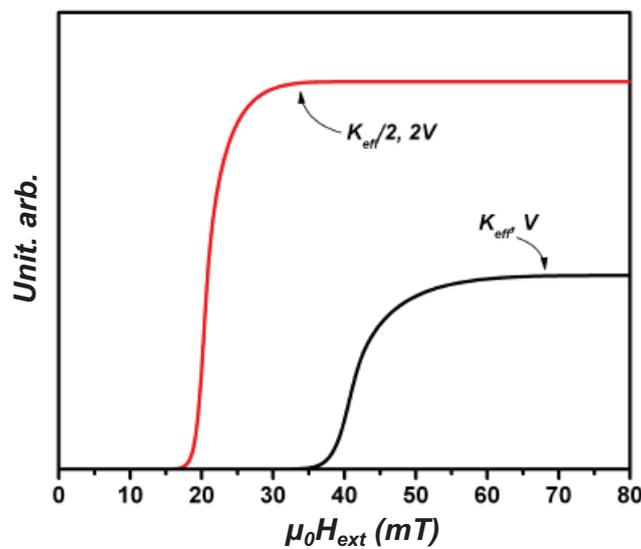


FIGURE 3.23 – Comparaison de courbes IRM pour les couples (K_{eff}, V) (courbe noir) et $(K_{eff}/2, 2V)$ (courbe rouge).

Anisotropie biaxiale

Pour finir, nous sommes allés plus loin que l'hypothèse uniaxiale de l'anisotropie. Par la méthode géométrique de Thiaville, nous avons pris en compte la biaxialité de l'anisotropie dans le calcul de l'IRM. La figure 3.24 résume les divers changements de l'IRM au fil des implémentations.

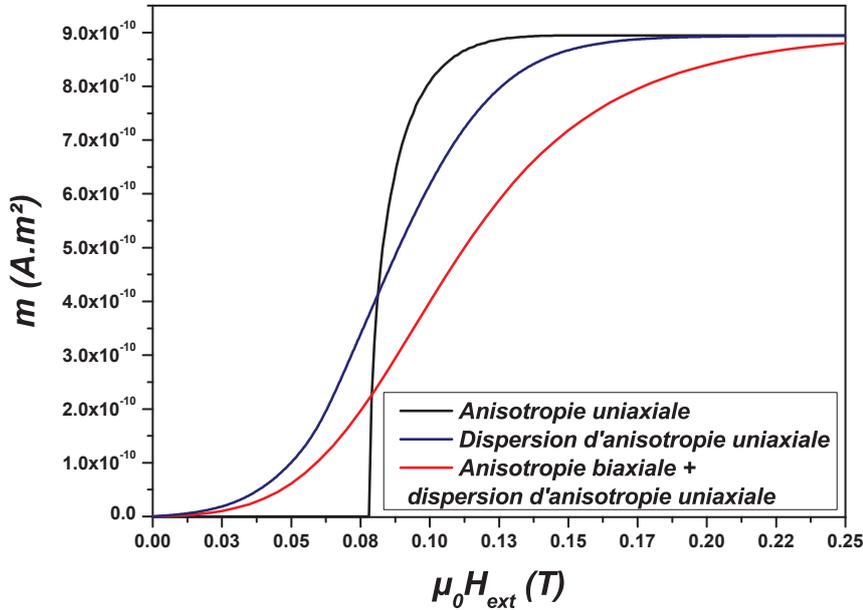


FIGURE 3.24 – Comparaison de l'influence d'une dispersion d'anisotropie ($\omega_K = 30\%$) et d'une anisotropie biaxiale ($K_1/K_2 = 1,2$) sur la mesure IRM à 2 K par rapport à une anisotropie uniaxiale ($K_1 = 130 \text{ kJ/m}^3$). Simulation réalisée pour des particules de 5 nm de diamètre (dispersion gaussienne $\omega_D = 13\%$), M_s est fixée à 1350 kA/m.

Le renversement des moments est moins abrupt dans le cas biaxiale du à un élargissement de la distribution de champ de renversement comme pour la distribution d'anisotropie. La prise en compte de biaxialité de l'anisotropie produit donc un effet très similaire à une dispersion d'anisotropie sur la courbe IRM. Ainsi, en ajustant uniquement une courbe IRM, il n'est pas possible de choisir entre ces deux paramètres de simulation. Il y a là une nécessité d'utiliser une mesure complémentaire sensible pour caractériser plus finement l'anisotropie magnétique. La susceptibilité ZFC-FC porte la signature de l'anisotropie magnétique par l'intermédiaire d'un renversement, non pas sous l'effet d'un champ magnétique, mais thermiquement assisté. Comme nous allons le voir, l'utilisation de ces deux mesures nous permettra de déterminer avec une bonne précision les caractéristiques de l'anisotropie des agrégats.

3.3 Caractérisation par renversement thermiquement assisté

Le protocole de mesure "Zero Field Cooled - Field Cooled" (ZFC-FC) est l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation thermique des matériaux magnétiques et plus particulièrement pour les assemblées de nanoparticules magnétiques. L'une des caractéristiques des agrégats est qu'au-delà d'une certaine température, un changement de régime s'opère sur le moment magnétique des nanoparticules. C'est le passage du régime bloqué à superparamagnétique. Le

protocole ZFC-FC est une mesure simple permettant de déterminer la température à laquelle a lieu cette transition.

3.3.1 Le protocole de mesure Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC)

Un échantillon démagnétisé est tout d'abord refroidi à très basse température (typiquement 2 K). Un faible champ magnétique lui est alors appliqué et restera constant tout au long du protocole ZFC-FC. Une première mesure est réalisée en augmentant graduellement la température. C'est la mesure du moment de la ZFC (m_{ZFC}) qui résulte de la projection du moment magnétique total de l'échantillon sur l'axe du champ magnétique en fonction de la température. Une fois à haute température, une seconde mesure est effectuée au cours d'un nouveau refroidissement de l'échantillon, toujours avec un champ magnétique appliqué. Ce processus de mesure constitue le moment de la FC (m_{FC}). Il est à noter que dans notre cas, mesurer la FC en augmentant la température donne les mêmes résultats [26].

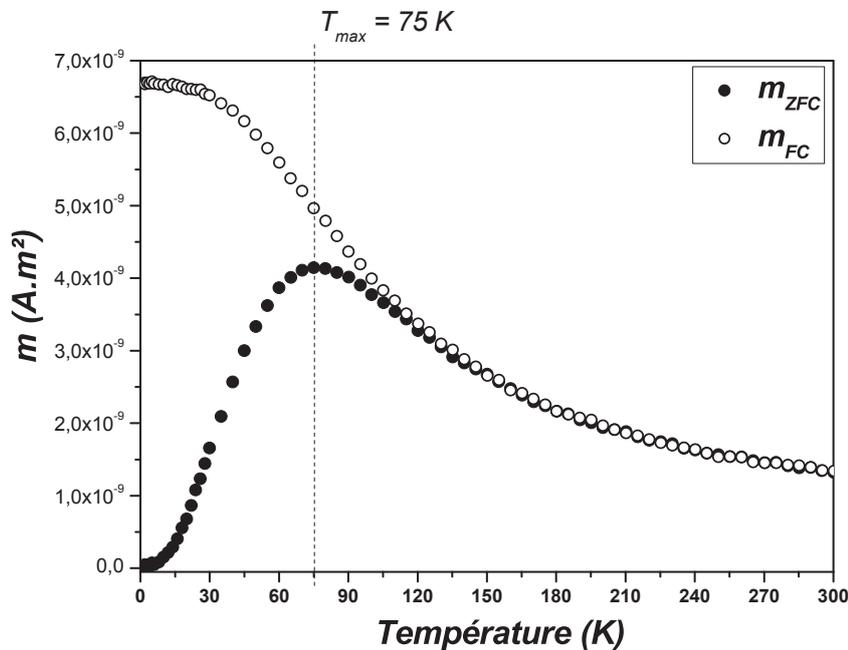


FIGURE 3.25 – Courbes ZFC-FC à 50 Oe pour des nanoparticules de Co dans une matrice d'or

Un exemple de courbes obtenues par ce protocole est donné sur la figure 3.25.

Description de la courbe ZFC

m_{ZFC} commence proche de zéro puisque initialement les macrospins sont orientés aléatoirement et se compensent entre eux. Le champ magnétique appliqué est faible, entraînant ainsi une déformation minimale des puits de potentiel et n'a pas d'influence forte sur les positions des macrospins. En revanche, l'élévation de la température permet à un nombre croissant de macrospins de franchir la barrière d'énergie d'anisotropie et de s'aligner avec le champ magnétique. m_{ZFC} augmente graduellement avec la température et présente un maximum pour une température T_{max} . Pour une assemblée d'agrégats monodisperse en taille, cette température correspond à la température de blocage des agrégats. Le maximum de la ZFC permet donc de remonter à la valeur de la constante d'anisotropie uniaxiale.

Il est possible de montrer que le moment magnétique d'une assemblée m vérifie l'équation différentielle suivante [27] :

$$\frac{1}{\nu} \frac{dm}{dt} = \frac{\mu_0 m_s^2 H_{ext}}{3k_B T} \quad (3.34)$$

Avec ν la fréquence de retournement du macrospin et dépend fortement de la température :

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (3.35)$$

$\Delta E = K_{eff} V$ est l'énergie d'anisotropie magnétique de la particule (supposée uniaxiale). La variation de ν_0 en fonction de la température est négligée.

Une solution de l'équation différentielle permettant de décrire le passage progressif du régime bloqué au régime superparamagnétique a été proposé [27] :

$$m_{ZFC} = m_b e^{-(\nu \delta t)} + m_{eq} (1 - e^{-(\nu \delta t)}) \quad (3.36)$$

avec

- $m_b = \frac{\mu_0 m_s^2 H_{ext}}{3\Delta E}$ dans le régime bloqué à basse température.
- $m_{eq} = \frac{\mu_0 m_s^2 H_{ext}}{3k_B T}$ dans le régime superparamagnétique à haute température.
- $\delta t = \frac{k_B T^2}{\nu_t \Delta E}$ [28] est un temps de mesure effectif (ou temps d'attente) qui est relié à la vitesse de variation ν_t rencontrée dans les mesures expérimentales.

Intéressons nous maintenant au cas réaliste d'une mesure de la susceptibilité magnétique d'un échantillon constitué d'une assemblée de particules avec une distribution de taille. Il est courant de considérer que toutes les particules possèdent la même constante d'anisotropie effective K_{eff} . Ainsi, la distribution d'énergie d'anisotropie magnétique ΔE provient directement de la distribution de taille $\rho(V)$. En toute rigueur, la température de blocage n'est définie que dans le cas d'une énergie d'anisotropie magnétique donnée. Lorsqu'on considère une assemblée de particules avec une distribution de ΔE , La température de blocage n'est pas la même pour tous les éléments de l'assemblée. Assimiler T_{max} à T_B n'est pas correct. T_{max} n'est pas égale à la moyenne des T_B des particules de l'échantillon (ni à la valeur médiane). Le lien entre T_{max} et l'anisotropie n'est pas évident et dépend de la distribution de tailles des particules. A partir du modèle progressif, incluant la distribution de taille, il est possible d'écrire m_{ZFC} selon l'expression suivante [29],[27] :

$$m_{ZFC} = N_T \int_0^\infty \frac{\mu_0 m^2 H_{ext}}{3K_{eff}} \left[e^{\nu(T)\delta t(T)} + \frac{K_{eff} V}{k_B T} (1 - e^{\nu(T)\delta t(T)}) \right] \rho(V) dV \quad (3.37)$$

Description de la courbe FC

Lors du refroidissement sous champ de l'échantillon, les particules sont tout d'abord superparamagnétiques, l'évolution de m_{FC} est identique à m_{ZFC} et suit une loi en $1/T$. A l'approche de T_{max} , les particules commencent à passer dans le régime bloqué. Cependant, cette fois l'échantillon possède une "histoire" magnétique. Les moments magnétiques ne sont plus orientés aléatoirement. La projection des moments sur l'axe du champ appliqué est plus grande que dans le cas de la ZFC d'où la séparation entre FC et ZFC. Cette séparation entre FC et ZFC renseigne aussi sur la distribution de la barrière d'énergie de l'assemblée. Une séparation proche de T_{max} signifie que l'énergie d'anisotropie ne varie pas beaucoup dans l'assemblée donc que la dispersion d'anisotropie est faible. L'équation 3.37 peut aussi être utilisée pour décrire une FC en la considérant comme une "ZFC retour" (ce qui a été vérifié expérimentalement [30]) avec une

condition initiale quand T tends vers 0 définie par $m'_b = \frac{m_{FC}(T \rightarrow 0)}{N_T}$. L'équation correspondante s'écrit alors :

$$m_{FC} = N_T \int_0^\infty \left[m'_b e^{\nu(T)\delta t(T)} + \frac{\mu_0 m_s^2 H_{ext}}{3k_B T} (1 - e^{\nu(T)\delta t(T)}) \right] \rho(V) dV \quad (3.38)$$

3.3.2 Méthode du triple ajustement

Le protocole ZFC-FC est une mesure simple permettant de déterminer l'énergie d'anisotropie magnétique ΔE . Cependant, l'ajustement de ces courbes ne permet pas de dissocier la contribution du volume de celle de la constante d'anisotropie. Usuellement, la distribution de taille est déterminée par des mesures complémentaires. Soit par microscopie électronique à transmission ou par ajustement des courbes d'aimantation à haute température. L'histogramme de taille déduit des images MET demande beaucoup de temps de traitement de données afin que la statistique soit réalisée sur un nombre suffisant de particule. De plus, l'histogramme de taille donne le diamètre physique des agrégats et non le diamètre magnétique. Il peut y avoir une légère différence entre ces deux diamètres si la particule présente des couches magnétiques mortes par exemple. Dans le second cas, l'ajustement des courbes à haute température utilise une fonction dans laquelle une distribution de taille a été intégrée. L'équation utilisé est l'équation de Langevin :

$$m(H, T) = N_T \int_0^\infty M_s V \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] \rho(V) dV \quad (3.39)$$

avec $x = \frac{\mu_0 H_{ext} M_s V}{k_B T}$.

Tamion *et al* ont montré que déterminer les caractéristiques de nanoparticules simplement à partir de l'équation 3.39 n'est pas suffisamment précis puisque plusieurs distribution de taille peuvent reproduire le même cycle (voir Figure 3.26).

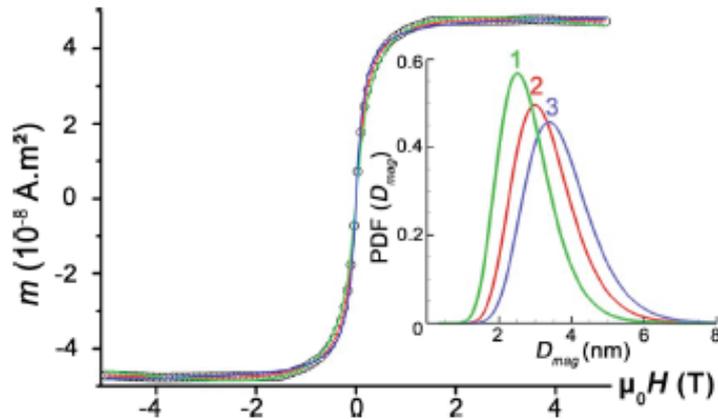


FIGURE 3.26 – Cycle d'aimantation à 300 K de particules de Co dans une matrice d'or. Histogrammes de tailles utilisés pour l'ajustement de la $m(H)$ en insert. [16]

Cependant, ce problème d'imprécision peut être corrigé en effectuant l'ajustement simultané des courbes ZFC, FC et $m(H)$ à haute température. Les auteurs ont montré que seule une distribution de taille est capable de reproduire ces trois courbes en même temps (voir figure 3.27).

En comparant la distribution de taille magnétique obtenue par ce triple ajustement et la taille physique obtenue par *MET*, nous pouvons savoir si les particules présentent des couches magnétiquement mortes. Une autre information importante déduite de cette ajustement est l'anisotropie du système. Celle-ci est déterminée avec une faible erreur sur sa valeur.

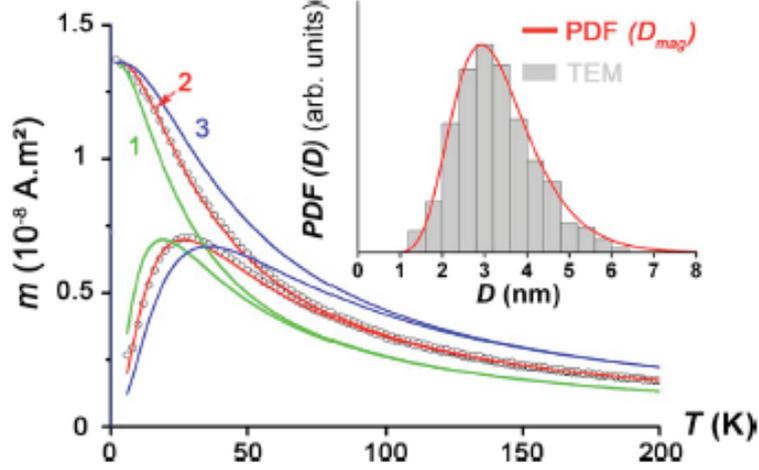


FIGURE 3.27 – Cycle d'aimantation à 300 K de particules de Co dans une matrice d'or. Histogrammes de tailles utilisés pour l'ajustement de la $m(H)$ en insert. [16]

3.4 Caractérisation par rayon X

Comme nous l'avons précisé au chapitre I, l'étude du dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X permet de quantifier les moments orbitaux et les moments de spin par atome dans un agrégat. Le formalisme permettant cette quantification, connu sous le nom de *règles de somme* [31],[32] est défini de la façon suivante :

$$m_{orb} = -\frac{4q}{3} \frac{10 - n_i}{r} \quad (3.40)$$

$$m_{spin} = -(6p - 4q) \frac{10 - n_i}{r} \left(1 + \frac{7 T_z}{2 S_z}\right)^{-1} \quad (3.41)$$

avec l'intégrale du spectre isotrope $r = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega$, l'intégrale du signal XMCD au premier seuil $p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega$ et l'intégrale du signal XMCD $q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega$. La suite de cette sous-partie expliquera la procédure à suivre afin de correctement déterminer ces termes.

μ_+ et μ_- sont les spectres d'absorption pour (respectivement) la polarisation *CL* et *CR*. $(10 - n_i)$ est le nombre de trous dans la bande sondée. Dans le cas des MT, la bande sondée correspond à la bande *3d* et le nombre de trous pour le Co est déduit de la théorie des bandes d'où $(10 - n_{3d}) = 2, 49$ [33]. Dans le cas des TR, la bande sondée correspond à la bande *4f* et le nombre de trous est : $(10 - n_{4f}) = 4l + 2 - n_e$ [34]. Dans le cas du terbium, $l = 3$ et $n_e = 8$ [35] d'où un nombre de trou égal à 6 [36].

L'expression du moment magnétique de spin fait intervenir le terme dipolaire magnétique T_z . Dans le cas des MT (présentant une symétrie cubique), ce terme est souvent négligeable [37]. Ainsi le moment magnétique de spin s'exprime de la façon suivante :

$$m_{spin} = -(6p - 4q) \frac{10 - n_{3d}}{r} \quad (3.42)$$

Dans le cas des TR, T_z ne peut être négligé. En effet, Teramura *et al* ont montré que des interactions *SO 3d-4f* entraînent des déviations de l'ordre de 10 % sur la détermination des moments magnétiques de spin par les règles de sommes [38]. A partir d'un modèle atomique considérant les interactions électrostatiques multipolaires, les auteurs ont calculé cette déviation pour la série des lanthanides (sauf pour l'euprium). Notamment dans le cas du Tb $\frac{T_z}{S_z} = -0.08$.

Le reste de cette partie est maintenant consacré aux différentes étapes suivre pour déduire, des spectres XAS et XMCD, les termes r , p et q .

Etape 1 : normalisation des spectres XAS

Pour pouvoir déterminer les termes p , q et r , il faut tout d'abord éliminer les contributions supplémentaires (signal background, pollution lumineuse etc.) présents lors de l'acquisition et qui induisent une pente sur les spectres XAS μ_+ et μ_- . Il est très important, pour pouvoir déterminer l'intégrale du spectre isotrope, que le début et la fin des spectres XAS μ_+ et μ_- soient les mêmes. La partie pré-seuil est arbitrairement fixée à 1. Un exemple de spectre XAS corrigé et normalisé est donné à la figure 3.28.

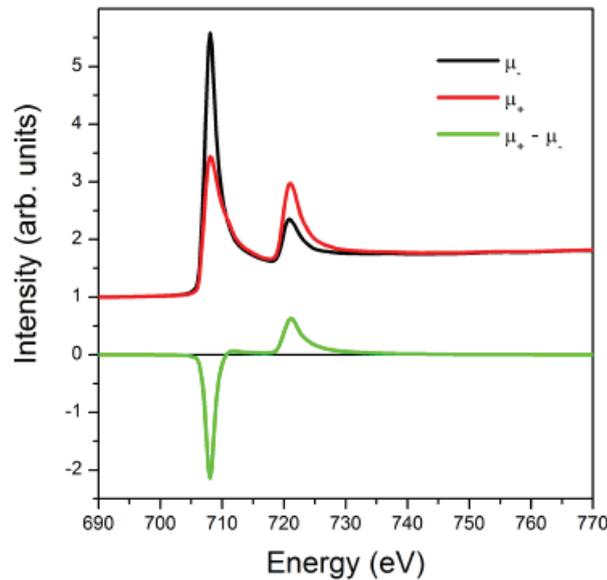


FIGURE 3.28 – Spectre d'absorption normalisés de lumière polarisées CL (noir) et CR (rouge) et spectre XMCD obtenu par la différence des deux spectres précédents pour des agrégats de Fe à 2 K pour un champ magnétique de 5 T [39].

A partir des spectres XAS, il est possible de connaître le signal dichroïque de l'élément sondé en effectuant la différence $\mu_+ - \mu_-$ (courbe verte de la figure 3.28). Pour une étude purement qualitative, cette étape suffit pour conclure quant à l'orientation relative des moments magnétiques par rapport au champ appliqué. Les moments magnétiques des agrégats de Fe présentés sur la figure 3.28 sont alignés parallèlement par rapport au champ magnétique. Pour le cas d'un alliage bi-métallique, pour connaître le sens couplage entre les deux éléments, il suffit de déterminer son signal XMCD en suivant la même procédure. Si le signal dichroïque est dans le même sens (premier pic du spectre XMCD négatif puis positif) cela signifie que les éléments sont couplés ferromagnétiquement.

Etape 2 : fonction step

L'étape suivante consiste à tracer le signal XAS isotrope μ de l'échantillon. Celui-ci est obtenu en effectuant la moyenne des spectres XAS pour les deux états de polarisation circulaire. L'absorption des rayons X par la matière signifie qu'il y a transition d'un électron de cœur vers un état vide de plus haute énergie. Dans le cas des métaux de transition $3d$, deux transitions nous intéressent plus particulièrement : la transition $L_2 : 2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ et la transition $L_3 : 2p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2}, 3d_{5/2}$. Cependant, lors de l'absorption des RX, les électrons peuvent aussi transiter vers un état $4s$, créant ainsi un large fond qui vient s'ajouter aux deux pics d'absorptions. Cette contribution est

donc retrancher du spectre isotrope à l'aide d'une fonction à deux pas ("fonction step"), dont la hauteur des pas est définie comme : $h_{1erpas} = \frac{2}{3}h_{2emepas}$, représentant le taux d'occupation des états $2p_{3/2}, 2p_{1/2}$. Les pas de la fonction sont choisis au centre des pics L_2 et L_3 comme l'illustre la figure 3.29.

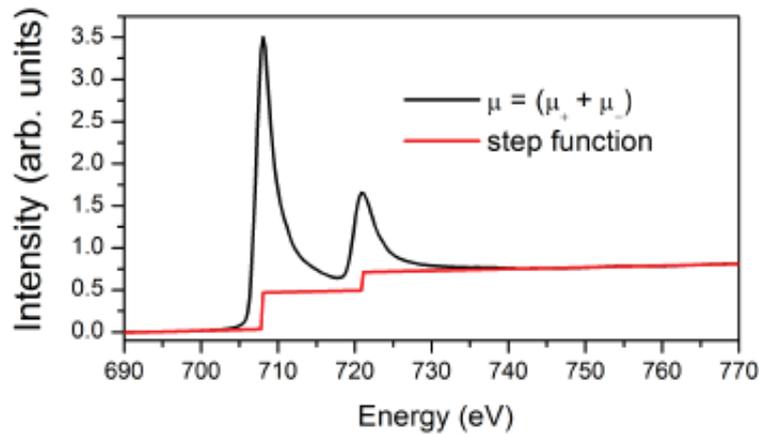


FIGURE 3.29 – Spectres XAS isotrope obtenues en effectuant la moyenne des spectres XAS pour les deux polarisations circulaires. Fonction step représentant la contribution des électrons transitant de l'état p à s [39].

Etape 3 : Intégration

A cette étape, il est possible d'effectuer les intégrations nécessaires pour déterminer les termes r , p et q . Le terme r est obtenu en intégrant la différence du spectre isotrope et de la fonction step. Les paramètres p et q s'obtiennent en intégrant le spectre XMCD comme illustré à la figure 3.30.

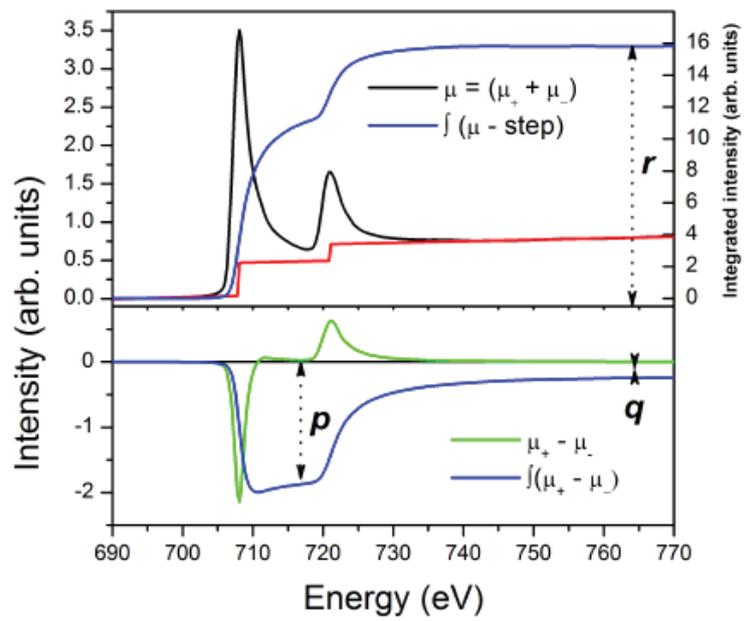


FIGURE 3.30 – Détermination des termes r , p et q par l'intégration des spectres XAS isotrope et XMCD [39].

Bibliographie

- [1] P Brissonneau. Les domaines magnétiques. 9(5) :783–792, 1974.
- [2] D. M. Paige, B. Szpunar, and B. K. Tanner. The magnetocrystalline anisotropy of cobalt. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 44(3) :239–248, 1984.
- [3] E. P. Wohlfarth. Handbook of Ferromagnetic Materials Vol 1,. page 632, 1988.
- [4] Robert Morel. *Anisotropie d 'agrégats de cobalt*. PhD thesis, Université Grenoble I - Joseph Fourier, 2009.
- [5] Robert Vajtai. Science and Engineering of Nanomaterials. In *Springer Handbook of Nanomaterials*, pages 1–36. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [6] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. volume 98 of *Advances in Chemical Physics*, pages 283–494. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, jan 1997.
- [7] R Skomski and J M D Coey. *Permanent Magnetism*. Condensed Matter Physics. Taylor & Francis, 1999.
- [8] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(826) :599–642, may 1948.
- [9] I. (Ilya) Prigogine and Stuart Alan Rice. *Advances in chemical physics. Volume XCVIII*. J. Wiley, 1997.
- [10] Veronique Pierron-Bohnes, Alexandre Tamion, Florent Tournus, Veronique Dupuis, and D Alloyeau. Magnetism of Low-Dimension Alloys.
- [11] Alexandre Tamion, Edgar Bonet, Florent Tournus, Cecile Raufast, Arnaud Hillion, Oksana Gaier, and Veronique Dupuis. Efficient hysteresis loop simulations of nanoparticle assemblies beyond the uniaxial anisotropy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(13) :1–9, 2012.
- [12] Louis Néel. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fin. *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 228(8) :664–666, 1949.
- [13] H. Pfeiffer. Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations. *physica status solidi (a)*, 118(1) :295–306, mar 1990.
- [14] R. H. Victora. Predicted time dependence of the switching field for magnetic materials. *Physical Review Letters*, 63(4) :457–460, jul 1989.
- [15] Jose Luis Garca-Palacios and Francisco J. Lazaro. Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles. *Physical Review B*, 58(22) :14937–14958, dec 1998.

- [16] Alexandre Tamion, Matthias Hillenkamp, Florent Tournus, Edgar Bonet, and Veronique Dupuis. Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures. *Applied Physics Letters*, 95(6) :10–13, 2009.
- [17] André Thiaville. Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 182(1-2) :5–18, feb 1998.
- [18] André Thiaville. Coherent rotation of magnetization in three dimensions : A geometrical approach. *Physical Review B*, 61(18) :12221–12232, may 2000.
- [19] S. K. Runcorn. Applications of the remanent magnetization of rocks. *Geophysical Prospecting*, 4(3) :221–225, sep 1956.
- [20] Hagen Stockhausen. Some new aspects for the modelling of isothermal remanent magnetization acquisition curves by cumulative log Gaussian functions. *Geophysical Research Letters*, 25(12) :2217–2220, jun 1998.
- [21] E. P. Wohlfarth. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. *Journal of Applied Physics*, 29(3) :595–596, mar 1958.
- [22] X Batlle, M Garcí, Del Muro, and A Labarta. Interaction effects and energy barrier distribution on the magnetic relaxation of nanocrystalline hexagonal ferrites.
- [23] J. Garcia-Otero, M. Porto, and J. Rivas. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, 87(10) :7376, 2000.
- [24] P. I. Mayo, K. O’Grady, P. E. Kelly, J. Cambridge, I. L. Sanders, T. Yogi, and R. W. Chantrell. A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films. *Journal of Applied Physics*, 69(8) :4733–4735, apr 1991.
- [25] A. Hillion, Alexandre Tamion, F. Tournus, O. Gaier, E. Bonet, C. Albin, and V. Dupuis. Advanced magnetic anisotropy determination through isothermal remanent magnetization of nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(9) :1–6, 2013.
- [26] F Tournus and A Tamion. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 :1118–1127, 2011.
- [27] F. Tournus and E. Bonet. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly, I : Theoretical model and analytical expressions for a single magnetic anisotropy energy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9) :1109–1117, 2011.
- [28] S. Rohart, C. Raufast, L. Favre, E. Bernstein, E. Bonet, and V. Dupuis. Magnetic anisotropy of CoxPt1-x clusters embedded in a matrix : Influences of the cluster chemical composition and the matrix nature. *Physical Review B*, 74(10) :104408, sep 2006.
- [29] F. Tournus and Alexandre Tamion. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9) :1118–1127, 2011.
- [30] Arnaud Hillion. *Etude des proprietes magnetiques d’assemblees de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [31] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 70(5) :694–697, feb 1993.
- [32] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letters*, 68(12) :1943–1946, mar 1992.
- [33] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Physical Review Letters*, 75(1) :152–155, jul 1995.
- [34] M. Altarelli. Sum rules for X-ray magnetic circular dichroism. *Il Nuovo Cimento D*, 20(7-8) :1067–1073, jul 1998.

- [35] V. Cuartero, S. Lafuerza, G. Subias, J. Garcia, E. Schierle, J. Blasco, and J. Herrero-Albillos. X-ray magnetic circular dichroism study of the magnetic anisotropy on TbMnO₃. *Physical Review B*, 91(16) :165111, apr 2015.
- [36] Sebastian Stepanow, Jan Honolka, Pietro Gambardella, Lucia Vitali, Nasiba Abdurakhmanova, Tzu-Chun Tseng, Stephan Rauschenbach, Steven L Tait, Violetta Sessi, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, and Klaus Kern. Spin and Orbital Magnetic Moment Anisotropies of Monodispersed Bis(Phthalocyaninato)Terbium on a Copper Surface.
- [37] V. Lopez-Flores, N. Bergeard, V. Halte, C. Stamm, N. Pontius, M. Hehn, E. Otero, E. Beaurepaire, and C. Boeglin. Role of critical spin fluctuations in ultrafast demagnetization of transition-metal rare-earth alloys. *Physical Review B*, 87(21) :214412, jun 2013.
- [38] Yoshiki Teramura, Arata Tanaka, B. T. Thole, and Takeo Jo. Effect of Coulomb Interaction on the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spin Sum Rule in Rare Earths. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(9) :3056–3059, 1996.
- [39] Ghassan Khadra. *Magnetic and structural properties of size-selected FeCo nanoparticle assemblies*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.

Chapitre 4

Texturation des axes d'anisotropie de nanoparticules en vol : méthode expérimentale et caractérisation

De nombreuses applications magnétiques nécessitent de contrôler l'orientation des moments magnétiques des nanoparticules, c'est-à-dire induire une texturation magnétique. Par exemple, le stockage de l'information se base sur l'orientation des moments magnétiques pour coder les bits d'information [1], ou la chaleur dégagée par hyperthermie magnétique est améliorée pour une assemblée de nanoparticules texturées [2] etc. Être capable de produire des nanoparticules texturées est d'un grand intérêt technologique. La plupart des techniques de synthèses de nanoparticules ne permettent pas de contrôler la direction des axes d'anisotropie des agrégats. Devant l'enjeu technologique que représente la texturation, plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour y parvenir, telles que l'auto-organisation [3], le recuit paramagnétique [4], ou l'orientation en vol par application d'un champ magnétique [5]. Cette dernière méthode présente les avantages de ne pas altérer la surface des particules étudiées ou de modifier leurs structures. De plus, incorporer dans le processus de synthèse par *MS-LECBD*, cette méthode nous permettrait d'obtenir une assemblée de nanoparticules texturées avec une faible dispersion en taille.

4.1 Induire une texturation magnétique

La texturation magnétique est obtenue à l'aide de deux aimants de NdFeB placés de chaque côté du substrat comme illustré à la figure 4.1. Ces aimants permettent d'appliquer un champ magnétique pendant le dépôt ($\mu_0 H_{dep}$) de 0.8 T sur les nanoparticules juste avant l'arrivée sur le substrat. Pour caractériser correctement l'effet de H_{dep} , il est important que le champ magnétique ressenti par les agrégats soit homogène. Pour vérifier cette condition, des simulations numériques avec *COMSOL* ont été effectuées pour déterminer le profil de H_{dep} lorsque les nanoparticules entrent dans la zone de texturation ainsi que dans le plan du substrat (voir figure 4.2). A l'entrée de la zone de texturation, sur une distance de 4 mm, H_{dep} n'est pas constant. Cependant, la taille des aimants est choisie de sorte que l'effet de ce champ inhomogène soit minime et que la majorité du temps de vol des agrégats s'effectue dans une zone de champ homogène. Ainsi, durant le dépôt les agrégats sont soumis à un champ magnétique H_{dep} sur une grande distance. Sur la figure 4.2 (gauche), nous pouvons cependant remarquer qu'au voisinage proche du substrat, la valeur de H_{dep} diminue. Au centre, H_{dep} ne vaut plus que 0.77 T. Afin de réduire l'effet de champ de fuite opposé, le système est optimisé par l'ajout d'un guide de fer, nous permettant ainsi d'obtenir une valeur de 0.8 T dans le plan du substrat (voir figure 4.3).

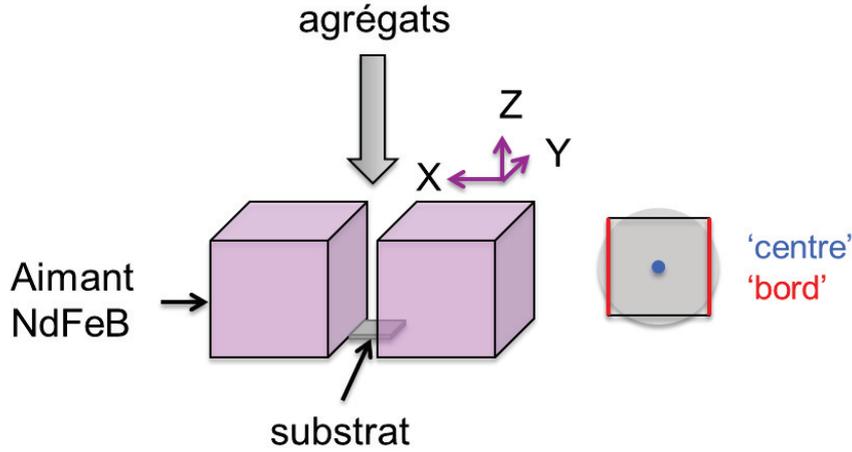


FIGURE 4.1 – Aimant NdFeB pour induire une texturation magnétique pendant le dépôt

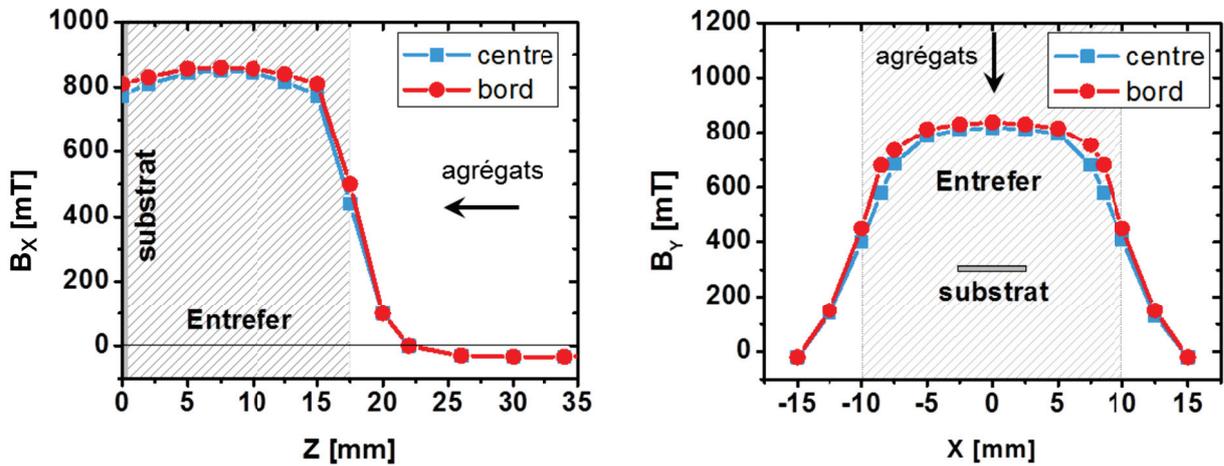


FIGURE 4.2 – Champ dans le plan du substrat (gauche). Champ dans le plan du substrat (droite)

4.2 Mise en évidence expérimentale de l'effet de H_{dep}

L'étude de la texturation magnétique a été menée sur des agrégats de Co co-dépôtés à 45° avec une matrice de Cu. Pour simplifier le traitement des données expérimentales, les agrégats ont été dilués avec un ratio volumique de 0.5 % dans la matrice, ce qui permet de limiter les interactions entre particules. Afin de vérifier qu'aucune texturation n'est présente lors d'un dépôt standard, nous avons commencé par synthétiser un échantillon de Co sans application de H_{dep} (noté $Co_{H_{dep}=0T}$). L'étude par MET (présentée à la figure 4.4) indique que ces agrégats de Co ont un diamètre de 7.4 nm et que la dispersion de taille dans cette assemblée est de 20 %. Pour déterminer si une texturation existe au sein de cette assemblée, nous mesurons deux cycles d'aimantation à 2 K. L'un selon la direction X du repère de la figure 4.3 correspondant à la direction de H_{dep} (mesure cas parallèle), et l'autre selon la direction Y correspond à la direction orthogonale dans le plan à H_{dep} (mesure cas perpendiculaire). Les cycles d'hystérésis obtenus pour ces deux directions de mesure sont présentés à la figure 4.5.

Pour cet échantillon les courbes mesurées selon X et Y sont confondues, indiquant que les deux directions de mesures sont équivalentes. Le rapport m_r/m_s déduit des cycles selon ces directions a pour valeur 0.45 et le champ coercitif est de 0.12 T. Lorsqu'aucun champ magnétique est

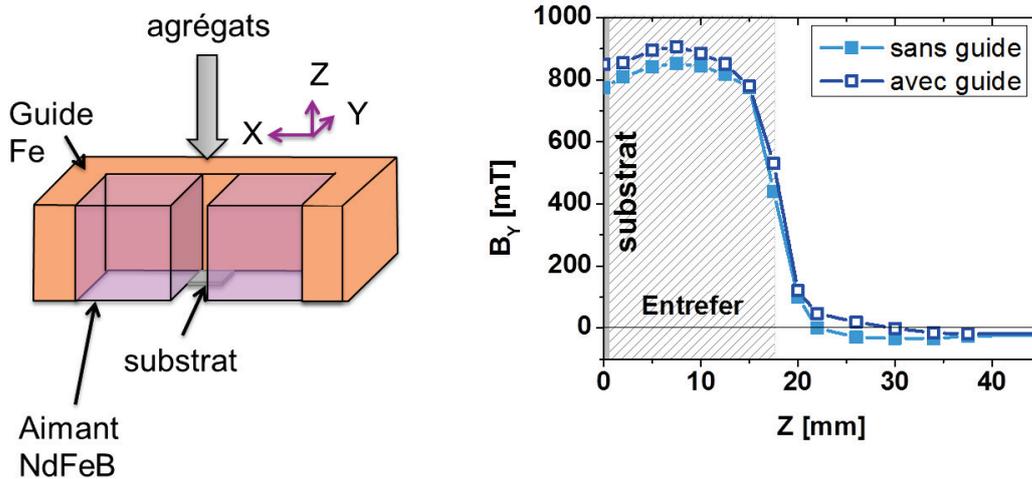


FIGURE 4.3 – Illustration du porte échantillon utilisé pour la texturation magnétique des agrégats. Champ vu par les agrégats avant le dépôt avec et sans guide de champ

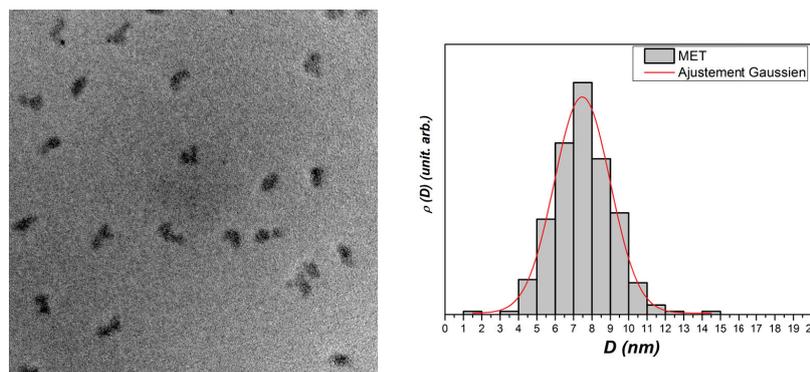


FIGURE 4.4 – Image MET de nanoparticules de Co préparées par *MS-LECBD* avec l’histogramme de taille correspondant.

appliqué durant le dépôt, il n’y a donc pas de texturation magnétique de l’assemblée d’agrégats. Un deuxième échantillon de nanoparticules de Co est préparé avec les mêmes conditions expérimentales que l’échantillon précédent mais cette fois en utilisant le porte échantillon composé d’aimant de NdFeB (noté $Co_{H_{dep}=0.8T}$). La caractérisation par MET est donnée à la figure 4.6. Les agrégats déposés sous champ magnétique ont un diamètre de 7.0 nm avec une dispersion en diamètre 16 %. La distribution de diamètre est très proche de celle des agrégats déposés sans champ magnétique appliqué. Ainsi, nous pouvons dire que H_{dep} n’induit pas de coalescence des agrégats durant le dépôt. Nous avons ensuite mesuré les cycles d’aimantations selon les directions X et Y du substrat. Comme le montre la figure 4.7, les cycles ne sont plus confondus comme précédemment. La texturation magnétique par H_{dep} conduit à une augmentation de la rémanence et du champ coercitif dans le cas parallèle alors que dans le cas perpendiculaire il n’y a pas de changement notable de ces grandeurs (valeurs résumées dans le tableau 4.1). Ce résultat est en accord avec le modèle de SW (présenté au chapitre 3).

Appliquer un champ magnétique de 0.8 T sur les agrégats pendant le dépôt permet donc d’induire une texturation magnétique partielle dans l’assemblée de nanoparticules. Cependant, comment caractériser cette texturation ? En effet, même si l’effet est présent sur les cycles, il reste tout

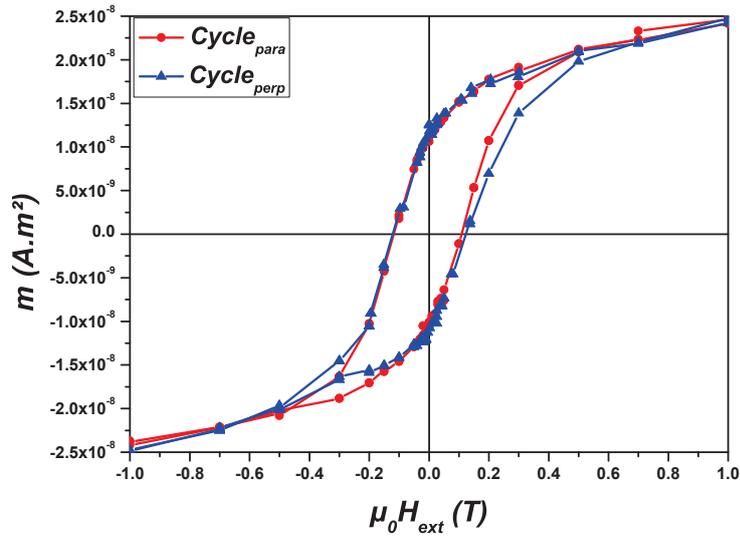


FIGURE 4.5 – Cycles d’aimantation à 2 K mesurés selon deux directions orthogonales du substrat pour une assemblée de nanoparticules préparées par *MS-LECBD*.

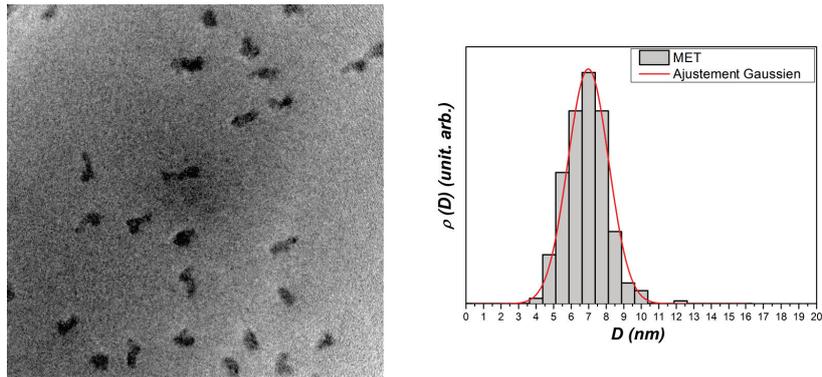


FIGURE 4.6 – Image MET de nanoparticules de Co déposées sous champ magnétique avec histogramme de taille correspondant.

	m_r/m_s	$H_c(T)$
<i>Cycle_{para}</i>	0.62	0.18
<i>Cycle_{perp}</i>	0.45	0.13

TABLE 4.1 – Valeurs de la rémanence et du champ coercitif déduites des cycles à 2 K d’une assemblée de nanoparticules déposée sous un champ magnétique de 0.8 T.

de même faible. Comme il a été détaillé au chapitre 3, il est délicat d’effectuer un traitement quantitatif sur les cycles d’hystérésis puisque cette mesure n’est pas seulement sensible au renversement irréversible de l’aimantation. En effet, d’autres contributions telles que le diamagnétisme du substrat ou le superparamagnétisme s’ajoutent au signal enregistré et il est parfois difficile de les retrancher correctement. Nous devons donc utiliser une mesure facilitant le traitement des données pour caractériser correctement la texturation magnétique. La mesure la plus appropriée pour réaliser ceci est l’IRM. Dans la suite, nous présenterons le modèle numérique développé

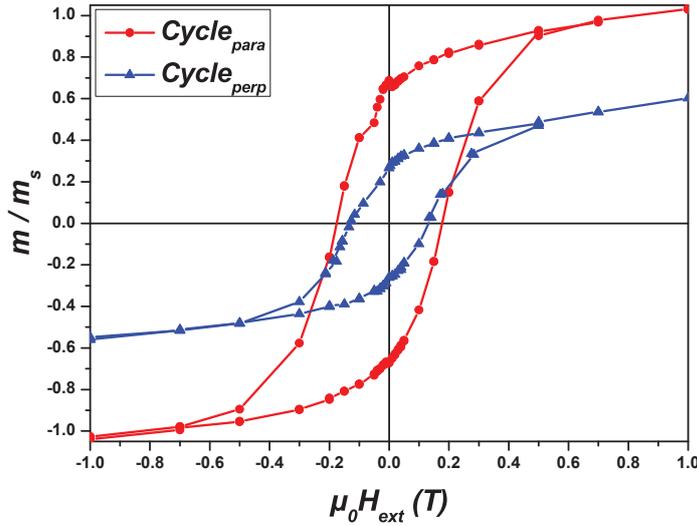


FIGURE 4.7 – Cycles d’aimantation à 2 K mesurés selon deux directions orthogonales du substrat pour une assemblée de nanoparticules déposée sous un champ magnétique de 0.8 T.

permettant de caractériser une texture magnétique au sein d’une assemblée de nanoparticules.

4.3 La mesure à rémanence : une méthode simple pour caractériser une texture magnétique

Il est courant d’utiliser les cycles d’hystérésis pour montrer la présence d’une texturation magnétique dans un matériau. Ceci est aussi possible en utilisant les courbes à rémanence. En effet, pour une assemblée de nanoparticules réparties aléatoirement, les courbes IRM mesurées selon différentes directions de l’espace seront identiques (puisque toutes les directions sont équivalentes donc les projections aussi). En revanche, s’il existe une orientation préférentielle des axes d’anisotropies, les courbes IRM mesurées seront obligatoirement différentes puisque les projections des moments magnétiques dépendront de la direction de mesure. La saturation de la courbe IRM mesurée dans le cas parallèle (IRM_{para}) et de la courbe IRM mesurée dans le cas perpendiculaire (IRM_{perp}) devraient être différentes. Partant de ce simple constat, nous avons développé un modèle permettant de déduire les caractéristiques d’une assemblée de nanoparticules avec une texture magnétique. Pour cela, nous émettons l’hypothèse que H_{dep} a pour effet de répartir de façon homogène les macrospins dans un cône où la direction de H_{dep} est l’axe de révolution du cône et θ_{lim} l’angle limite du cône (les repères utilisés sont illustrés à la figure 4.8).

Toute la difficulté du problème réside maintenant dans la détermination de la projection du moment selon la direction de mesure. Commençons tout d’abord par le cas le plus simple, c’est-à-dire le cas parallèle. Comme la mesure du signal IRM est effectuée à champ nul, le moment magnétique d’un agrégat est aligné avec son axe d’anisotropie (noté \mathbf{A} sur la figure 4.8). En fait, l’application du champ magnétique durant le vol oriente les moments magnétiques des agrégats changeant ainsi la direction de l’axe de facile aimantation. H_{dep} texture donc les axes d’anisotropie des nanoparticules durant le dépôt. La probabilité d’avoir, dans ce cône, un axe d’anisotropie formant un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec l’axe z (l’axe du champ magnétique appliqué)

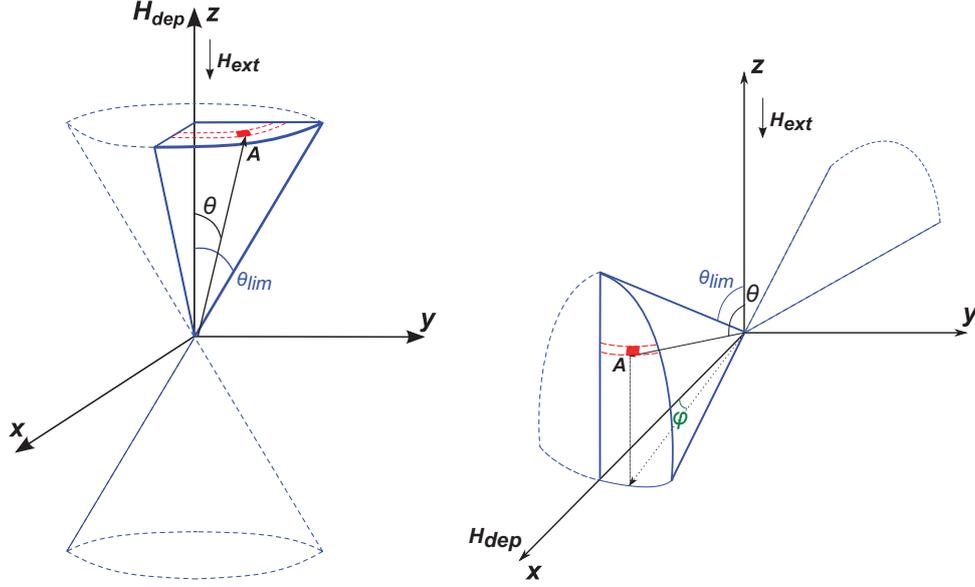


FIGURE 4.8 – Définition du système d'axe utilisé dans le cas parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite).

est déterminée par l'équation suivante :

$$\rho(\theta)d\theta = \frac{d\Omega}{\Omega} \quad (4.1)$$

Avec $d\Omega$, l'angle solide le long d'une couronne compris entre $(\theta, \theta + d\theta)$ et $(\varphi, \varphi + d\varphi)$. En intégrant de $\varphi = 0$ à $\pi/2$, on obtient la surface délimitée par les pointillés rouges (cf. figure 4.8). $d\Omega = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} \sin(\theta) d\theta d\varphi = \frac{\pi}{2} \sin(\theta) d\theta$ et $\Omega = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} \int_{\theta=0}^{\theta=\theta_{lim}} d\Omega$ l'angle solide total correspondant à 1/4 du cône. Dans le cas parallèle, le problème revient à raisonner dans un repère 2D puisque pour un angle θ donné, la probabilité des macrospins appartenant à l'anneau d'épaisseur $d\theta$ obtenue par rotation autour de l'axe z est la même. De plus, par définition la probabilité d'avoir un macrospin en dehors du cône (c'est-à-dire avec $\theta > \theta_{lim}$) est nulle. L'expression de la distribution angulaire dans le cas parallèle s'écrit donc :

$$\rho(\theta)d\theta = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin(\theta) d\theta d\varphi}{\int_0^{\theta_{lim}} \int_0^{\pi/2} \sin(\theta) d\theta d\varphi} = \frac{\sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\theta_{lim}} \sin(\theta) d\theta} \quad (4.2)$$

En intégrant l'angle θ de 0 à θ_{lim} la courbe IRM_{para} est déterminée en utilisant l'équation 3.32. Par symétrie du système, l'angle θ_{lim} (et par conséquent l'angle θ aussi) est pris dans l'intervalle $[0, \pi/2]$ avec $\theta_{lim} = 0$ correspondant à une texturation parfaite et $\theta_{lim} = \pi/2$ correspondant une distribution aléatoire des axes d'anisotropie.

Le cas perpendiculaire est un peu plus complexe, car les projections ne se déduisent pas aussi simplement que dans le cas parallèle. Afin de faciliter la compréhension du problème, l'axe x est l'axe de révolution du cône, ce qui nous permet ainsi de garder l'axe z comme origine des angles θ et θ_{lim} . La symétrie du système nous permet d'économiser du temps de calcul en restreignant l'intervalle de variation des angles θ , θ_{lim} et φ . L'intégrale sur l'angle θ se fait de $\pi/2$ à θ_{lim} et l'intégrale sur l'angle φ est pris entre 0 et φ_{max} . Seulement un quart de cône est considéré (représenté en trait continu bleu sur la figure 4.8). Le problème revient à calculer le quart d'une calotte sphérique selon la direction x . La distribution angulaire dans le cône dépend de l'angle θ mais aussi de l'angle φ . Pour un angle θ donné, il faut déterminer la valeur maximale que

peut prendre φ (noté φ_{max}). A l'aide de diverses projections, l'intervalle de variation de φ est déterminé en trouvant la longueur de l'arc de cercle correspondant (nommée d sur la figure 4.9). Tout d'abord, en se plaçant dans le plan yOz (voir figure 4.9 (gauche)), d est donnée par une relation de Pythagore :

$$d = r\sqrt{\cos^2(\theta_{lim}) - \cos^2(\theta)} \quad (4.3)$$

Où r est la longueur de la génératrice du cône. En regardant ensuite le cône par une vue de dessus (dans le plan xOy , voir figure 4.9 (droite)), il est possible de trouver que la tangente de l'angle φ a comme expression :

$$\tan(\varphi) = \frac{d}{r \sin(\theta_{lim})} \quad (4.4)$$

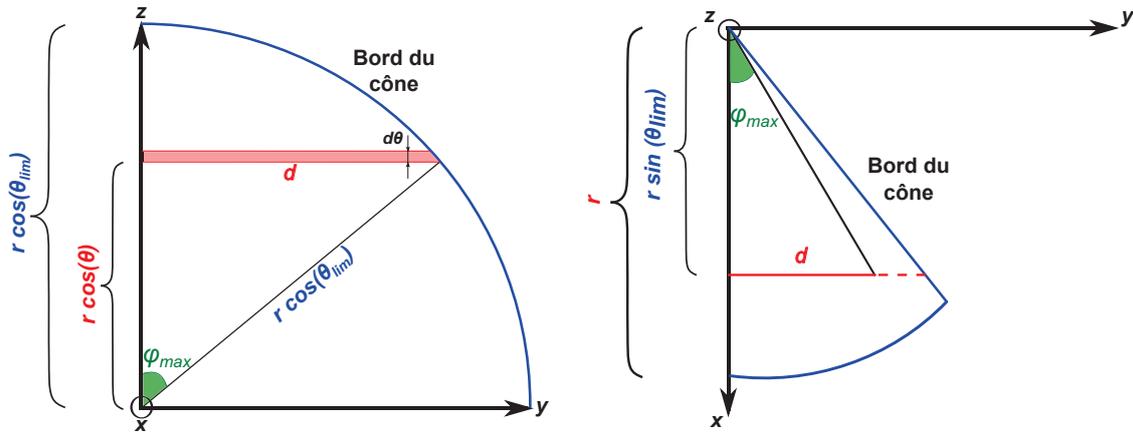


FIGURE 4.9 – Projection du cône dans les plans yOz et xOy pour le cas perpendiculaire.

Enfin, en incorporant l'expression de d (cf. équation 4.3) dans l'équation 4.4, l'expression reliant φ_{max} , θ et θ_{lim} est :

$$\varphi_{max} = \arctan\left(\frac{\sqrt{\cos^2(\theta_{lim}) - \cos^2(\theta)}}{\sin(\theta_{lim})}\right) \quad (4.5)$$

Ainsi, dans le cas perpendiculaire, la probabilité que l'axe d'anisotropie forme un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec l'axe z (l'axe du champ magnétique) est :

$$\rho(\theta)d\theta = \frac{d\Omega}{\Omega} \quad (4.6)$$

avec $d\Omega$, l'angle solide (symbolisé par un carré rouge sur la figure 4.8 (droite)). En intégrant de $\varphi = 0$ à φ_{max} , on obtient $d\Omega = \int_0^{\varphi_{max}} \sin(\theta) d\theta d\varphi = \varphi_{max} \sin(\theta) d\theta$ et $\Omega = \int_0^{\varphi_{max}} \int_{\theta_{lim}}^{\pi/2} d\Omega$ l'angle solide total. La distribution angulaire s'exprime donc dans le cas perpendiculaire de la façon suivante :

$$\rho(\theta)d\theta = \frac{\int_0^{\varphi_{max}} \sin(\theta) d\theta d\varphi}{\int_{\theta_{lim}}^{\pi/2} \int_0^{\varphi_{max}} \sin(\theta) d\theta d\varphi} = \frac{\varphi_{max} \sin(\theta) d\theta}{\int_{\theta_{lim}}^{\pi/2} \varphi_{max} \sin(\theta) d\theta} \quad (4.7)$$

La courbe IRM dans le cas perpendiculaire est obtenue en implémentant, dans l'équation 3.32, la distribution angulaire 4.7. Maintenant que nous savons comment la texturation magnétique affecte les courbes IRM, nous pouvons dégager un critère permettant de déterminer simplement

le degré de texturation d'une assemblée de nanoparticules. Etant donnée que la texturation influence la saturation des courbes IRM, nous proposons d'utiliser le ratio IRM_{perp}/IRM_{para} comme critère d'évaluation. En effet, lorsqu'aucune texturation n'est présente dans l'assemblée, les deux IRM ont la même saturation, le ratio IRM_{perp}/IRM_{para} vaut 1. Lorsque la texturation est parfaite (tous les macrospins alignés dans la direction de H_{dep}), le ratio IRM_{perp}/IRM_{para} est nul puisque la projection des macrospins dans le cas perpendiculaire est nulle. Entre ces deux cas limites, il existe un écart entre l' IRM_{perp} et l' IRM_{para} . En effectuant une série de simulation de θ_{lim} variant de 0 à $\pi/2$, nous avons tracé le ratio des saturations des IRM_{perp} et IRM_{para} (présenté à la figure 4.10).

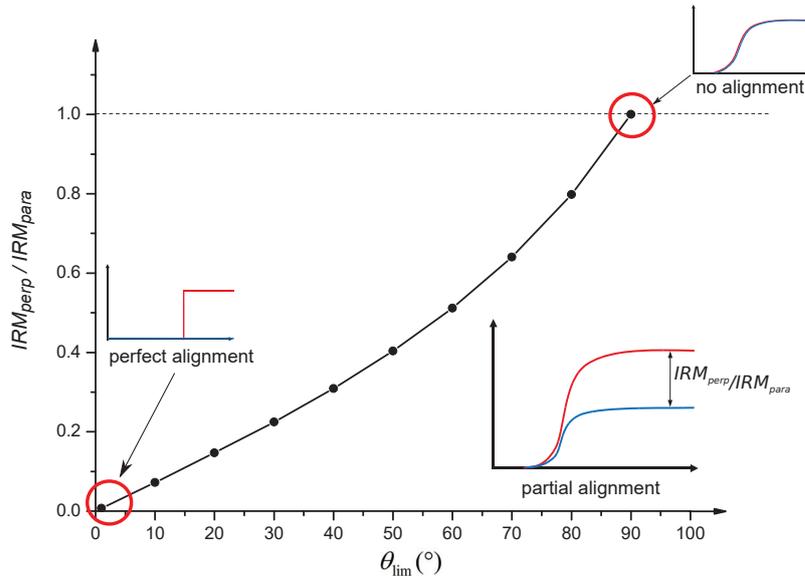


FIGURE 4.10 – Évolution du ratio IRM_{perp}/IRM_{para} en fonction de θ_{lim} à 2 K.

Ainsi, pour connaître le degré de texturation d'une assemblée de nanoparticules, il suffit de mesurer les courbes IRM_{perp} et IRM_{para} , puis d'utiliser la figure 4.10.

En plus de déterminer la texturation magnétique, ce modèle d'ajustement simultané des deux IRM renseigne sur les propriétés magnétiques des nanoparticules (voir chapitre 3 partie 2.2) avec une bonne précision.

4.4 Caractérisation expérimentale d'une texture magnétique dans une assemblée de nanoparticules de Co

Les courbes IRM_{perp} et IRM_{para} ont été mesurées pour les deux échantillons de nanoparticules de Co triées en taille diluées dans une matrice de Cu ($Co_{H_{dep}=0T}$ et $Co_{H_{dep}=0.8T}$). Commençons tout d'abord par caractériser les propriétés des agrégats de Co dans la matrice de Cu lorsque les axes d'anisotropie sont répartis aléatoirement. Contrairement à ce qui est attendu, les courbes IRM mesurées dans les cas parallèle et perpendiculaire ne sont pas identiques. Ces courbes sont présentées à la figure 4.11. La différence de m_s entre le signal perpendiculaire et parallèle montre que le SQUID crée un artefact de mesure. Afin de comparer correctement les mesures parallèle et perpendiculaire, les deux courbes IRM sont normalisées par rapport à leurs m_s correspondant à la direction de mesure. Cette grandeur est déduite des cycles d'hystérésis. Cependant, à haut champ la contribution diamagnétique du substrat diminue la valeur de m_s . La véritable valeur de m_s

est définie par le croisement de la tangente des points à fort champ avec l'axe des ordonnées. Les courbes IRM_{perp} et IRM_{para} pour les agrégats de $Co_{H_{dep}=0T}$ corrigées du facteur géométrique sont présentées sur la figure 4.13. Cette fois, les IRM sont identiques. Il est donc capital de tenir compte de cet artefact de mesure puisqu'il pourrait minimiser l'effet d'une texturation magnétique dans un échantillon.

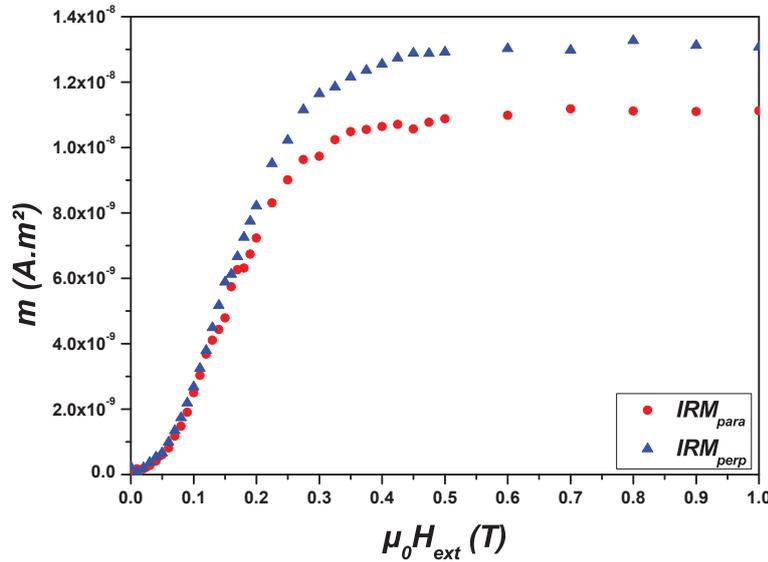


FIGURE 4.11 – Courbes IRM_{para} et IRM_{perp} obtenues pour les agrégats de $Co_{H_{dep}=0T}$ à 2 K.

Pour appliquer correctement notre modèle d'ajustement, les interactions entre macrospins doivent être négligeables. Comme nous l'avons indiqué, afin de satisfaire cette condition, les nanoparticules sont diluées avec un ratio volumique de 0.5%. Les interactions entre particules sont évaluées à l'aide du paramètre δm et sont présentées à la figure 4.12. Les δm n'excèdent pas 10 %.

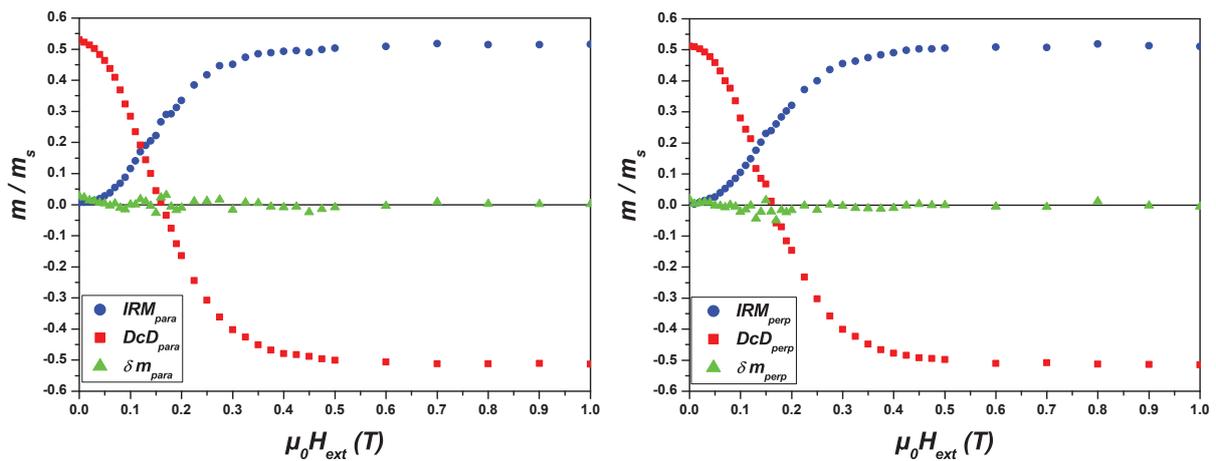


FIGURE 4.12 – Courbes IRM, DcD et δm normalisées d'agrégats de $Co_{H_{dep}=0T}$ à 2 K mesurées dans le cas parallèle et perpendiculaire.

L'artefact de mesure corrigé, nous sommes en mesure d'affirmer qu'il y a bien une répartition

aléatoire des axes d'anisotropie lors de la synthèse de nanoparticules par *MS-LECBD* puisque les IRM_{perp} et IRM_{para} sont identiques. L'ajustement de ces courbes IRM est aussi présenté sur la figure 4.13. Pour ajuster correctement ces courbes IRM, la biaxialité de l'anisotropie des particules doit être pris en compte ; en accord avec les résultats de Jamet *et al* [6]. Le résultat de l'ajustement de ces courbes est résumé dans le tableau 4.2. Les valeurs déduites de l'ajustement sont en adéquation avec la littérature [7].

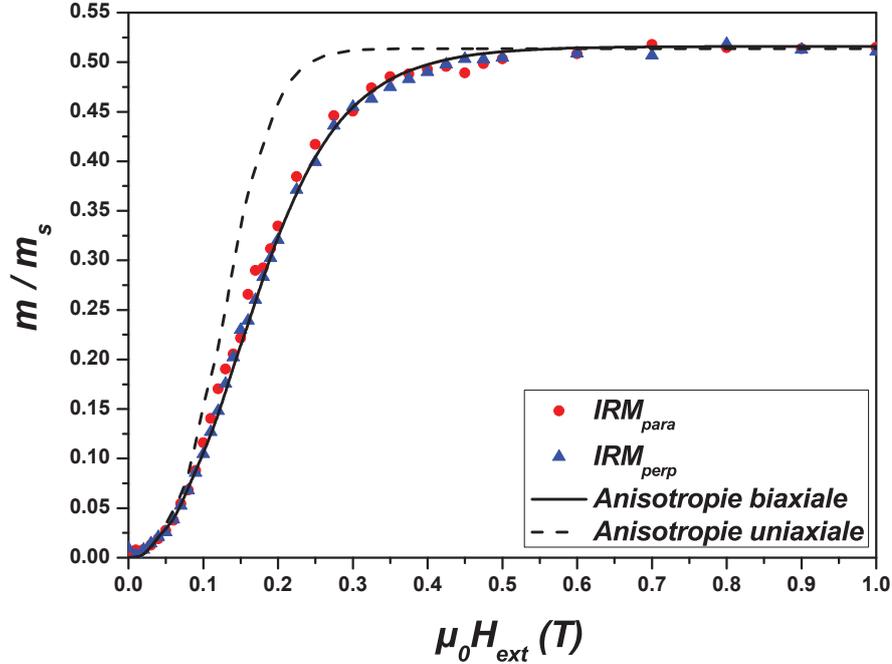


FIGURE 4.13 – Courbes IRM, DcD et δm pour l'échantillon $Co_{H_{dep}=0T}$ à 2 K.

	D_m (nm)	ω_D	K_1 (kJ/m ³)	ω_K	K_2/K_1
$Co_{H_{dep}=0T}$	$7,47 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,06$	180 ± 20	$0,50 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,4$

TABLE 4.2 – Paramètres d'ajustements des courbes IRM des agrégats $Co_{H_{dep}=0T}$, l'aimantation M_s est fixée à 1350 kA/m.

Intéressons nous maintenant à la caractérisation des agrégats de $Co_{H_{dep}=0,8T}$. Commençons tout d'abord par évaluer les interactions interparticules dans cet échantillon. Les courbes IRM, DcD et δm pour les agrégats de $Co_{H_{dep}=0,8T}$ à 2 K sont présentées à la figure 4.14. Le premier constat que nous pouvons faire est que le paramètre δm est clairement différent suivant la direction de mesure. Dans le cas de la mesure parallèle à H_{dep} , il n'y a presque pas d'interactions ($\delta m < 1.5\%$) alors dans le cas de la mesure perpendiculaire δm est de l'ordre de 5 %. Ce δm différent suivant la direction de mesure sera abordé dans la suite. Pour l'instant retenons simplement que dans les deux directions de mesure, δm est inférieur à 10 %, impliquant que les interactions sont faibles et que notre modèle d'ajustement doit être applicable.

La figure 4.15 compare les IRM_{perp} et IRM_{para} des agrégats de $Co_{H_{dep}=0,8T}$ et $Co_{H_{dep}=0T}$ à 2 K. Nous observons que lorsqu'un champ est appliqué sur les agrégats en vol, même après correction de l'artefact de mesure, les IRM ne sont plus identiques. Pour une distribution aléatoire des

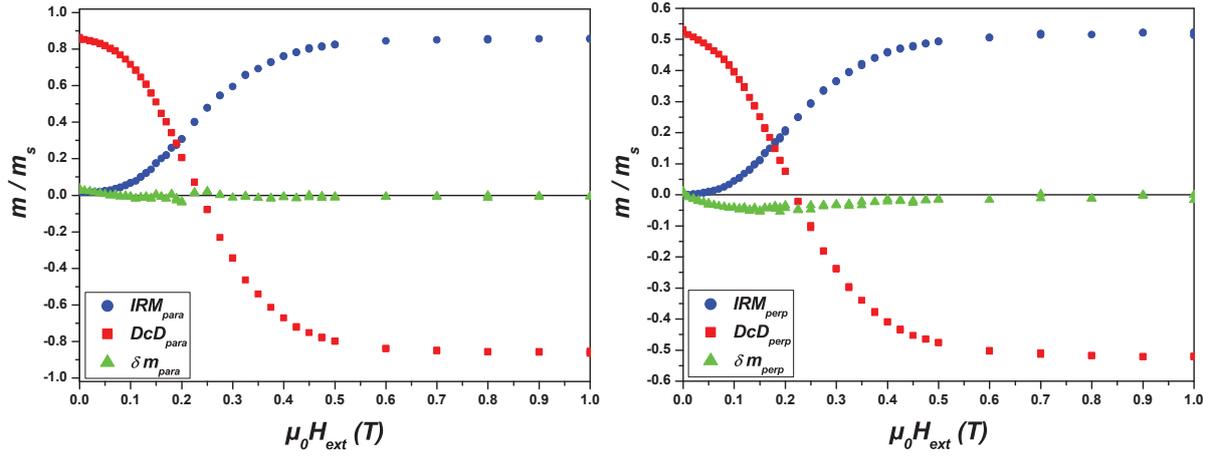


FIGURE 4.14 – Courbes IRM, DcD et δm pour l'échantillon $\text{Co}_{H_{dep}=0,8T}$ à 2 K dans la direction parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite).

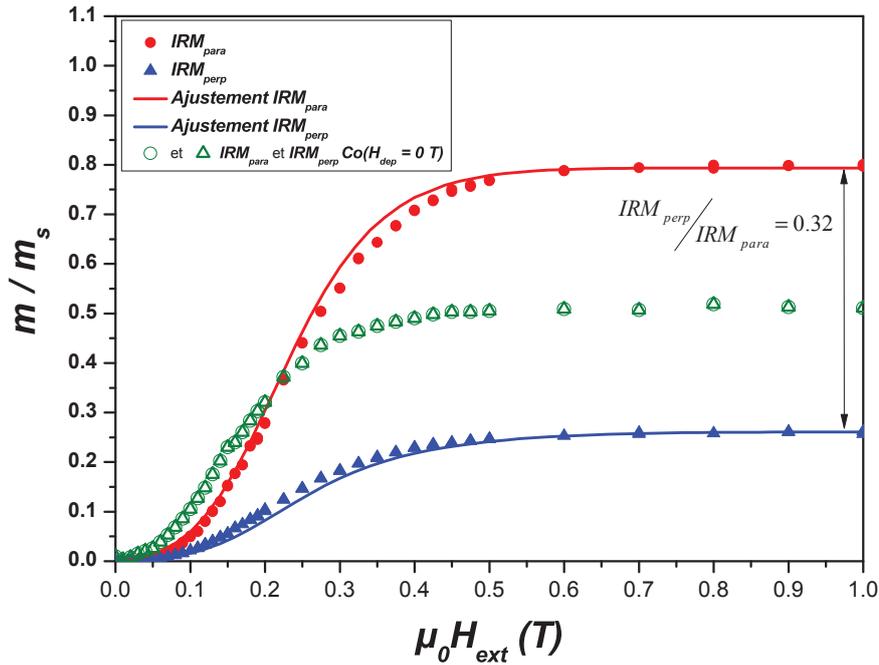


FIGURE 4.15 – Courbes IRM_{perp} et IRM_{para} pour les $\text{Co}_{H_{dep}=0,8T}$ et $\text{Co}_{H_{dep}=0T}$ à 2 K.

axes d'anisotropie, la saturation de l'IRM est égale à 50% du moment à saturation pour les deux directions de mesures (point et triangle vert sur la figure 4.15). Lorsque H_{dep} est appliqué, dans le cas de la mesure parallèle, la saturation de la courbe IRM_{para} vaut 80% de m_s alors que la saturation de IRM_{perp} est égale à 26% de m_s . H_{dep} entraîne bien l'alignement des axes de facile aimantation des nanoparticules. Cet alignement des axes d'anisotropie a été caractérisé à l'aide du modèle d'ajustement de courbes IRM texturées. Le ratio $\text{IRM}_{perp}/\text{IRM}_{para}$ a pour valeur 0,32, ce qui correspond (d'après la figure 4.10) à un angle θ_{lim} de $41,2^\circ$. Connaissant

	D_m (nm)	ω_D	K_1 (kJ/m ³)	ω_K	K_2/K_1
$\text{Co}_{H_{dep}=0,8T}$	$7,47 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,06$	252 ± 20	$0,38 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,4$

TABLE 4.3 – Paramètres d’ajustements des courbes IRM des agrégats $\text{Co}_{H_{dep}=0,8T}$, l’aimantation M_s est fixée à 1350 kA/m, l’angle d’ouverture du cône θ_{lim} est pris à 41,2° et la distribution de taille est fixée, identiques aux $\text{Co}_{H_{dep}=0T}$.

l’angle de cône θ_{lim} et la distribution de taille de cette assemblée d’agrégats, nous pouvons déterminer la distribution d’anisotropie. Pour cela, il faut trouver quelles sont les valeurs de K_1 , ω_K , K_2/K_1 capables d’ajuster à la fois IRM_{perp} et IRM_{para} . Nous voyons que le jeu de paramètre du tableau 4.3 reproduit avec un bon accord l’allure des deux courbes IRM. Comme pour les agrégats sans texturation magnétique, il faut prendre en compte l’anisotropie biaxiale pour ajuster correctement ces courbes IRM. De plus, nous observons que par rapport au cas non texturé, il y a une légère augmentation de la constante d’anisotropie. Les $\text{Co}_{H_{dep}=0,8T}$ sont peut être légèrement plus gros que les $\text{Co}_{H_{dep}=0T}$, ce qui n’a pas été pris en compte puisque nous avons choisi de fixer $\rho(V)$.

4.5 Comprendre les mécanismes de la texturation par champ magnétique

Durant leur trajet, les nanoparticules produits par *MS-LECBD* sont dispersées dans un faisceau sans interagir entre elles. Chaque agrégat peut donc être considéré comme un système isolé. Durant ce vol sans champ magnétique appliqué, les particules sont animées d’un mouvement brownien se traduisant par une rotation du réseau et donc de l’axe de facile aimantation autour d’un axe de rotation quelconque. De plus, selon les conditions de synthèse, nous pouvons supposer que pendant ce trajet, les agrégats sont dans le régime superparamagnétique. Le moment magnétique d’une nanoparticule fluctue donc un grand nombre de fois autour de l’axe de facile aimantation [8]. Ces fluctuations correspondent à des modes de vibrations des spins, qui peuvent eux-mêmes se coupler aux modes de vibration du réseau. A leur entrée dans la zone d’application de H_{dep} , un couple est exercé sur leur moment magnétique et qui a tendance à le faire précesser autour de la direction de H_{dep} . Cependant, le moment magnétique a également tendance à rester aligné sur l’axe de facile aimantation, qui lui, tourne de façon aléatoire. Pour un effet de H_{dep} efficace, il faut que l’axe de facile aimantation soit fortement couplé au moment magnétique de la particule. Autrement dit, il faut que la particule possède une constante d’anisotropie élevée [9] afin que le moment magnétique entraîne aussi l’axe de facile aimantation dans la direction de H_{dep} . La texturation magnétique est donc le résultat d’un couplage entre l’énergie magnétique Zeeman, l’énergie d’anisotropie et l’énergie cinétique de rotation de l’agrégat [10].

Comme le montre la figure 4.15, la texturation magnétique obtenue en appliquant 0.8 T, avant le dépôt sur le substrat, n’est que partielle. Cela signifie que H_{dep} a bien un effet sur les axes d’anisotropies mais que cet effet ne prédomine pas complètement sur les processus turbulents (*ie* mouvement brownien et agitation thermique). A partir de ce résultat expérimental, nous nous sommes efforcés de mieux comprendre l’action de H_{dep} afin d’améliorer son effet sur les agrégats. Par exemple, nous pourrions modifier les aimants permanents pour savoir si l’application d’un champ magnétique plus grand augmente le couple qui s’exerce sur les moments magnétiques. Une autre modification possible pourrait être d’augmenter le temps pendant lequel H_{dep} influence les moments magnétiques, afin de permettre à un plus grand nombre de moments magnétiques de finir leur précession et de s’aligner selon H_{dep} . C’est cette dernière possibilité qui a été testée. Nous n’avons malheureusement pas le temps de modifier tout le dispositif pour augmenter le

temps de vol des agrégats dans les aimants. En revanche, en utilisant le même dispositif mais en changeant la position du substrat dans les aimants, le temps de vol des agrégats peut être diminué ce qui, selon notre hypothèse, devrait donner une moins bonne texturation que précédemment. Un nouvel échantillon d'agrégats de Co dilués dans une matrice de Cu a été préparé en utilisant les mêmes conditions expérimentales que les deux précédents échantillons. Cette fois, le substrat est placé à 1 mm de la surface supérieure des aimants de sorte que H_{dep} soit appliqué à la surface du substrat et que les agrégats ne soient soumis à aucun champ magnétique en vol. La figure 4.16 montre les courbes d'aimantations et IRM obtenues pour cet échantillon pour les mesures selon les directions parallèle et perpendiculaire.

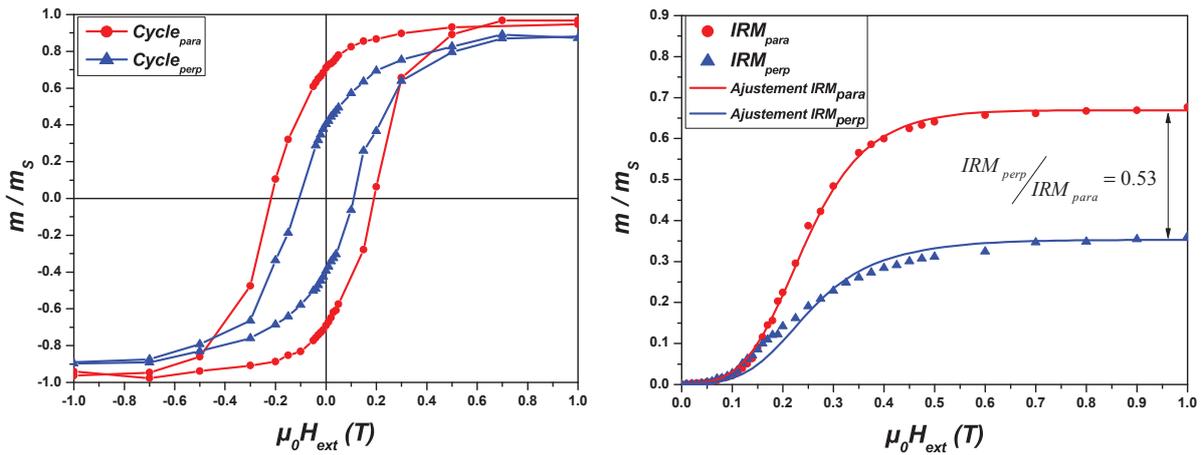


FIGURE 4.16 – Cycles d'hystérésis et courbes IRM pour les agrégats $Co_{H_{dep,surface}}$ à 2 K avec H_{dep} appliqué à la surface du substrat.

Nous observons que les courbes $m(H)$ et IRM à 2 K sont différentes selon la direction de mesure indiquant la présence d'une orientation préférentielle des axes d'anisotropie. Cependant, lorsque H_{dep} est appliqué à la surface du substrat, il y a une moins bonne texturation magnétique puisque le rapport IRM_{perp}/IRM_{para} est plus grand que lorsque H_{dep} est appliqué sur les agrégats en vol. Le rapport IRM_{perp}/IRM_{para} est ici égal à 0.53, ce qui correspond à un angle d'ouverture de cône θ_{lim} de 61° . En revanche, nous ne notons pas d'important changement de rémanence et de champ coercitif pour les cycles par rapport à l'échantillon précédent (sauf pour la rémanence dans le cas parallèle). Cette constatation montre que, par rapport aux cycles d'hystérésis, la mesure IRM permet une caractérisation plus fine de la texturation magnétique. Les valeurs de la rémanence, du champ coercitif et du ratio IRM_{perp}/IRM_{para} pour les trois échantillons étudiés sont comparées dans le tableau 4.4.

Notons aussi qu'appliquer H_{dep} à la surface du substrat nous a permis de retrouver 67% de la texturation de l'échantillon précédent, signifiant que l'essentiel de la texturation magnétique ne s'effectue pas en vol mais à la surface du substrat. Ainsi, augmenter le temps de vol dans l'entrefer n'est pas la façon la plus judicieuse d'améliorer l'efficacité de H_{dep} .

L'ajustement de cet échantillon nous montre que, par rapport à l'échantillon précédent, les propriétés magnétiques de cette assemblée d'agrégats sont proches. Cependant, comme précédemment, malgré un bon accord entre le modèle et les données expérimentales, dans le cas perpendiculaire cet accord est moins bon (*cf.* 4.16). Pour comprendre cet écart entre théorie et expérience, nous avons tracé sur la figure 4.17 le δm de cet échantillon dans les deux directions de mesures. À la vue des δm nous comprenons immédiatement l'origine de ce désaccord. En effet, dans le cas de la mesure parallèle, δm n'excède pas 5%. En revanche dans le cas de la mesure perpendiculaire, δm est de l'ordre de 15%. Cette fois, il faut prendre en compte les interactions pour ajuster l'IRM

		m_r/m_s	H_c (T)	IRM_{perp}/IRM_{para}
$H_{dep} = 0$	<i>para</i>	0.45	0.12	1
	<i>perp</i>	0.45	0.12	
$H_{dep} = 0.8 T$ (texturation en vol + surface)	<i>para</i>	0.62	0.18	0.32
	<i>perp</i>	0.45	0.13	
$H_{dep} = 0.8 T$ (texturation à la surface)	<i>para</i>	0.74	0.2	0.53
	<i>perp</i>	0.46	0.11	

TABLE 4.4 – Résumé des valeurs de la rémanence, du champ coercitif et du ratio IRM_{perp}/IRM_{para} à 2 K pour les agrégats $Co_{H_{dep}=0T}$, $Co_{H_{dep}=0,8T}$ et $Co_{H_{dep}surface}$.

	D_m (nm)	ω_D	K_1 (kJ/m ³)	ω_K	K_2/K_1	M_S (kA/m)	θ_{lim}
$Co_{H_{dep}surface}$	7,4	0.2	240	0.33	1.2	1350	61

TABLE 4.5 – Paramètres d’ajustement des courbes IRM des agrégats $Co_{H_{dep}surface}$

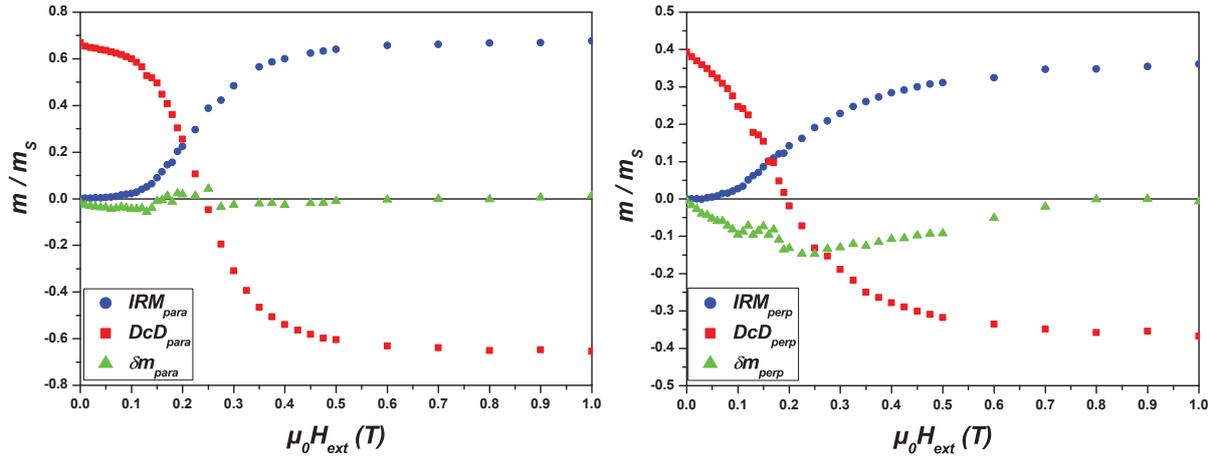


FIGURE 4.17 – Courbes IRM, DcD et δm pour l’échantillon $Co_{H_{dep}surface}$ à 2 K dans le cas d’une mesure parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite).

correctement. Nous avons aussi remarqué, sur le précédent échantillon texturé, la dépendance de δm en fonction de la direction de mesure. Cette différence d’interaction entre particules, selon la direction de mesure, est inattendue. Les interactions dipolaires apparaissent plus démagnétisantes dans le cas perpendiculaire. Cet effet ne peut être du qu’à la texturation des axes d’anisotropie.

Bibliographie

- [1] Dieter Weller and Mary F. Doerner. Extremely High-Density Longitudinal Magnetic Recording Media. *Annual Review of Materials Science*, 30(1) :611–644, aug 2000.
- [2] Rudolf Hergt and Silvio Dutz. Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1) :187–192, apr 2007.
- [3] A. T. Ngo and Pileni M. P. Assemblies of ferrite Nanocrystals : Partial Orientation of the Easy Magnetic Axes. *J. Phys. Chem. B*, 105 :53–58, 2001.
- [4] P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, and M. Pernet. Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field. *Nature*, 349(6312) :770–772, feb 1991.
- [5] D. Le Roy, R. Morel, A. Brenac, and L. Notin. Anisotropy easy axes alignment of deposited Co nanoclusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(1) :127–129, 2011.
- [6] M Jamet, W Wernsdorfer, C Thirion, D Mailly, V Dupuis, P Mélinon, and A Pérez. Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster. 86, 2001.
- [7] Arnaud Hillion, Alexandre Tamion, Florent Tournus, Clément Albin, and Véronique Dupuis. From vanishing interaction to superferromagnetic dimerization : Experimental determination of interaction lengths for embedded Co clusters. *Physical Review B*, 95(13) :134446, apr 2017.
- [8] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 1950.
- [9] Jiao-Ming Qiu, Jianmin Bai, and Jian-Ping Wang. In situ magnetic field alignment of directly ordered FePt nanoparticles In situ magnetic field alignment of directly ordered L1 0 FePt nanoparticles. *Citation : Appl. Phys. Lett*, 89, 2006.
- [10] A. Maiti and L. M. Falicov. Stern-Gerlach dynamics of magnetic clusters. *Physical Review B*, 48(18) :13596–13601, nov 1993.

Chapitre 5

Caractérisation d'une assemblée de nanoparticules de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ élaborée par *MS-LECBD*

L'un des objectifs principaux de cette thèse était de synthétiser par *MS-LECBD* des nanoparticules de CoTb métalliques et de les caractériser. Or, les TR sont connues pour s'oxyder rapidement à l'air [1]. La formation du sesquioxyde de terbium peut s'expliquer par une loi linéaire [2], caractéristique d'un oxyde poreux où les diffusions atomiques entre le gaz oxydant et le terbium sont relativement rapides. Les produits de réaction de l'oxydation du Tb ne forment pas une couche compacte de protection mais se détachent au fil du temps du morceau de métal, expliquant l'effritement d'un morceau de Tb laissé à l'air libre. Des précautions particulières ont été prises pour limiter l'oxydation du barreau de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ utilisé lors de cette thèse. L'huile de paraffine a été choisie pour ses propriétés hydrophobes et la conservation de la cible. De plus, avant de commencer un dépôt d'agrégats de CoTb , le barreau est abrasé sur quelques nanomètres pour retirer la couche d'oxyde qui se serait éventuellement formée lors du montage du barreau dans la chambre "générateur de nanoparticules". Le dépôt se fait dans une enceinte où règne une pression initiale de 10^{-10} et atteint 10^{-8} pendant le dépôt (du au gaz d'He ultra pure présent en même temps que le jet d'agrégats) sur un substrat de Si. Dans ces conditions de dépôt, une série d'échantillons a été préparée selon les mêmes caractéristiques. Les interactions inter-particules sont minimisées en diluant les agrégats dans une matrice, avec un ratio volumique de 0.5%. Ce taux de dilution correspond à une distance entre particules d'environ 19 nm et une densité surfacique d'environ 660 agrégats/ μm^2 . Afin d'obtenir un signal mesurable au SQUID, l'épaisseur équivalente minimum d'agrégats déposée pour chaque échantillon est de 1,35 nm. De précédentes études, au sein de l'équipe "Nanostructures Magnétiques", ont démontré qu'utiliser du carbone comme matrice est un excellent moyen de préserver les agrégats de l'oxydation. Ainsi, les échantillons étudiés sont constitués d'agrégats de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ déposés séquentiellement avec une matrice de carbone amorphe. A l'aide d'un système de sublimation de tresse de carbone [3], chaque couche discontinue d'agrégats est séparée par environ 5 nm de matrice. Les différents échantillons sont notés dans la suite $\text{CoTb}_x|\text{C}$ où x désignera le diamètre moyen des agrégats. La valeur de x est ajustée en modifiant la valeur de la tension du déviateur électrostatique quadripolaire (détaillé au chapitre 2 partie 2.1.2).

5.1 Structure, morphologie et composition

Distribution de taille des agrégats

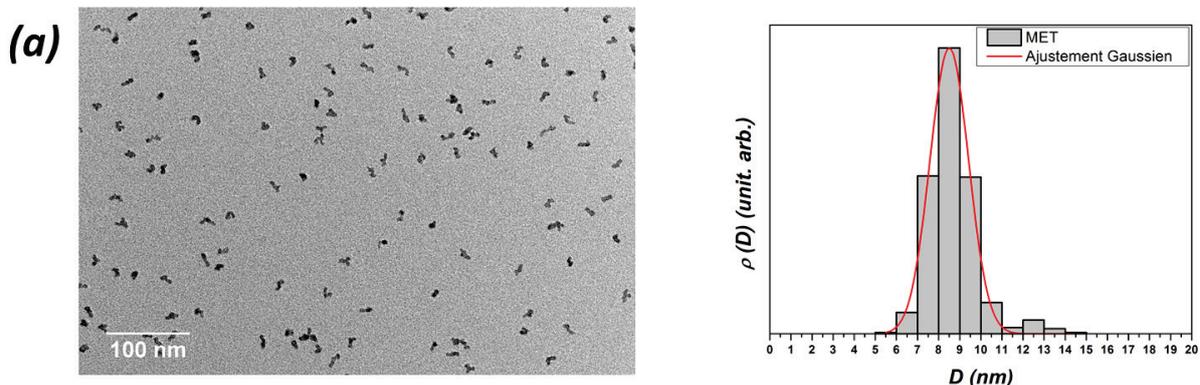
La structure d'un agrégat diffère le plus souvent de celle du massif car elle est influencée par les effets de confinement et de surface. Dans les nanoparticules, le rapport surface/volume est élevé conduisant à une augmentation de l'énergie du système due aux liaisons atomiques rompues. Par conséquent, une particule adopte une structure cristalline, une distance inter-atomique et une morphologie qui va minimiser son énergie libre de surface. La connaissance de la structure des agrégats est donc primordiale pour comprendre leurs propriétés magnétiques.

Une caractérisation structurale des agrégats est réalisée en déposant les nanoparticules sur une grille de Cu. Ces grilles sont recouvertes d'une membrane de carbone amorphe afin que la surface sur laquelle se dépose les agrégats soit continue. Après le dépôt, les particules sont recouvertes d'une couche de carbone amorphe de 5 nm. Les grilles MET sont synthétisées durant la même session de dépôt que les échantillons SQUID dans les mêmes conditions expérimentales. Les figures 5.1 (gauche) sont des exemples d'images MET d'agrégats de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ obtenues pour différents réglages de tensions de déviation. Pour ces différentes valeurs de tension choisies, les agrégats ont une répartition homogène sur la grille comme l'illustrent les clichés MET de la figure 5.1. Une série d'images MET est réalisée et traitée numériquement sous *ImagJ*. En ajustant la forme des agrégats par une ellipse, le diamètre des particules peut ainsi être déduit afin de construire l'histogramme de taille de l'assemblée (présenté sur la figure 5.1 (droite)). Les caractéristiques de la distribution de la taille des agrégats sont déterminées par un ajustement de type gaussien de cet histogramme. Les valeurs des ajustements sont résumées dans le tableau 5.1.

Nous remarquons que la distribution de taille obtenue par le tri en taille est assez étroite, puisque la dispersion de diamètre est inférieure à 12 %, quelle que soit la tension de déviation utilisée.

De plus, on remarque que la morphologie des agrégats dépend de la taille de ceux-ci. En effet, la forme des agrégats s'allonge lorsqu'une tension de déviation élevée est utilisée. Pour évaluer la sphéricité des nanoparticules, nous avons comparé le rapport d'aspect des axes des ellipsoïdes (grand axe / petit axe *i.e.* c/a). Les agrégats de 4,69 nm de diamètre sont quasi-sphériques, le rapport d'aspect trouvée est proche de 1. Pour un diamètre de 8,5 nm, les agrégats ont une forme allongée. Le rapport c/a mesurée traduit bien le fait que ces agrégats sont de forme elliptique. Entre ces deux cas limites, pour un diamètre de 6,72 nm, l'assemblée est composée des deux types de forme d'agrégats.

Pour les agrégats de diamètre de 8,5 et 6,72 nm, apparait un pic satellite à droite du pic principal. Ce pic supplémentaire dans l'histogramme de taille est du à la présence de dimères sur la grille MET. Cependant, la proportion de ces dimères est minoritaire par rapport aux monomères et leurs contributions magnétiques peuvent être considérées comme négligeables.



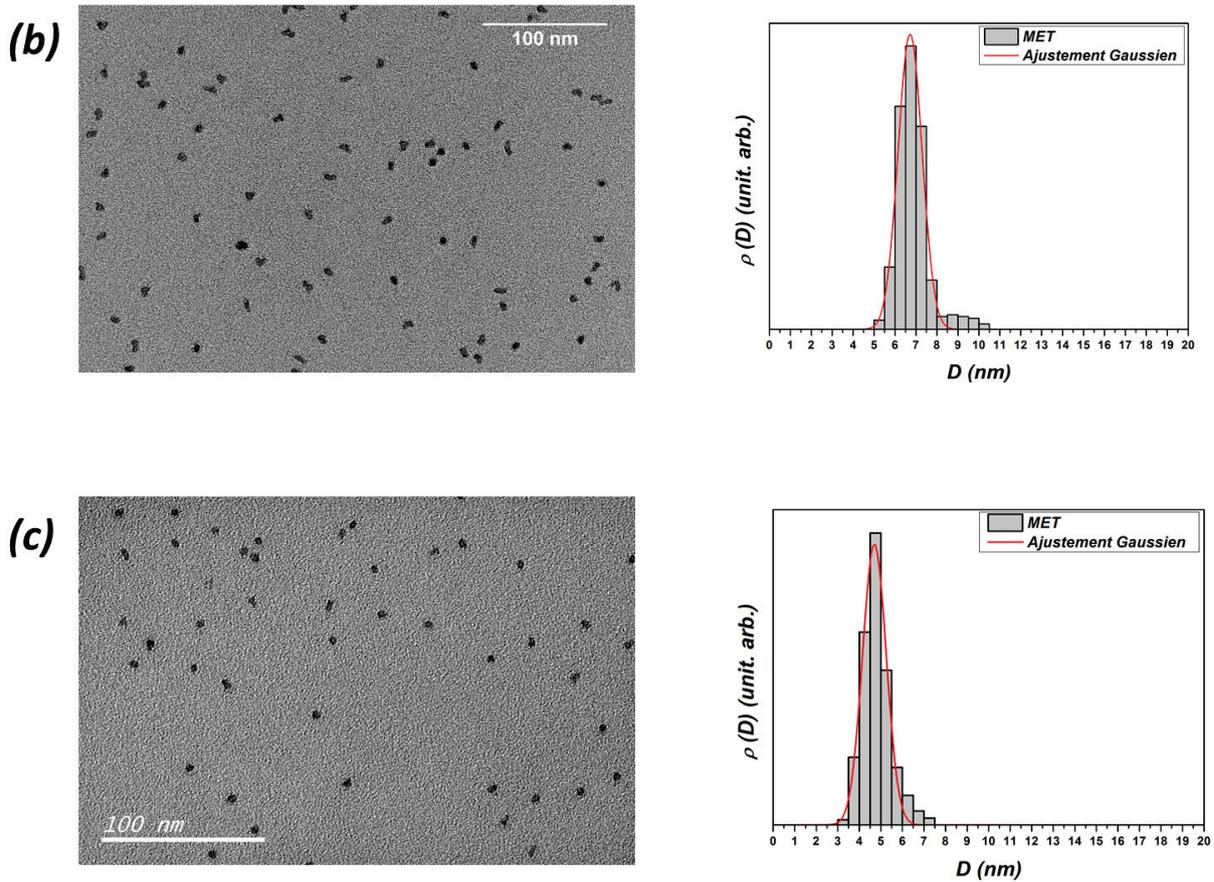


FIGURE 5.1 – Images MET d’agrégats de CoTb pour des tensions de déviation de 1200 V (a), 600 V (b), 300 V (c) avec histogramme de taille ajusté.

Echantillon	Tension de déviation	diamètre MET (nm)	ω_D	c/a
CoTb _{8,5 nm} C	1200 V	8,50 ± 0,02	0,10 ± 0,02	1,94
CoTb _{6,7 nm} C	600 V	6,72 ± 0,02	0,08 ± 0,02	1,71
CoTb _{4,6 nm} C	300 V	4,69 ± 0,03	0,11 ± 0,03	1,39

TABLE 5.1 – Distribution de taille déduite des observations MET d’agrégats de CoTb pour des tensions de déviation de 1200 V (a), 600 V (b), 300 V (c).

Mesure de la stœchiométrie

La composition des agrégats présents sur les grilles est, dans un premier temps, analysée par spectroscopie à rayon X à dispersion d’énergie ("Energy Dispersive X-ray" (EDX) en anglais). Sur toutes les particules sondées, Tb et Co ont été détectés comme illustré sur la figure 5.2. De plus, le cuivre (provenant de la grille), carbone et oxygène (pics hors échelle à basse énergie) sont aussi présents sur le spectre de détection. Cette signature de l’oxygène sur le spectre ne constitue pas une preuve de l’oxydation des particules car il est présent partout. De ces mesures EDX, la composition des agrégats a été estimée à 75% de Co et 25% de Tb. Les agrégats obtenus

par vaporisation laser peuvent avoir une composition légèrement différente de la cible utilisée, cependant cet écart de 7% par rapport aux valeurs attendues (80% de Co et 20% de Tb) soulève des interrogations sur la pertinence de la technique de mesure. Effectivement, il s'avère que les pics de détection du Co et du Tb utilisés en EDX sont très proches et la précision du détecteur n'est pas suffisante pour les distinguer. Il y a donc chevauchement entre les raies L du Co (0,7776 keV) et M du Tb (1,246 keV) et les raies K du Co (6,924 keV) et L du Tb (6,272 keV). Ce recouvrement entre pics en analyse EDX implique que la stœchiométrie précise des agrégats de CoTb doit être déterminée par une autre méthode.

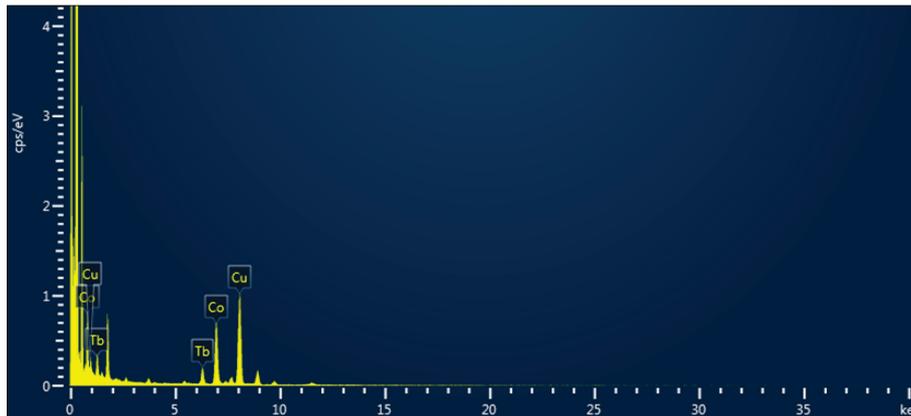


FIGURE 5.2 – Spectre EDX des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$.

La stœchiométrie des nanoparticules a donc été déterminée par RBS (pour "Rutherford Back-Scattering" en anglais) qui consiste à détecter l'énergie de particules α rétrodiffusées, par répulsion coulombienne. L'énergie des particules α rétrodiffusées dépend de la nature de l'atome diffuseur et de sa profondeur par rapport à la surface de l'échantillon. Cette technique nous permet donc, en plus de connaître la nature et la stœchiométrie des agrégats, de déterminer l'épaisseur équivalente d'agrégats déposée. Un exemple de spectre RBS des agrégats $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ est présenté sur la figure 5.3. Ce spectre RBS n'est pas réalisé avec la grille MET, mais avec l'échantillon synthétisé pour le SQUID. Sur ce spectre, nous observons les pics correspondant aux différents éléments présents dans les agrégats ainsi que le signal du substrat de silicium et de la matrice de carbone. L'analyse RBS montre que dans l'échantillon il y a 80% de Co pour 20% de Tb, ce qui laisse à penser que la stœchiométrie du barreau utilisé est respectée.

La stœchiométrie n'étant pas dépendante de la taille (mais plutôt de la technique de synthèse), nous supposons que les agrégats de CoTb de diamètre inférieur possèdent la même stœchiométrie que les agrégats de $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$.

Structure cristallographique d'agrégats de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ de diamètre inférieur à 10 nm

L'ordre cristallographique des nanoparticules est déterminé par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR). La figure 5.4 est un exemple de cliché METHR obtenue pour les agrégats de $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$. Nous pouvons remarquer que les particules n'ont pas toutes le même degré d'ordre cristallographique. En effet, sur les figures (a) et (b) de la figure 5.4, les particules présentent clairement un arrangement cristallographique avec des plans atomiques bien discernables. En revanche la particule de la figure (c), quant à elle, est totalement amorphe. Les atomes sont visibles mais aucun arrangement n'est discernable. En ce qui concerne la particule de la figure (d), il est possible de remarquer qu'elle présente des plans atomiques mais qu'il existe une partie de la particule qui est amorphe.

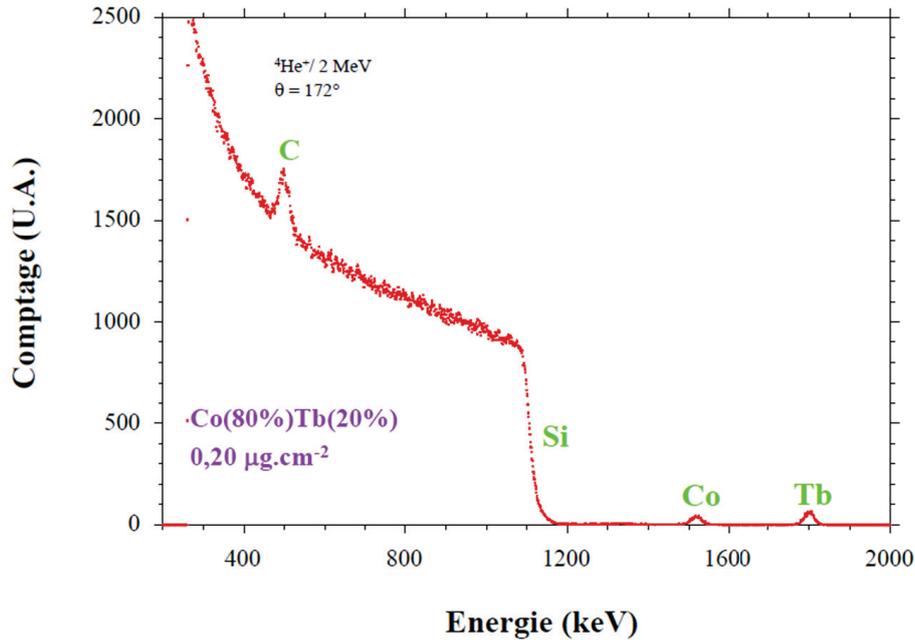


FIGURE 5.3 – Spectre RBS d'un échantillon contenant des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{ nm}}|\text{C}$.

Un traitement numérique sur *DigitalMicrograph* a été effectué sur les particules des images (a) et (b) afin de déterminer le réseau cristallin adopté par ces agrégats de CoTb. La figure 5.6 présente les clichés METHR des particules (a) et (b) ainsi que leurs diffractogrammes respectifs obtenus par une transformation de Fourier numérique (FFT pour *Fast Fourier Transform* en anglais) du cliché. Les diffractogrammes obtenus, composés de pic de diffraction et d'un fond diffus, sont typiques des agrégats. En effet, la diffraction d'un monocristal donne des pics de diffraction bien définis, relatif à l'orientation du cristal. Lorsqu'un échantillon est composé de plusieurs axes cristallographiques orientés aléatoirement, autrement dit lorsqu'il est polycristallin, la figure de diffraction est simplement la somme des figures de diffraction de toutes les orientations possibles d'un seul cristal. La combinaison des différentes orientations cristallographiques présentent dans l'agrégat observé donne cet anneau diffus sur les diffractogrammes de la figure 5.6. Cependant, grâce aux pics de diffraction discernables de la figure 5.6, il est possible d'identifier la structure des objets observés en déterminant les distances inter-réticulaires et les symétries dans la particule (c'est-à-dire les angles entre les plans cristallins). Pour indexer ces pics de diffraction, il faut tout d'abord commencer par relever leurs positions. Comme ces pics sont assez étalés, il est délicat de déterminer avec précision leurs coordonnées. Nous avons donc utilisé l'outil "Array" du logiciel *DigitalMicrograph* pour construire le réseau de cet FFT (un exemple sur la FFT de la particule (a) est présenté sur la figure 5.5). Ces coordonnées permettent ainsi de déterminer la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) associée au pic. Ainsi, pour la particule (a), la transformée de Fourier donne : $d_{hkl}(\text{pic1}) = (2.46 \pm 0.02) \text{ \AA}$ et $d_{hkl}(\text{pic2}) = (2.15 \pm 0.02) \text{ \AA}$. Pour la particule (b), en utilisant la même numérotation des pics, la FFT donne : $d_{hkl}(\text{pic1}) = (2.47 \pm 0.02) \text{ \AA}$ et $d_{hkl}(\text{pic2}) = (2.14 \pm 0.02) \text{ \AA}$. De plus, les angles entre les pics $\overline{102}$ et $\overline{103}$ ont pour valeurs respectives 55° et 125° pour les deux particules. Le pic 1 est indexé au plan (-1-11), le pic 2 au plan (002) et le pic 3 au plan (00-2). Dans un réseau *cfc*, nous savons que, par définition, le rapport d_{111}/d_{002} est égal à $2/\sqrt{3}$ soit environ 1,15. Or, pour la particule (a) le rapport $d_{hkl}(\text{pic1})/d_{hkl}(\text{pic2})$ est de 1,14 et pour la particule (b) ce rapport est de 1,15. Ainsi, à partir des ces résultats, nous en déduisons que cette structure a les caractéristiques d'un réseau cubique face centré (*cfc*) observé dans la direction [1-10].

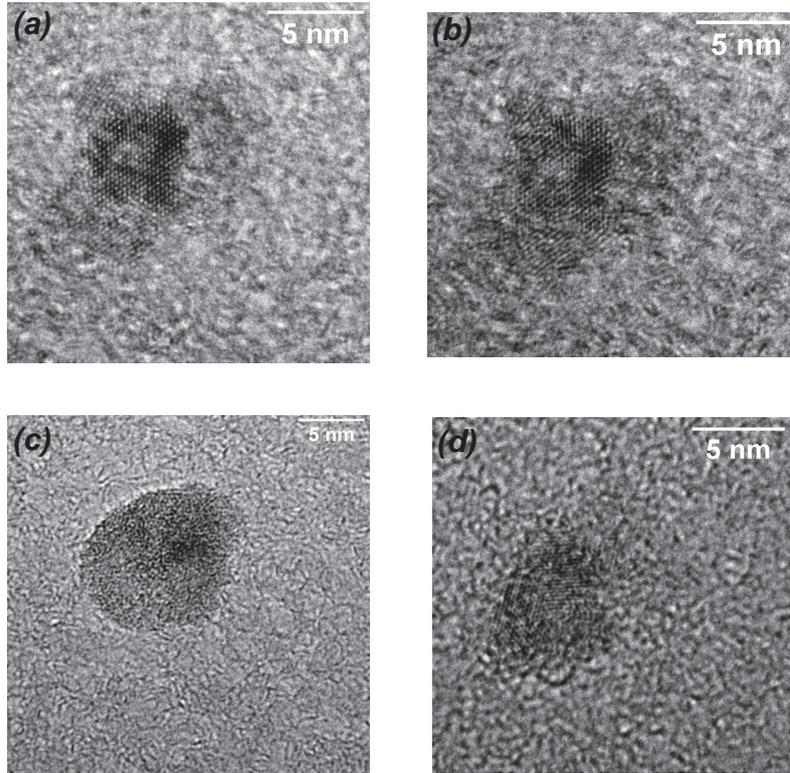


FIGURE 5.4 – Images METHR d'agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

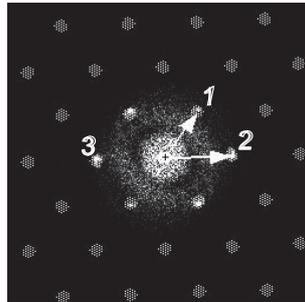


FIGURE 5.5 – Masque de réseau du cliché METHR.

A notre connaissance, ceci est la première observation de nanoparticules de CoTb *cfc*. Comme le montrent souvent les études sur les petites particules, le comportement à l'échelle nanométrique diffère de celui du matériau massif et l'alliage de CoTb suit cette tendance. Il a été montré qu'une structure amorphe est obtenue dans les films minces de CoTb [4],[5]. A l'état massif, Tb et Co ont tous deux une structure hexagonal compact. Il a été montré que le Tb peut conserver cette structure en film mince. Cependant, sous certaines conditions de synthèse, il est possible d'obtenir du Tb amorphe comme la montré Hauser *et al* [6]. Le Co en revanche, pour une gamme de diamètre allant de 3 à 100 nm, minimise son énergie de surface en adoptant une structure *cfc* [7]. Ceci a été observé pour différentes voies de synthèse comme la vaporisation laser et condensation par un gaz inerte [8] ou méthode chimique [9]. Il faut noter que cette structure

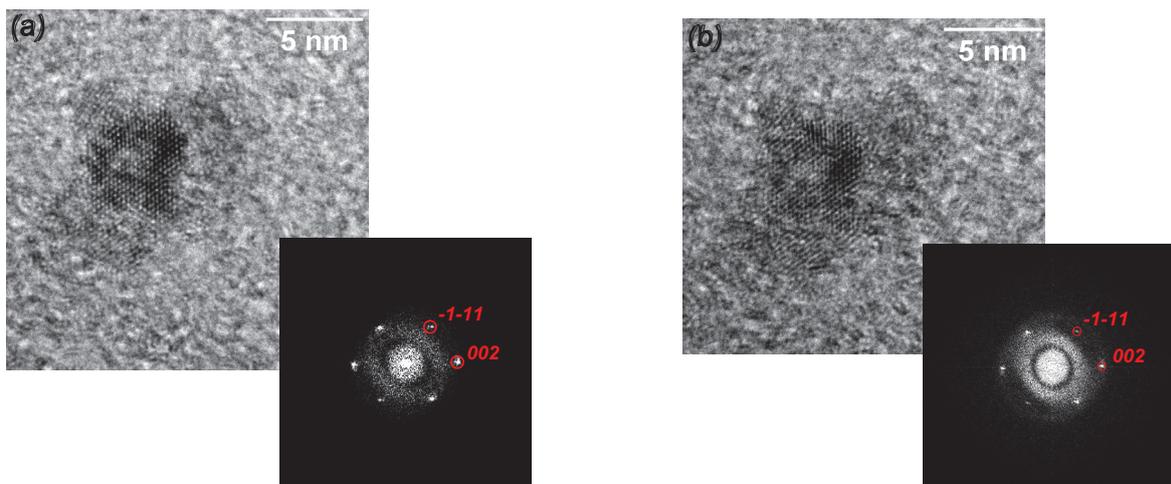


FIGURE 5.6 – Images METHR d’agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{ nm}}|\text{C}$ avec indexation des pics des transformations de Fourier associées.

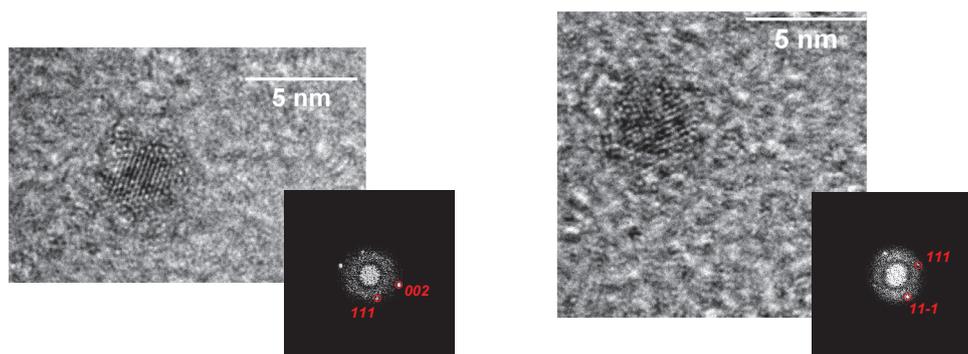


FIGURE 5.7 – Images METHR d’agrégats de $\text{CoTb}_{4,6\text{ nm}}|\text{C}$.

est la forme stable du cobalt massif pour un température $T > 670\text{ K}$. Notons cependant que certaines particules de cette assemblée présentent une structure amorphe.

Le paramètre de maille des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{ nm}}|\text{C}$ a été estimé, à partir des distances inter-réticulaires, à $a = 4,24\text{ \AA}$. Cette valeur de paramètre indique que nous sommes bien en présence d’un alliage. En effet, le $\text{Co}(cfc)$ a comme paramètre de maille $3,54\text{ \AA}$ et le $\text{Tb}(hc)$ $3,6\text{ \AA}$. Connaissant la stœchiométrie des agrégats, le paramètre de maille attendu par une loi de Végard est de $3,55\text{ \AA}$. Cette différence par rapport à la loi de Végard des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{ nm}}|\text{C}$ peut avoir plusieurs origines telles que la présence d’oxyde ou d’une stœchiométrie non homogène. A titre indicatif, pour obtenir une telle valeur de paramètre de maille les agrégats doivent être composés de 88% de Co et de 12% de Tb .

Des clichés METHR ont été aussi réalisés sur les agrégats de $\text{CoTb}_{4,6\text{ nm}}|\text{C}$. Ces images sont présentées à la figure 5.7. Comme précédemment, ces particules aux diamètres plus petits présentent des plans cristallins. En appliquant le traitement numérique précédent, nous pouvons déduire que les particules présentées figure 5.7 présentent aussi un ordre cristallographique cfc avec $d_{111} = 2,54\text{ \AA}$ et $d_{002} = 2,14\text{ \AA}$ pour la particule de gauche et $d_{111} = 2,56\text{ \AA}$ et $d_{11-1} = 2,47\text{ \AA}$ pour la particule de droite. Pour la particule de gauche, l’angle entre les plans (111) et (002) vaut $54,6^\circ$ et entre les plans $(-1-1-1)$ et (002) $122,5^\circ$. Pour la particule de droite, l’angle entre le plan (111) et $(11-1)$ est mesuré à $75,8^\circ$. De ces mesures, nous pouvons déduire que le paramètre

de maille est égal à 4,34 Å et est similaire à celui des agrégats de 8,5 nm de diamètre (aux incertitudes près).

5.2 Étude par magnétométrie SQUID des agrégats de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ triés en taille

Dans la partie précédente, nous avons vu les conséquences de la réduction de taille sur la structure cristalline du CoTb. Naturellement, cette constatation entraîne une nouvelle question : qu'en est-il des propriétés magnétiques ? En effet, comme nous l'avons précédemment indiqué au paragraphe 1.3.1, à l'état massif et dans les couches minces, les propriétés magnétique de l'alliage CoTb sont facilement ajustables sur une grande gamme de température et/ou de composition. Que devient cette évolution à l'échelle nanométrique ? Les propriétés magnétiques particulières du CoTb viennent de la différence de T_{Curie} entre les deux éléments et du couplage anti-parallèle des deux sous-réseaux. Nous allons commencer par voir que pour caractériser cet alliage ferrimagnétique, il faut apporter des modifications aux modèles d'ajustements utilisés jusqu'alors, ces nouveaux modèles seront ensuite utilisés pour caractériser les $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

Outils pour ajuster les courbes magnétiques d'une assemblée d'agrégats de CoTb

Dans une assemblée de nanoparticules, il peut y avoir, d'un agrégat à un autre, une dispersion de stœchiométrie. Pour un matériau ferromagnétique, cette dispersion de stœchiométrie a une très faible influence sur leurs propriétés magnétiques. En revanche, dans le cas d'un alliage ferrimagnétique (tel que le CoTb), cette variation de composition peut entraîner de grandes différences de comportement magnétique entre agrégats. Par exemple, la figure 5.8 montre l'évolution de l'aimantation à saturation pour un film de 20 nm de CoTb en fonction de la stœchiométrie à 300 K [4]. Pour une concentration (x_{Co}) de 80% de Co (pour 20% de Tb), M_s de l'alliage CoTb est nulle. Autour de cette concentration de compensation, M_s est non nulle. Comme H_{sw} est inversement proportionnelle à M_s , si une assemblée d'agrégats ferrimagnétiques présente une distribution de stœchiométrie autour de cette concentration de compensation alors certains agrégats auront des champs de renversement très grands (agrégats avec M_s petit). Inversement, d'autres en revanche se renverseront pour de faible valeur de champ. Il est donc primordiale de prendre en compte cette spécificité en implémentant une distribution de M_s ($\rho(M_s)$) pour ajuster les courbes magnétiques du CoTb.

Pour obtenir ce $\rho(M_s)$, nous simulons tout d'abord une assemblée d'agrégats présentant une distribution gaussienne de stœchiométrie. Ensuite, pour chaque concentration x_{Co} rencontrée dans l'assemblée est associé un $M_s(\text{Co}_{x_{Co}}\text{Tb}_{1-x_{Co}})$ correspondant (déterminé à l'aide des équations 1.3 et 1.4). Un histogramme de M_s est constitué en comptant l'occurrence des $M_s(\text{Co}_{x_{Co}}\text{Tb}_{1-x_{Co}})$ rencontrées pour une température de 0 K. $\rho(M_s)$ est ensuite déduit en ajustant cette histogramme de M_s .

La figure 5.9 est un exemple d'histogramme de M_s obtenue pour une assemblée présentant une dispersion gaussienne de stœchiométrie de 5% et une valeur médiane de 0,8 ($x_{Co} = 0,8$). Cette assemblée est composée d'agrégats avec des $M_s > 1000 \text{ kA.m}^{-1}$ alors que d'autres ont des M_s presque nulles. Ces deux valeurs extrêmes de M_s conduisent à des renversements d'aimantations bien distincts. Ainsi, une assemblée de nanoparticules de CoTb qui présente une distribution de stœchiométrie (même faible), possède une distribution de champ de renversement très large. L'allure de cette histogramme est correctement reproduit à l'aide d'une distribution gaussienne (cf. courbe rouge figure 5.9). De cette ajustement nous pouvons déduire que lorsqu'une assemblée d'agrégats présente une dispersion de 5 % sur la stœchiométrie, l'aimantation à saturation médiane de l'assemblée est de 310 kA.m^{-1} avec une dispersion relative de 165 %.

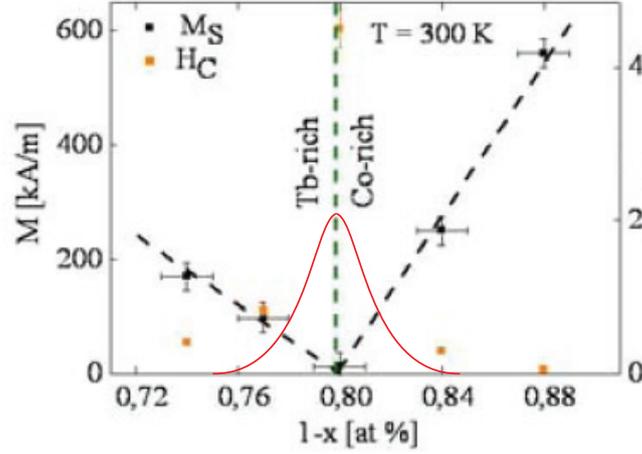


FIGURE 5.8 – Aimantation à saturation et coercitivité d’un film de 20 nm de CoTb en fonction de la composition à température ambiante [4]. Distribution gaussienne de stœchiométrie centré sur 0,8 avec une dispersion relative de 3% (courbe rouge).

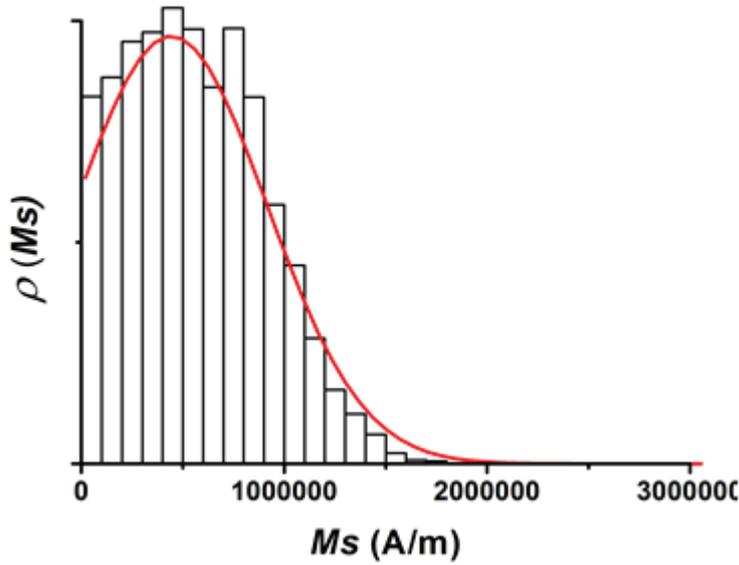


FIGURE 5.9 – Distribution de M_s pour une assemblée d’agrégats de CoTb déduit d’une dispersion de stœchiométrie de 5 % (noir). Ajustement gaussien de l’histogramme (courbe rouge).

$\rho(M_s)$ est implémenter dans l’algorithme d’ajustement de l’IRM selon l’équation suivante :

$$IRM(H) = N \int_{\theta_H=0}^{\pi/2} \int_{V_{min}}^{V_{sw}} \int_{M_s, K_{eff}=0}^{\infty} V M_s \cos(\theta_H) \rho(\theta_H) d\theta_H \rho(V) dV \rho(K_{eff}) dK_{eff} \rho(M_s) dM_s \quad (5.1)$$

L’équation 5.1 permet de prendre en compte la répartition aléatoire des atomes formant la particule, entraînant un $\rho(M_s)$ qui, dans le cas des ferrimagnétiques, doit être pris en compte. Afin de mieux comprendre l’effet de ces différentes distributions sur l’IRM, la figure 5.10 compare l’effet de $\rho(K_{eff})$ et $\rho(M_s)$ par rapport au cas d’une assemblée décrit par le modèle SW. Les

paramètres de ces simulations sont indiqués dans la légende de la figure 5.10. D'une manière générale, l'ajout d'une distribution (V , K_{eff} ou M_s) lisse l'IRM rendant le renversement de l'aimantation moins abrupte. Cependant, lorsqu'une assemblée d'agrégats présente un $\rho(M_s)$, il faut de plus forte valeurs de champ magnétique pour saturer l'IRM. En effet, pour cette simulation, sans distribution, il faut un champ magnétique de 0,37 T. Avec $\rho(K_{eff})$, il faut un champ magnétique de 0,5 T. En revanche, avec $\rho(M_s)$, à 0,5 T l'IRM n'est saturé qu'à 95 %. Il faut appliquer 3 T pour saturer complètement cette assemblée. Ce retard de la saturation de la courbes IRM provient des particules au M_s très petit et donc ayant des champs de retournement très grands.

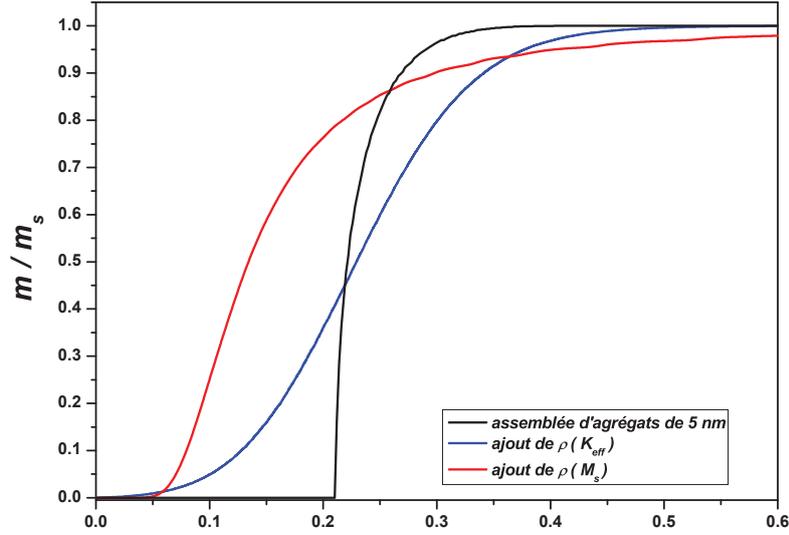


FIGURE 5.10 – Comparaison des courbes IRM à 2 K sans distribution de M_s et avec distribution de M_s . ($K_{eff} = 130 \text{ kJ.m}^{-3}$, $\omega_K = 0,3$; $M_s = 1350 \text{ kA/m}$, $\omega_{M_s} = 100 \%$, $D_m = 5 \text{ nm}$ et $\omega_D = 13 \%$)

De la même façon que pour les courbes IRM, $\rho(M_s)$ est ajoutée dans l'algorithme d'ajustement des $m(H)$. Ainsi dans le cas d'une assemblée de CoTb l'équation 3.19 devient :

$$m(H) = N_t \int_{M_s=0}^{\infty} \int_{V=0}^{V^{min}} M_s V \mathcal{L}(x) \rho(V) dV \rho(M_s) dM_s \quad (5.2)$$

L'équation de la partie positive du cycle d'aimantation est :

$$m(H) = N_t \int_{M_s=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{V=V^{min}}^{\infty} M_s V \cos(\theta_H - \theta) \rho(\theta) d\theta \rho(V) dV \rho(M_s) dM_s \quad (5.3)$$

Enfin, l'équation de la partie négative de la $m(H)$ devient :

$$m(H) = -N_t \int_{\theta_H=0}^{\theta_H=\pi/2} \int_{M_s=0}^{\infty} \left[\int_{V=V^{min}}^{V_{sw}} M_s V \cos(\theta_H - \theta) \rho(\theta_H) d\theta \rho(V) dV \rho(M_s) dM_s \right. \\ \left. - \int_{V=V_{sw}}^{\infty} M_s V \cos(\theta_H + \theta) \rho(\theta_H) d\theta \rho(V) dV \rho(M_s) dM_s \right] \quad (5.4)$$

Passons maintenant à l'étude expérimentale par magnétométrie SQUID des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$.

Interaction inter-particules

Avant de débiter les analyses magnétiques, il faut déterminer si l'influence des interactions entre particules est négligeable puisque celles-ci affectent les propriétés magnétiques et ne sont pas prises en compte par les modèles d'ajustement que nous avons développés. Pour cela, nous utilisons le paramètre δm déduit des courbes IRM et DcD (présentées à la figure 5.11). En choisissant une distance entre agrégats de 19 nm, les interactions inter-particules peuvent être négligées. En effet, le paramètre δm n'excède pas 5% (triangle vert sur la figure 5.11). En contrepartie, cette dilution volumique de 0,5% des agrégats nécessite de déposer un nombre important de couches d'agrégats afin d'avoir une épaisseur équivalente détectable au SQUID, augmentant ainsi considérablement le temps de synthèse d'un échantillon. Pour celui-ci, 17 couches sont nécessaires pour obtenir les 1,35 nm requis pour une mesure SQUID, ce qui équivaut à un temps cumulé de 3 jours de dépôt.

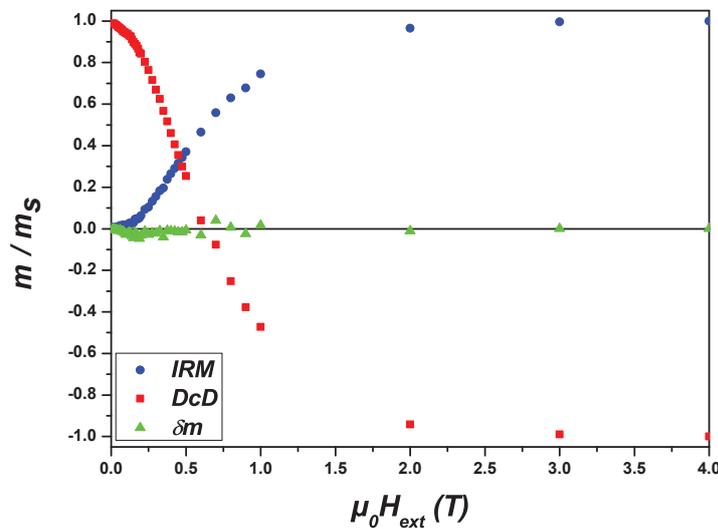


FIGURE 5.11 – IRM, DcD et δm pour le $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$

Caractérisation du renversement de l'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique

La figure 5.12 compare les courbes IRM des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ et de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$. Ces deux systèmes possèdent des courbes IRM très différentes, et notamment au niveau de la saturation. Un champ magnétique de seulement 1 T est suffisant pour saturer l'IRM $_{\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}}$. En revanche, il faut au minimum 3 T pour obtenir la saturation de l'IRM $_{\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}}$. En accord avec notre hypothèse de $\rho(M_s)$, les agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ ont donc un champ de renversement bien plus grand que celui des agrégats de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$. La courbe IRM $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ a été ajusté et les résultats sont présentés dans le tableau 5.2. Le modèle est en bon accord avec les données expérimentales. Nous avons pu en déduire que l'assemblée de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ présente une dispersion gaussienne de stœchiométrie de 4% centrée en 0,8. A l'aide de l'histogramme de M_s de cet échantillon (*cf* en insertion figure 5.12), nous avons pu déduire que l'aimantation à saturation moyenne de l'assemblée ($M_s(\text{moy})$) a comme valeur 289 kA/m ($\ll M_s(\text{Co})$). De plus, les $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ ont un K_1 environ 2 fois supérieur à celui des $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$, indiquant que par effet d'alliage l'anisotropie du Tb a été transmis au système. Par contre, en comparaison du massif, les $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ ont une anisotropie deux fois plus petite [4].

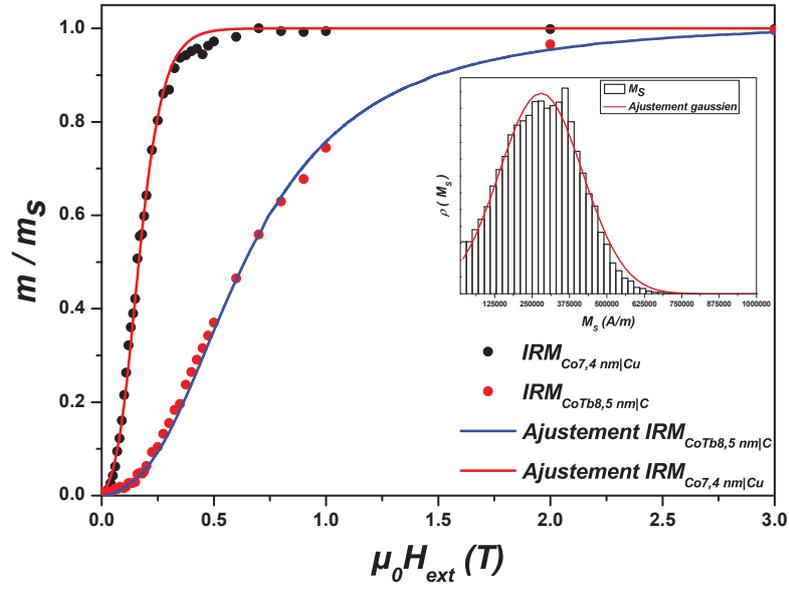


FIGURE 5.12 – Ajustement des courbes IRM à 2 K pour des agrégats de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$ et de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

	D_m (nm)	ω_D	K_1 (kJ/m ³)	ω_K	K_2/K_1	x_{Co}	$\omega_{x_{\text{Co}}}$
$\text{Co}_{7,4\text{nm}} \text{Cu}$	7,4	0,2	155	0.38	1,2	1	\emptyset
$\text{CoTb}_{8,5\text{nm}} \text{C}$	8,5	0,1	297	0.5	1,2	0,8	0,04

TABLE 5.2 – Paramètres d’ajustements des courbes IRM des agrégats de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$ et de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

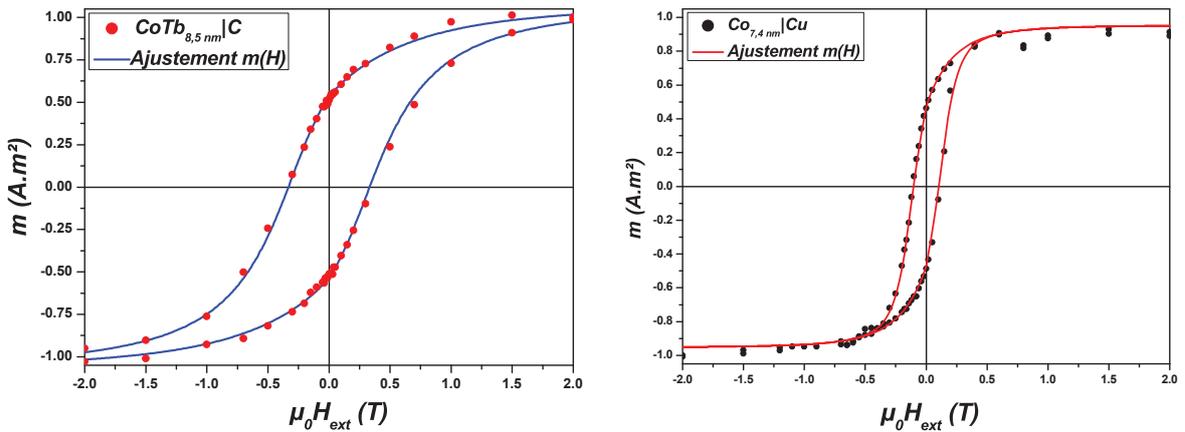


FIGURE 5.13 – Ajustement des courbes d’aimantation à 2 K pour agrégats de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$ et de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

Comparons maintenant les cycles d'aimantations des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ et de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$. A basse température, les $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ ont un champ coercitif presque trois fois supérieur à celui des $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$ ($H_c(\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}) = 0,34\text{ T}$, $H_c(\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}) = 0,12\text{ T}$). Cette forte différence de H_c peut être attribuée à la faible valeur de $M_s(\text{moy})$ des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$. En utilisant les valeurs du tableau 5.2, nous avons procédé à l'ajustement du cycle d'aimantation à 2 K des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ (figure 5.13).

Ces premiers résultats montrent qu'à l'échelle nanométrique les propriétés magnétiques des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ semblent suivent celles du massif. En effet, par rapport au Co, ces agrégats ont une constante d'anisotropie supérieure et une aimantation à saturation plus petite.

Caractérisation par renversement thermiquement assisté

La caractérisation des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ se poursuit par la détermination d'une propriété propre aux alliages ferrimagnétiques : la température de compensation (T_{comp}). Pour cela, nous avons enregistré le moment magnétique de l'échantillon en fonction de la température sous un champ magnétique de 5 et 4 T. A cette valeur de champ, nous pouvons considérer que l'échantillon est magnétiquement saturé. Le moment magnétique enregistré est équivalent au moment magnétique à saturation des agrégats (m_s). Sur figure 5.14 (gauche), nous avons simulé l'évolution de M_s en fonction de la température d'après l'équation 1.4 et en considérant que l'assemblée présente une distribution de stœchiométrie dont la valeur médiane est 0,8 et une dispersion gaussienne de 4%.

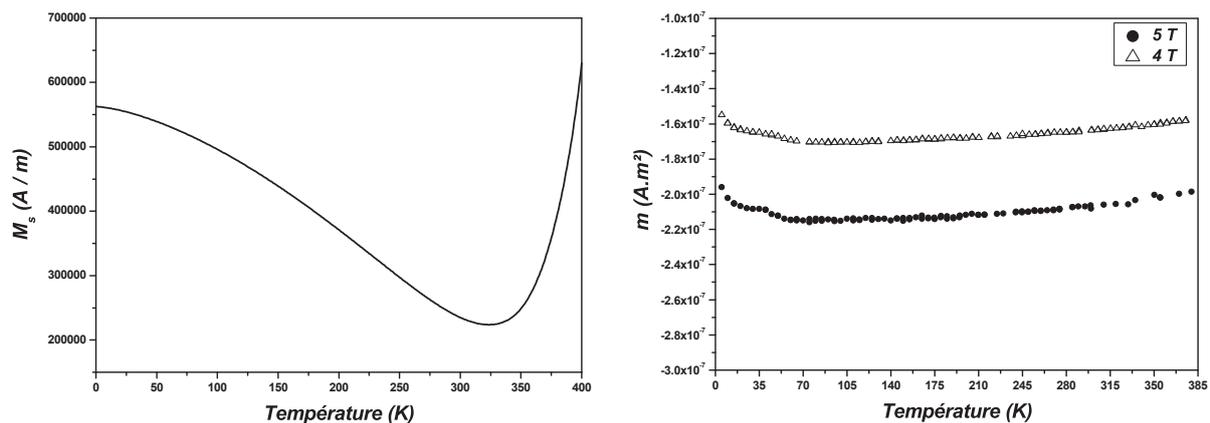


FIGURE 5.14 – Simulation de l'évolution de M_s en fonction de la température pour une assemblée d'agrégats de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ présentant une dispersion de 4% de stœchiométrie (gauche). Évolution du moment magnétiques des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ en fonction de la température pour des champs appliqués de 4 et 5 T (droite).

Lorsqu'une assemblée d'agrégats ferrimagnétiques présente une dispersion de stœchiométrie, il n'y a pas d'annulation de M_s . En effet, comme dans le massif, l'augmentation de la température entraîne la diminution de M_s puisque $M_s(\text{Tb})$ diminue avec la température. Ce qui abaisse l'aimantation totale de l'alliage. A 320 K, M_s passe par un minimum. Ceci correspond à l'annulation de l'aimantation des agrégats composés à 80% de Co et 20% de Tb (composition majoritaire dans l'assemblée). Cependant, il y a dans cette assemblée des agrégats de compositions différentes et qui possède une T_{comp} différentes. Pour ces agrégats, il n'y a donc pas d'annulation de M_s , expliquant ainsi pourquoi il n'y pas l'annulation totale de l'aimantation d'une assemblée d'agrégats ferrimagnétiques avec une dispersion de stœchiométrie. Après la température de compensation (T_{comp}), comme dans le massif, M_s augmente de nouveau puisque $M_s(\text{Co})$ n'est plus compensé par $M_s(\text{Tb})$.

En comparant cette courbe théorique avec des résultats expérimentaux obtenues pour les $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$, nous remarquons une nette différence de l'échelle de variation de la courbe simulée et des résultats expérimentaux. En effet, la courbe $m(T)$ des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ est relativement plate par rapport à la courbe théorique. Contrairement à ce qui était attendu, le moment magnétique des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ varie très peu en fonction de la température. Toutefois, nous remarquons une allure similaire du moment magnétique en fonction de la température. En effet, lorsque la température augmente, le moment magnétique des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ diminue, passe par un minimum puis augmente de nouveau. Le minimum des $m(T)$ de la figure 5.14 (droite) se situe autour de 70 K. Cette différence entre T_{comp} expérimentale et théorique est inexplicable étant donnée des mesures de la stœchiométrie ont montré que les agrégats avaient une composition de 80% de Co et 20% de Tb. Il ne devrait pas y avoir une telle différence de T_{comp} entre expérience et théorie. Le modèle utilisé ne semble pas adapté pour décrire le comportement de ces agrégats. Pour mieux comprendre ce qui se passe, nous nous sommes intéressés au couplage magnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé une mesure capable de sonder les moments magnétiques à l'échelle atomique afin de connaître l'orientation relative des deux sous-réseaux.

5.3 Caractérisation par XMCD des agrégats de CoTb triés en taille

La nature du couplage ainsi que les moments magnétiques des éléments de l'alliage ont été déterminés par mesure XMCD en collaboration avec P. Ohresser et E. Otero de la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin). Pour cette expérience, un échantillon d'agrégats de CoTb a été élaboré selon les mêmes conditions expérimentales que les $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$. Les mesures XMCD nécessitent moins de quantité de matière que la magnétométrie SQUID, ainsi cet échantillon est constitué de 5 couches d'agrégats déposées séquentiellement avec une matrice de C amorphe sur un substrat de Si, correspondant à une épaisseur équivalente d'agrégats déposée de 0,42 nm. L'acquisition des données est effectuée en enregistrant pour chaque polarisation et direction du champ magnétique 2 spectres (soit 8 spectres au total). Les mesures sont effectuées sous UHV (10^{-10} mbar) sous un champ magnétique de 1,5 T à 300 et 50 K. Pour le Co, les seuils $L_{2,3}$ ($E = 760 - 840$ eV) ont été sondés et pour le Tb, ce sont les seuils $M_{4,5}$ ($E = 1210 - 1290$ eV). La figure 5.15 présente les spectres XAS et XMCD obtenues pour les éléments sondés. Comme l'illustre cette figure, les spectres XMCD des deux éléments sont dans le même sens, signifiant que Co et Tb sont, à 300 K, couplés ferromagnétiquement. Ce résultat est totalement inattendu puisque cet alliage est bien connu pour son ferrimagnétisme. Ce résultat ne peut provenir d'une pollution ou d'une oxydation des agrégats étant donnée que les spectres XAS sont caractéristiques de ces éléments dans leur état métallique. En effet, dans le cas du Co, la signature d'oxydation se traduit par la présence de pics satellites aux seuils L_3 . Dans le cas du Tb, cette condition ne constitue pas une preuve d'oxydation. Comme le montre Goedkoop *et al.* [10], les niveaux d'énergie du Tb présentent une structure multiplets complexe déduite des règles de Hund (étant donnée le caractère localisé des électrons $4f$). Un nombre important de transition d'un état i à un état f sont permises, conduisant à ce spectre XAS composé d'un pic double aux seuils M_5 et de pics élargis à la base.

En utilisant les règles de sommes, nous avons déduit les moments magnétiques orbitaux et de spins pour ces éléments (voir tableau 5.3). Malgré l'existence d'un signal dichroïque, à 300 K, le moment magnétique du Tb est extrêmement petit et peut donc être considéré comme nul. Toutefois, m_{orb} et m_{spin} du Tb sont donnés dans le tableau 5.3 à titre indicatif. Quant au Co, les valeurs du tableau 5.3 sont relativement proches de celles obtenues par Khadra G. dans ses travaux de thèse pour des agrégats de Co pur de 2,9 et 3,4 nm recuits [11]. Dans sa thèse, Khadra G. relève une augmentation de m_{orb} et m_{spin} due à la démixtion du Co avec la matrice de C. Or ici, aucun traitement thermique n'a été effectué pour cet échantillon, ce qui pourrait indiquer qu'il n'y a pas (ou très peu) d'intrusion d'atomes de C de la matrice dans les agrégats de CoTb.

Le rapport $m_{orb}/m_{spin} = 0,20$ informe que Co et Tb sont bien couplés dans les nanoparticules puisqu'il a été observé que dans les alliages, la valeur du rapport m_{orb}/m_{spin} se situe entre 0,21 et 0,29 alors que pour du Co massif, ce rapport est de 0,13 [12]. Comme attendu dans les alliages TR-MT, l'hybridation $5d_{TR}-3d_{MT}$ conduit à augmenter l'énergie d'anisotropie du système expliquant ainsi la valeur plus élevée de $m_{orb}(\text{Co})$ dans les nanoparticules par rapport au massif ($m_{orb}(\text{nanoparticules}) = 0,18 \mu_B/\text{at}$ et $m_{orb}(\text{massif}) = 0,154 \mu_B/\text{at}$). Enfin, malgré cette augmentation de m_{orb} , le moment magnétique de spin du Co obtenu ici est plus petit par rapport au massif ($\mu_s(\text{massif}) = 1,6 \mu_B/\text{at}$ [13]).

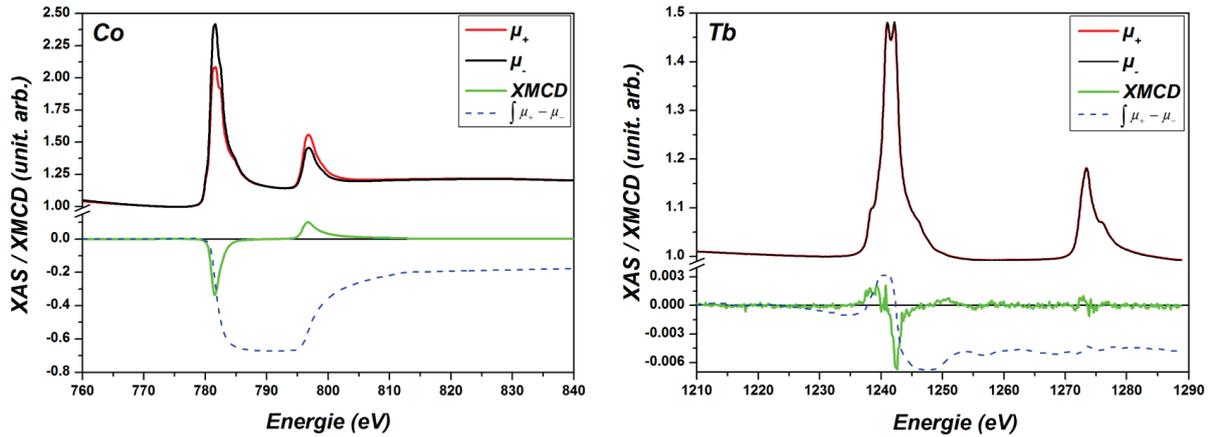


FIGURE 5.15 – Spectres XAS au seuil $L_{2,3}$ du Co et au seuil $M_{4,5}$ du Tb à 300 K sous un champ magnétique de 1,5 T. Le signal XMCD ainsi que son intégrale associée sont représentés, respectivement, en vert et en bleu.

Cette mesure à 300 K nous a permis d'observer un couplage ferromagnétique entre Tb et Co dans des nanoparticules de CoTb de diamètres inférieurs à 10 nm. Cependant, à cette température, le magnétisme du Tb a presque totalement disparu puisque sa température de Curie est de 232 K. Les spectres XAS de cet échantillon à 50 K sont mesurés aussi sous un champ magnétique de 1,5 T. Le même protocole expérimentale d'acquisition des spectres est utilisé et la figure 5.16 présente les résultats obtenus. A cette température, l'intensité du signal dichroïque augmente pour les deux éléments par rapport aux mesures à 300 K. Cependant, alors que cette augmentation est modérée pour le Co, le premier pic XMCD pour le Tb est presque 60% plus intense à 50 K. De plus, le couplage entre Co et Tb demeure parallèle. Comme précédemment, les règles de sommes nous ont permis de déterminer m_{orb} et m_{spin} à cette nouvelle température. Comme l'indique le tableau 5.3, à 50 K, le moment magnétique total du Co augmente légèrement (mais reste inférieur à celui du moment magnétique du massif) avec conservation du rapport m_{orb}/m_{spin} . Quant au Tb, à partir des règles de Hund, nous nous attendions à un moment magnétique total de $9,74 \mu_B/\text{at}$ avec un rapport $m_{orb}/m_{spin} = 3/6 = 1/2$. Nous obtenons pour ces nanoparticules une valeur de moment magnétique bien en dessous de la valeur théorique avec un rapport m_{orb}/m_{spin} valant 0,28.

	Température	m_{orb} (μ_B/at)	m_{spin} (μ_B/at)	m_{tot} (μ_B/at)	m_{orb}/m_{spin}
Co	300 K	0.17	0.87	1,04	0,20
	50 K	0.22	1.06	1,28	0,21
Tb	300 K	0.006	0.018	0,02	0,34
	50 K	0,16	0,58	0,74	0,28

TABLE 5.3 – Résumé valeurs XMCD

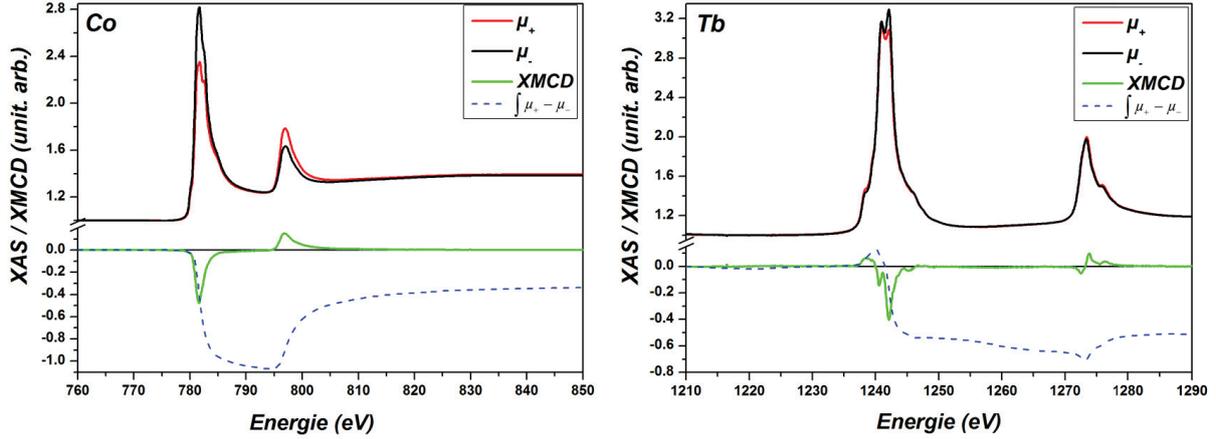


FIGURE 5.16 – Spectres XAS au seuil $L_{2,3}$ du Co et au seuil $M_{4,5}$ du Tb à 50 K sous un champ magnétique de 1,5 T. Le signal XMCD ainsi que son intégrale associée sont représentés, respectivement, en vert et en bleu.

L'étude XMCD des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ a montré que pour les atomes de Co, l'hybridation $5d_{\text{TR}} - 3d_{\text{MT}}$ semble être la cause de la valeur élevée de m_{orb} , cependant le moment magnétique total des atomes de Co dans les nanoparticule est inférieur à celui du massif. Dans le cas du Tb, il existe un écart important avec la littérature. En effet, les valeurs de m_{orb} et m_{spin} sont bien en deçà des valeurs attendues et le rapport de ces grandeurs n'est pas respecté. Cet écart peut provenir d'un champ magnétique appliqué insuffisant pour saturer complètement l'échantillon. En effet, figure 5.13 à 1,5 T l'aimantation à saturation n'est pas atteinte peut être à cause d'une probable structure en éventail des moments de Tb. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1.3.1, les fluctuations du champ cristallin de site à site sont responsables d'une distribution aléatoire de la direction locale d'anisotropie de la TR, ce qui se traduit par la non collinéarité des moments de TR [14].

Autre élément important, cette étude a montré que pour des agrégats de diamètre inférieur à 10 nm, l'alliage CoTb est ferromagnétique. A notre connaissance, ceci est la première observation d'un tel couplage entre TR(lourde) et MT. Dans la littérature, des études sur des films de Fe/Gd ont montré qu'il était possible d'observer ce couplage ferromagnétique soit sur un temps très bref [15] ou par l'ajout d'une couche de Cr entre Fe et Gd [16]. Malgré l'absence de température compensation, du au couplage parallèle entre les sous-réseaux, l'étude de cet alliage n'est pas pour autant sans intérêt. Comprendre comment les effets de tailles finies influencent les caractéristiques intrinsèques de cet alliage (tel que la nature du couplage magnétique, distance inter-atomique etc.) est primordiale d'un point de vue théorique.

5.4 Retour à la caractérisation des courbes de magnéto-métrie SQUID

Grâce aux mesures XMCD, l'absence de T_{comp} sur les courbes 5.14 peut maintenant être expliquée. Les sous-réseaux de Tb et de Co étant alignés parallèlement, ils ne peuvent se compenser. Quoiqu'il en soit, ce couplage parallèle implique que le modèle d'ajustement considérant une distribution de stœchiométrie dans l'assemblée n'est plus nécessaire ici. Comme les particules de CoTb sont ferromagnétiques, une variation de composition aura peu d'impact sur M_s . La détermination des propriétés magnétiques des agrégats de CoTb est donc réalisée à l'aide des modèles présentés au chapitre 3. Pour cela, $M_s(\text{CoTb})$ est déduit des moments atomiques obtenus grâce aux règles de sommes à 50 K et du paramètre de maille du réseau *cfc*, et vaut 490 kA/m. Commençons par l'ajustement de la courbe IRM des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$. Connaissant la distribution

de diamètre, nous pouvons déduire de l'ajustement que la distribution d'anisotropie de ces agrégats est caractérisée par une constante d'anisotropie effective moyenne de 249 kJ/m^3 et d'une dispersion relative de 61% (avec un rapport $K_1/K_2 = 1,2$) (voir figure 5.17). En accord avec les résultats XMCD, les agrégats de CoTb ont une constante d'anisotropie effective inférieure au massif ($K_{eff}(massif) = 630 \text{ kJ/m}^3$ [4]). En effet, comme le montre les mesures XMCD, le moment orbital des atomes de Tb est faible. Or, la forte anisotropie de cet alliage provient, justement, de l'important moment orbital des atomes de Tb. Néanmoins, les $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ possèdent une constante d'anisotropie effective 2 fois supérieure par rapport aux agrégats de Co ($K_1(\text{Co}) = 115 \text{ kJ/m}^3$ [17]). Les résultats de l'ajustement des courbes IRM permettent avec le même jeu de paramètre, d'ajuster le cycle d'hystérésis à 2 K des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ avec un bon accord entre théorie et expérience (voir figure 5.18).

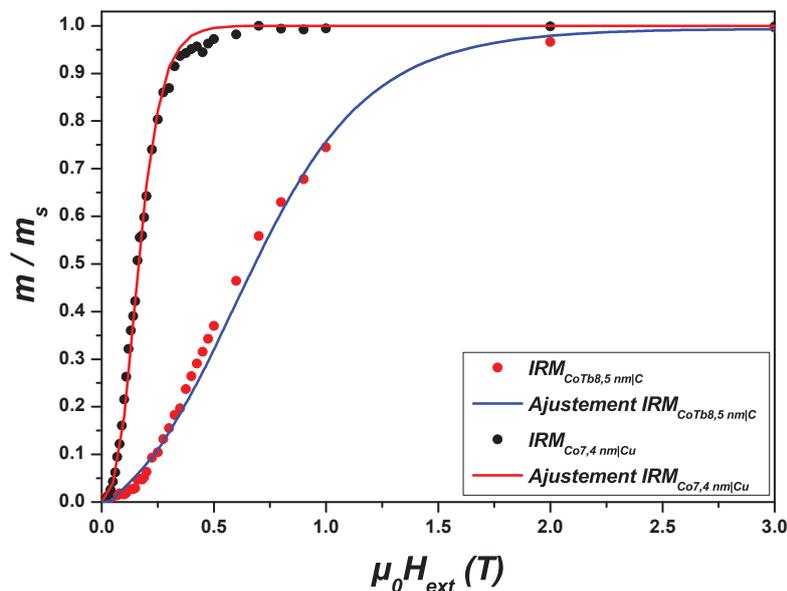


FIGURE 5.17 – Ajustement des courbes IRM à 2 K pour agrégats de $\text{Co}_{7,4 \text{ nm}}|\text{Cu}$ et de $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$.

Nous avons ensuite étudié la courbe ZFC-FC des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ sous un champ magnétique de 50 mT (voir figure 5.19). La courbe obtenue est caractéristique d'une assemblée d'agrégats magnétiques diluée puisqu'elle présente bien un maximum de température. Comme indiqué au chapitre 3 partie 3, T_{max} marque la séparation du régime bloqué au régime superparamagnétique. Nous notons que, malgré une constante d'anisotropie K_1 à 2 K deux fois supérieure, les $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ ont un T_{max} légèrement supérieur à celui des $\text{Co}_{7,4 \text{ nm}}|\text{Cu}$. En reprenant le même jeu de paramètres utilisé pour l'ajustement des courbes IRM et $m(H)$ à 2 K, cette courbe ZFC-FC a été simulée [18]. Comme illustre cette figure, l'ajustement ne reproduit pas les données expérimentales des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ alors que pour les $\text{Co}_{7,4 \text{ nm}}|\text{Cu}$ le même jeu de paramètres (voir tableau 5.2) permet d'ajuster à la fois les courbes d'IRM, $m(H)$ et ZFC-FC. Avec le jeu de paramètres utilisé, le modèle prédit un passage du régime bloqué au régime superparamagnétique autour de l'ambient pour les $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$. Or ici, ces agrégats ont un T_{max} de 85,4 K.

Pour expliquer cette écart, il faut savoir que le modèle d'ajustement utilisé considère que $K_1(\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C})$ est une constante. Or, il est connu que les alliages TR-MT ont une constante d'anisotropie dépendante de la température [19]. Ainsi, en modélisant cette dépendante par une fonction linéaire décroissante, nous voyons sur la figure 5.20 que la courbe ZFC-FC des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ peut être correctement reproduit. Pour réaliser cet ajustement, nous avons utilisé une droite linéaire dont le coefficient directeur vaut $-8 \text{ kJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ et l'ordonnée à l'origine est fixée à 300 kJ.m^{-3} . Selon

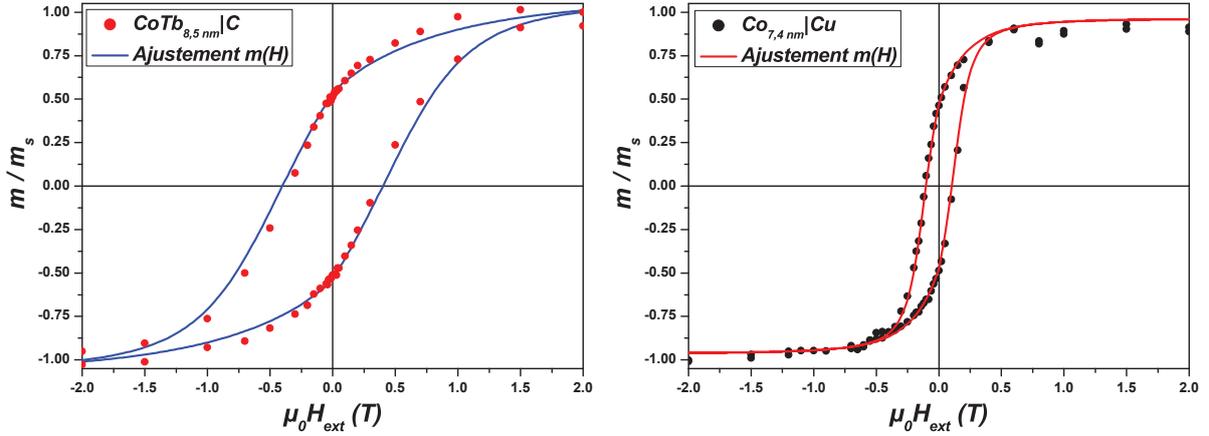


FIGURE 5.18 – Ajustement des courbes d’aimantation à 2 K pour agrégats de $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$ et de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

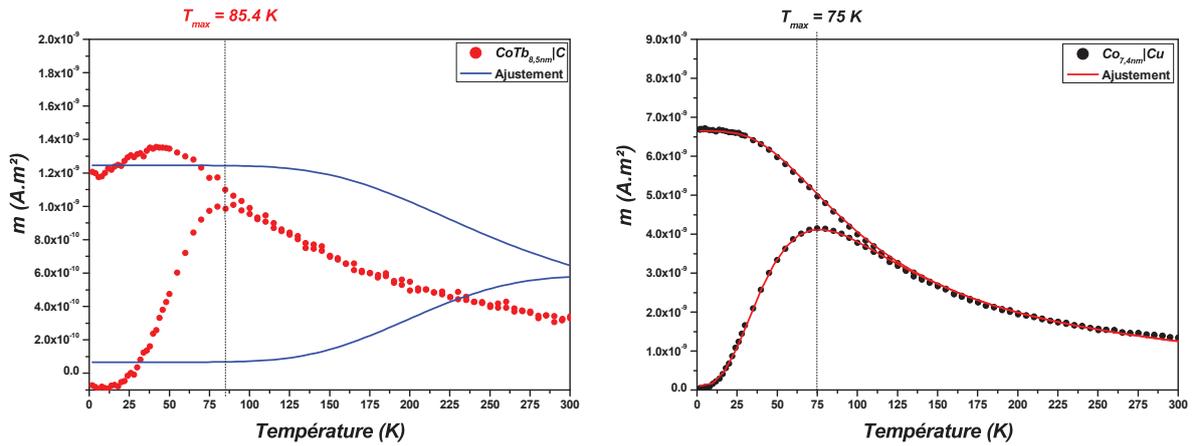


FIGURE 5.19 – Courbes (ZFC/FC) des agrégats de $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ et $\text{Co}_{7,4\text{nm}}|\text{Cu}$ pour un champ magnétique de 50 mT. Les courbes d’ajustements sont représentés en ligne continue.

ces paramètres, à 2 K la constante d’anisotropie a pour valeur 284 kJ.m^{-3} . Cette valeur est en accord avec celle déduite de l’ajustement des courbes IRM et $m(H)$ ($K_1 = 249 \text{ kJ.m}^{-3}$). De plus, à seulement 37,5 K, $K_1(\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C})$ est nulle, ce qui explique la petite valeur de T_{max} . La constante d’anisotropie chute rapidement avec la température, si bien que sur la courbe ZFC-FC ces agrégats semblent avoir une constante d’anisotropie petite.

Cependant, malgré cette cohérence entre les différents ajustements, il faut rester prudent sur la véracité des résultats. En effet, la modélisation de la courbes ZFC-FC des agrégats de CoTb nécessite un nombre important de paramètres ajustables. En particulière, pour modéliser la dépendance thermique de la constante d’anisotropie, c’est arbitrairement que nous avons choisi une dépendance linéaire décroissante. Il est possible que celle-ci ait une autre forme. Pour conclure sur ces ajustements, retenons qu’il est préférable de caractériser les propriétés magnétiques des agrégats de CoTb à température constante, pour s’affranchir de la dépendance thermique de la constante d’anisotropie.

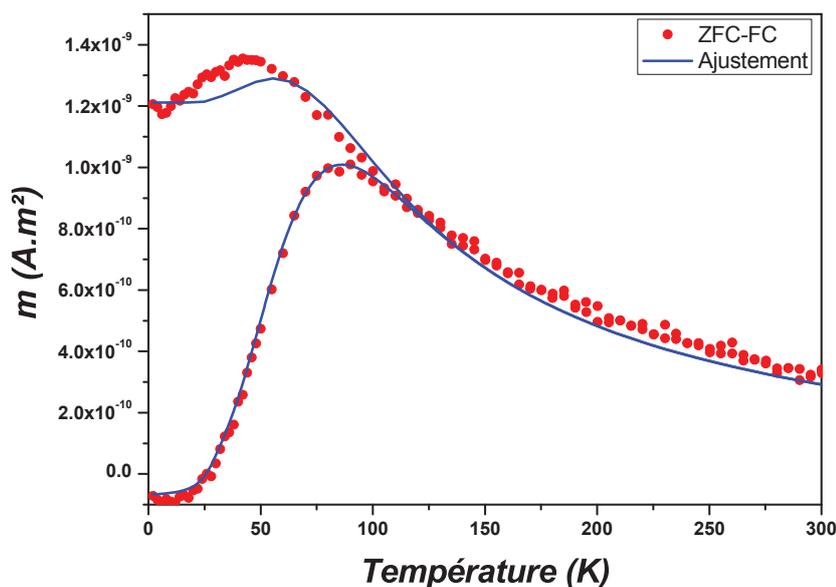


FIGURE 5.20 – Courbes ZFC-FC des agrégats de $\text{CoTb}_{8.5 \text{ nm}}|\text{C}$ pour un champ magnétique de 50 mT avec courbe d’ajustement représenté en ligne continue.

5.5 Paramètres influençant les propriétés magnétiques des agrégats de CoTb

Dans cette partie, nous allons maintenant voir quelles sont les paramètres ayant un impact sur les propriétés magnétiques de ces agrégats ferromagnétiques.

Variation de diamètre

Commençons tout d’abord par étudier l’influence de la taille des agrégats sur les propriétés magnétiques. Comme l’analyse MET l’a illustré (*cf.* partie 5.1.1), les agrégats sont sélectionnés en taille en modifiant la tension appliquée au borne du quadripole durant le vol des agrégats. Une série d’échantillons de $\text{Co}_{80}\text{Tb}_{20}$ dilués dans une matrice de C a été élaborées (les caractéristiques sont présentées dans le tableau 5.1). La figure 5.21 présente l’influence du diamètre des agrégats de CoTb sur les courbes ZFC-FC. Pour faciliter la comparaison, ces courbes sont normalisées par rapport à leurs T_{max} respectifs.

Comme attendus, lorsque le diamètre diminue, T_{max} diminue aussi. Nous pouvons noter la ressemblance des courbes ZFC-FC des $\text{CoTb}_{6,7 \text{ nm}}|\text{C}$ et des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ (séparation entre FC et ZFC proche de T_{max} et diminution de la FC à basse température). Nous en concluons que les $\text{CoTb}_{6,7 \text{ nm}}|\text{C}$ doivent avoir des propriétés magnétiques assez proches des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$. En revanche, pour les $\text{CoTb}_{4,6 \text{ nm}}|\text{C}$, les courbes sont très différentes des deux autres échantillons. La séparation entre FC et ZFC est autour de 275 K et il n’y a plus de diminution de la FC à basse température. Connaissant la distribution de taille de ces assemblées (dédit des observation MET), l’ajustement des courbes IRM et $m(H)$ à 2 K nous a permis de déterminer leurs propriétés magnétiques (figure 5.22 et tableau 5.4).

Ces ajustements montrent que lorsque le diamètre des agrégats diminuent, K_1 diminue aussi mais la dispersion relative ω_K ne change pas. Cette diminution de K_1 en fonction du diamètre est illustrée aussi par la diminution de H_c sur les $m(H)$ à 2 K.

Il est intéressant de remarquer que si nous ne considérons que la morphologie des nanoparticules (sans prendre en compte les éléments composants l’alliage), la constante d’anisotropie des $\text{CoTb}_{8,5 \text{ nm}}|\text{C}$ et des $\text{CoTb}_{6,7 \text{ nm}}|\text{C}$ s’explique en majeure partie par une anisotropie de forme. En

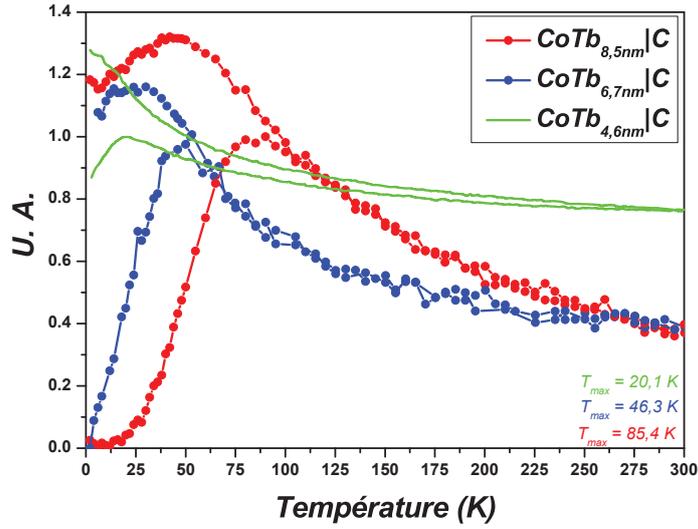


FIGURE 5.21 – Courbes ZFC-FC des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$, $\text{CoTb}_{6,7\text{nm}}|\text{C}$ et $\text{CoTb}_{4,6\text{nm}}|\text{C}$ sous un champ magnétique de 50 mT.

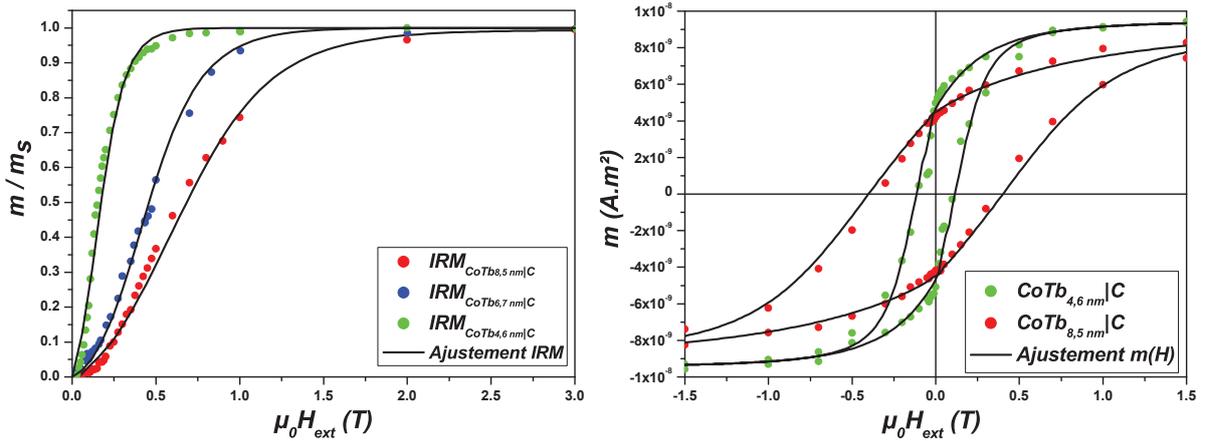


FIGURE 5.22 – Courbes IRM (gauche) et $m(H)$ à 2 K (droite) des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$, $\text{CoTb}_{6,7\text{nm}}|\text{C}$ et $\text{CoTb}_{4,6\text{nm}}|\text{C}$. En trait noir les ajustements correspondant.

	D_m (nm)	ω_D	K_1 (kJ/m ³)	ω_K
$\text{CoTb}_{8,5\text{nm}} \text{C}$	8,5	0,10	249	0,61
$\text{CoTb}_{6,7\text{nm}} \text{C}$	6,7	0,08	180	0,50
$\text{CoTb}_{4,6\text{nm}} \text{C}$	4,6	0,11	162	0,55

TABLE 5.4 – Paramètres d'ajustements des courbes IRM et $m(H)$ à 2 K des agrégats $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$, $\text{CoTb}_{6,7\text{nm}}|\text{C}$ et $\text{CoTb}_{4,6\text{nm}}|\text{C}$.

effet, l'énergie démagnétisante est déterminée par la forme d'une particule et des calculs ont montré que l'anisotropie magnétique d'une ellipse quelconque peut être estimée en fonction de

ses trois axes préférentielles [20]. Considérons une ellipse dont les trois demi axes vérifient la relation suivante : $c \geq b \geq a \geq 0$ (voir figure 5.23).

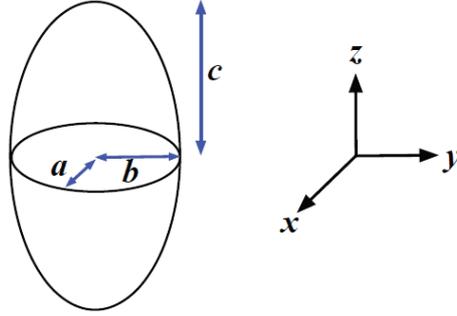


FIGURE 5.23 – Représentation schématique d'une ellipse.

En partant de l'équation 3.4 et en exprimant \vec{M} en coordonnées sphériques, la densité du champ démagnétisant d'une particule ellipsoïde s'écrit :

$$E = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_{zz} - N_{xx}) \cos^2 \theta + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_{yy} - N_{xx}) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \quad (5.5)$$

$$E = K_1 \cos^2 \theta + K_2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \quad (5.6)$$

avec N_{ii} sont les termes diagonales du tenseur démagnétisant \mathcal{N} .

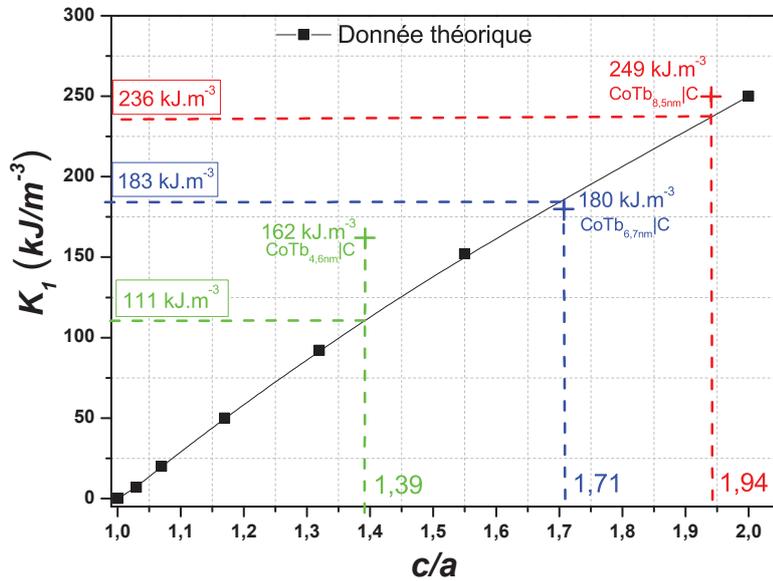


FIGURE 5.24 – Evolution de l'anisotropie de forme en fonction du rapport d'aspect c/a .

A partir des valeurs tabulées des facteurs démagnétisants (N_{xx} , N_{yy} et N_{zz}) [20], nous avons calculé les valeurs de K_1 en fonction du rapport d'aspect c/a pour une ellipsoïde de révolution ($b = a$) (voir figure 5.24). Dans le tableau 5.5, nous avons reporté les valeurs du rapport d'aspect moyen c/a mesuré pour les trois échantillons. En utilisant la courbe figure 5.24, nous avons comparé les valeurs de K_1 déduites de l'ajustement des courbes de magnéto-métrie SQUID par

	c/a (MET)	$K_1(forme)$ (kJ/m ³)	$K_1(ajustement)$ (kJ/m ³)
CoTb _{8,5 nm} C	1.94	236	249
CoTb _{6,7 nm} C	1.71	183	180
CoTb _{4,6 nm} C	1.39	111	162

TABLE 5.5 – Comparaison des valeurs de K_1 déduites de l’ajustement des courbes magnétiques et de la forme des particules.

rapport à celles déduites d’une anisotropie magnétique provenant uniquement de la forme de la particule. Les valeurs des constantes d’anisotropies des CoTb_{8,5 nm}|C et des CoTb_{6,7 nm}|C s’explique principalement par une contribution de la forme de la particule. Pour les CoTb_{4,6 nm}|C, la forme de la particule ne suffit pas pour retrouver la valeur de K_1 , il faut dans ce cas prendre en compte le terme d’anisotropie de surface. Des résultats similaires ont été obtenu sur des agrégats de Co dans une matrice Cu par Oyarzun *et al* [21].

Evolution temporelle du moment magnétique des échantillons

Une fois synthétisés, les échantillons devaient être stockés dans un environnement limitant l’oxydation. Nous avons donc commencé par conserver les échantillons dans un dessiccateur sous un vide statique de l’ordre de 10^{-2} mbar. Dans ces conditions, après seulement 6 semaines, il n’était plus possible de détecter de signal magnétique de l’échantillon par magnétométrie SQUID, les agrégats de CoTb étant manifestement oxydés. Pour augmenter la durée de vie des échantillons, nous les avons ensuite stockés dans une enceinte sous un vide dynamique de l’ordre de 10^{-8} mbar. Cependant, malgré un stockage sous UHV, l’évolution temporelle des agrégats restait inchangée. De ce résultat, nous formulons deux hypothèses capables d’expliquer la cinétique de ces agrégats :

- *Hypothèse n° 1* : Le Tb possède une grande affinité électronique avec l’oxygène, si il y a la moindre présence d’oxygène dans l’environnement local de l’échantillon cela suffit à oxyder les atomes de Tb et ceux de Co.
- *Hypothèse n° 2* : La perte du signal magnétique n’est pas liée aux conditions de stockage mais provient de la matrice protectrice. Même si les tresses de carbone sont déposées sous UHV, comme celles-ci sont stockées à l’air libre, il est possible que des atomes d’oxygène s’adsorbent à la surface et soient libérés lors de la sublimation du C. La durée de vie de 6 semaines des échantillons correspond alors au temps de diffusion de l’oxygène à travers la matrice.
- *Hypothèse n° 3* : C’est un effet de la matrice de C sur les agrégats.

Pour tester l’*hypothèse n° 1*, les échantillons ont été conservés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d’argon. Dans ce circuit fermé, l’oxygène et les molécules d’eau sont éliminés à l’aide d’un tamis moléculaire et l’installation fonctionne en surpression. Malgré cet environnement protecteur, aucun changement de durée de vie n’a été observé pour les échantillons ; après 6 semaines le signal magnétique était perdu. Ceci nous a amené à déduire que les tresses de C utilisées pour protéger les agrégats étaient peut-être la source de leur oxydation.

De nouveaux échantillons de CoTb ont donc été préparés afin de déterminer quelle serait la matrice idéale pour ce système. Celle-ci doit être non magnétique, non réactive au système, et limiter l’oxydation ainsi que la coalescence lors des recuits. Dans ce qui suit, nous allons comparer les propriétés magnétiques qu’ont les agrégats de CoTb en fonction de la matrice dans laquelle ils ont été dilués.

Agrégats de CoTb dans différentes matrices

Pour cette étude, les échantillons préparés sont composés d'agrégats de CoTb triés en taille, avec une tension de déviation de 1200 V, et dilués dans une matrice évaporée par un canon à électron. Avec cette méthode de dépôt, la surface de la matrice peut être préalablement nettoyée de toute pollution avant d'être déposée sur l'échantillon. De plus, celle-ci est stockée sous un vide de l'ordre de 10^{-9} mbar. Des tests ont été réalisés pour deux matrices : cuivre et germanium. La figure 5.25 compare en fonction de la matrice utilisée les courbes ZFC-FC des agrégats de CoTb. Dans le Cu et le Ge, les courbes ZFC-FC obtenues sont très différentes de celles du C, mais le plus surprenant est la ressemblance entre les ZFC-FC dans les matrices de Cu et de Ge.

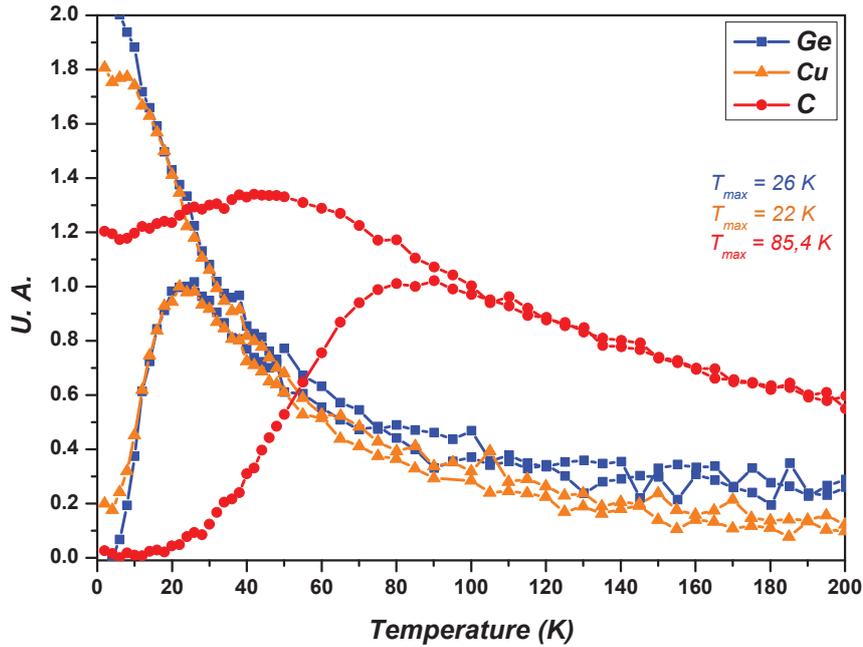


FIGURE 5.25 – Courbes ZFC-FC des CoTb_{1200V} en fonction de la matrice sous un champ magnétique de 50 mT.

En revanche, concernant les autres mesures de magnétométrie SQUID, les agrégats montrent des comportements distincts selon la matrice. La figure 5.26 compare, en fonction des matrices, les courbes IRM et $m(H)$ à 2 K. Tout d'abord, concernant les courbes IRM, nous remarquons que quelle que soit la matrice, les agrégats de CoTb possèdent des champs de renversement élevés. Lorsque les agrégats sont dilués dans du C ou du Ge, il faut appliquer 3 T pour saturer l'IRM et dans le Cu 4 T est nécessaire. Cependant, c'est à bas champ que l'influence de la matrice sur le comportement magnétique des agrégats est le plus remarquable. Le champ magnétique minimum qu'il faut appliquer pour qu'apparaissent les premiers renversements d'aimantation au sein de l'assemblée dépend de la matrice. Dans le C, il faut appliquer au moins 0,1 T pour que débutent le renversement des macrospins, alors que dans le Cu il faut 0,02 T et dans le Ge les renversements débutent dès l'application d'un champ magnétique. Enfin, dans la matrice de Cu, pour $0 \leq H_{ext} \leq 0,225$ T il y a une contribution magnétique douce au signal de l'IRM comme l'illustre l'agrandissement de la figure 5.26. Comme l'illustre la figure 5.26 (b), le champ coercitif à 2 K des agrégats est plus grand lorsqu'ils sont dilués dans la matrice de C. Nous constatons aussi qu'à bas champ, le cycle d'aimantation dans le Cu est légèrement pincé. Il faut savoir que le Cu est susceptible de former un alliage antiferromagnétique avec le Tb [22]. Le Ge aussi ne peut pas non plus être utilisé comme matrice pour cet alliage. En effet, la figure 5.27 représente les spectres XAS obtenus pour des $\text{CoTb}_{1200V}|\text{Ge}$. Les seuils $M_{4,5}$ Ge sont proches de ceux du Tb, compliquant ainsi la bonne détection du celui-ci. Nous remarquons aussi la signature d'oxydation du Co sur les spectres XAS (figure 5.27). En MET, cette matrice évolue rapidement

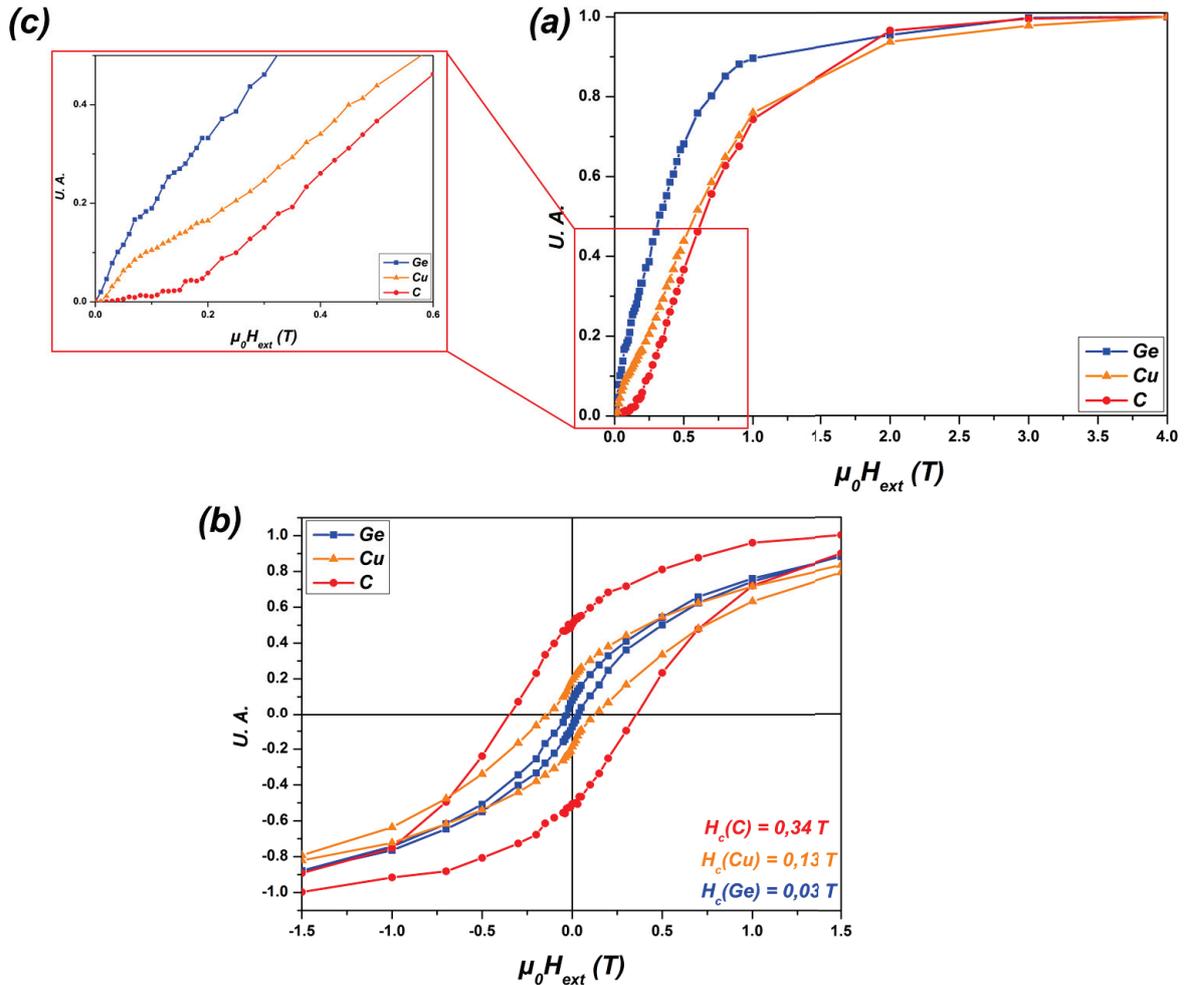


FIGURE 5.26 – Comparaison courbes IRM (a) et $m(H)$ à 2 K (b) des $CoTb_{1200V}$ en fonction de la matrice. Encadré rouge est un agrandissement à bas champ des courbes IRM (c).

sous le faisceau d'électrons, il est difficile d'obtenir des images de qualité pour le traitement numérique.

Nous pouvons conclure en disant qu'il n'est pas judicieux d'utiliser comme matrice du Cu ou du Ge pour étudier les propriétés magnétiques intrinsèques des agrégats de CoTb. Dans le cas du Cu, la matrice interagit avec les atomes du système, altérant ainsi leurs caractéristiques magnétiques. La matrice de Ge, quant à elle, complique les traitements des données expérimentales (seuil d'absorption X proche du Tb, interaction avec faisceau électron MET). Donc, malgré la faible durée de vie des échantillons dans le C, celle-ci reste un meilleur choix de matrice pour étudier les propriétés magnétiques intrinsèques des agrégats de CoTb.

Effet original d'un recuit thermique dans la matrice de C

Après la perte complète du signal magnétique des échantillons dans la matrice de C, nous avons observé qu'il était possible de le régénérer par un traitement thermique. Ce recuit est effectué en augmentant progressivement la température de l'échantillon à une vitesse de 100 °C/heure, puis durant 2 h une température de 500 °C est maintenue, la température est enfin diminuée jusqu'à atteindre la température ambiante à une vitesse de 100 °C/heure. Comme l'illustre la figure 5.28, le signal régénéré est quasi-identique au signal initial, la seule différence est au niveau de la fin de la FC. Avant recuit, la FC diminue alors qu'après recuit elle reste constante.

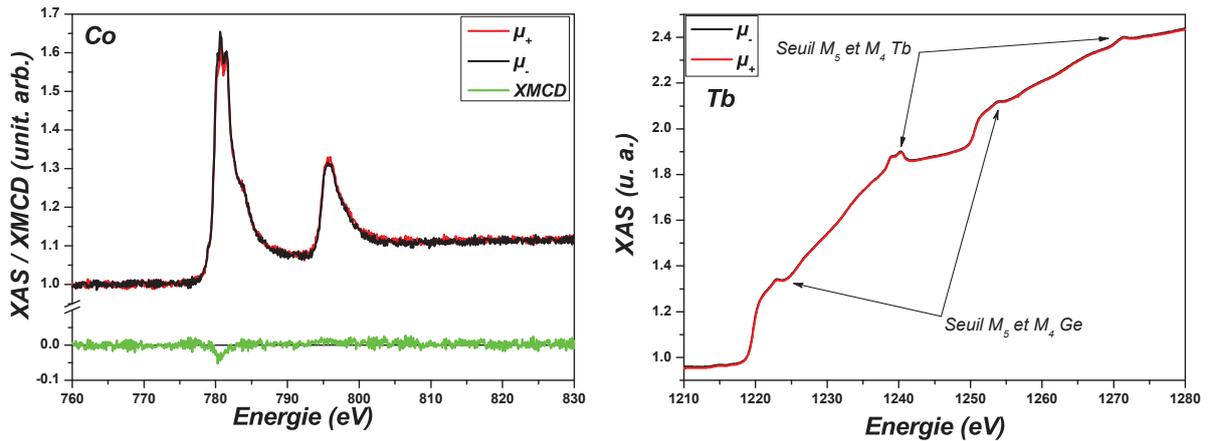


FIGURE 5.27 – Spectres XAS des $\text{CoTb}_{1200\text{V}}|\text{Ge}$ au seuil $L_{2,3}$ du Co et au seuil $M_{4,5}$ du Tb à 300 K sous un champ magnétique de 1,5 T. Le signal XMCD est représenté en vert.

Ce phénomène particulier n'est montré que sur les $\text{CoTb}_{6,7\text{nm}}|\text{C}$, mais il a bien été observé sur tous les échantillons d'agrégats de CoTb dilués dans une matrice de C.

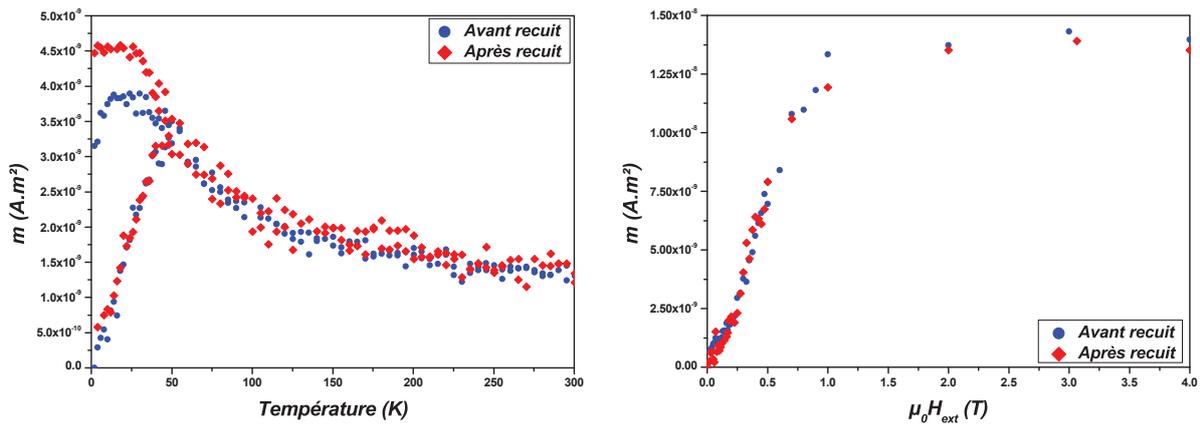


FIGURE 5.28 – Courbes ZFC-FC et IRM à 2 K des $\text{CoTb}_{6,7\text{nm}}|\text{C}$ avant et après recuit thermique.

Les nanoparticules élaborées par *MS-LECBD* sont dans un état structural métastable. Le recuit thermique permet à la nanoparticule d'atteindre une morphologie, une structure et un ordre chimique stable minimisant les énergies de surface. Comme il n'y a pas de changement du moment magnétique avant et après recuit, nous pouvons en conclure que les nanoparticules de CoTb se déposent sur l'échantillon à l'équilibre thermodynamique, la phase obtenue lors de la synthèse est alors la phase stable des agrégats. Cette conclusion explique ainsi les valeurs de m_{orb} et de m_{spin} entre les atomes de Co des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ et nanoparticules de Co recuit de G. Khadra. Il n'y a pas d'intrusion de la matrice de C dans les agrégats CoTb, donc le recuit n'entraîne pas d'augmentation de leurs moments magnétiques. Cependant, ceci est la première observation que le signal magnétique d'un échantillon peut être régénéré en le chauffant. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous nous sommes d'abord interrogé sur l'effet du recuit sur la structure et la morphologie des agrégats. Le cliché MET de la figure 5.29 des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ recuit montre que la répartition des particules est toujours aléatoire. Elles ont une morphologie moins ramifiée après recuit, ce sont des ellipses plus régulières. D'après l'ajustement de l'histogramme de taille des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ recuit (voir le tableau 5.6), nous constatons que le recuit n'a pas changé la

distribution de taille des agrégats, indiquant qu'il n'y a pas de coalescence lors du recuit. La baisse du rapport d'aspect c/a indique qu'elle devient plus sphériques qu'avant. Au vue de ces résultats, nous pouvons conclure en disant que le recuit a eu un effet essentiellement sur la morphologie des agrégats et que la matrice de C a bien limité la coalescence des particules entre elles.

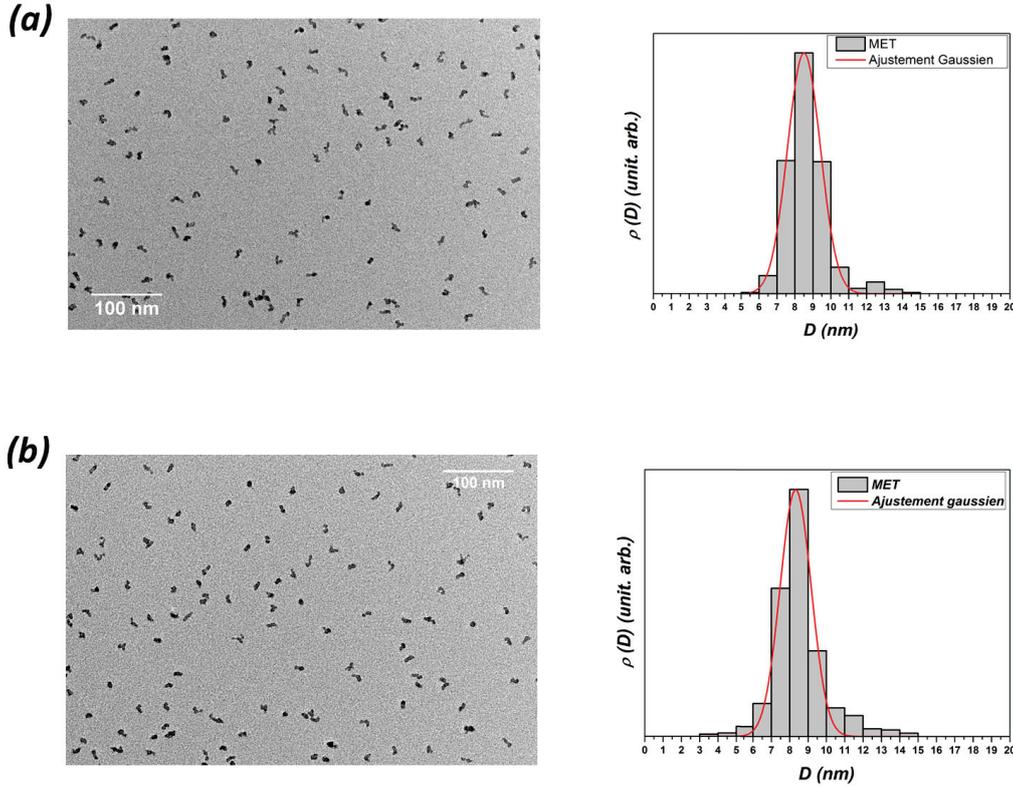


FIGURE 5.29 – Clichés MET des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$ (a) avant recuit et (b) après recuit avec leur histogramme de taille associé.

	diamètre MET (nm)	ω_D	c/a
Avant recuit	8.50 ± 0.02	0.10 ± 0.02	1.94
Après recuit	8.32 ± 0.04	0.10 ± 0.04	1.86

TABLE 5.6 – Distribution de taille avant et après recuit des $\text{CoTb}_{8,5\text{nm}}|\text{C}$.

La structure cristallographique des agrégats est étudiée par l'analyse des clichées METHR (présentés à la figure 5.30). Les observations METHR obtenues dans la partie 5.1.1 sont semblables après recuit. Les agrégats sont toujours composés de plans cristallins ordonnés. L'analyse par transformée de Fourier nous permet de déduire la structure cristallographique à partir de l'indexation des pics de diffraction. Après recuit, les agrégats sont cristallisés selon un réseau cfc et observés dans la direction $[1-10]$. A partir des distances inter-réticulaires, le paramètre de maille est estimé à $4,32 \text{ \AA}$ ($d_{002} = 2,135 \text{ \AA}$ et $d_{111} = 2,52 \text{ \AA}$). Le traitement thermique entraîne donc une légère augmentation du paramètre de maille. Pour rappel, le paramètre de maille avant recuit était de : $a_{\text{avant recuit}} = 4,24 \text{ \AA}$.

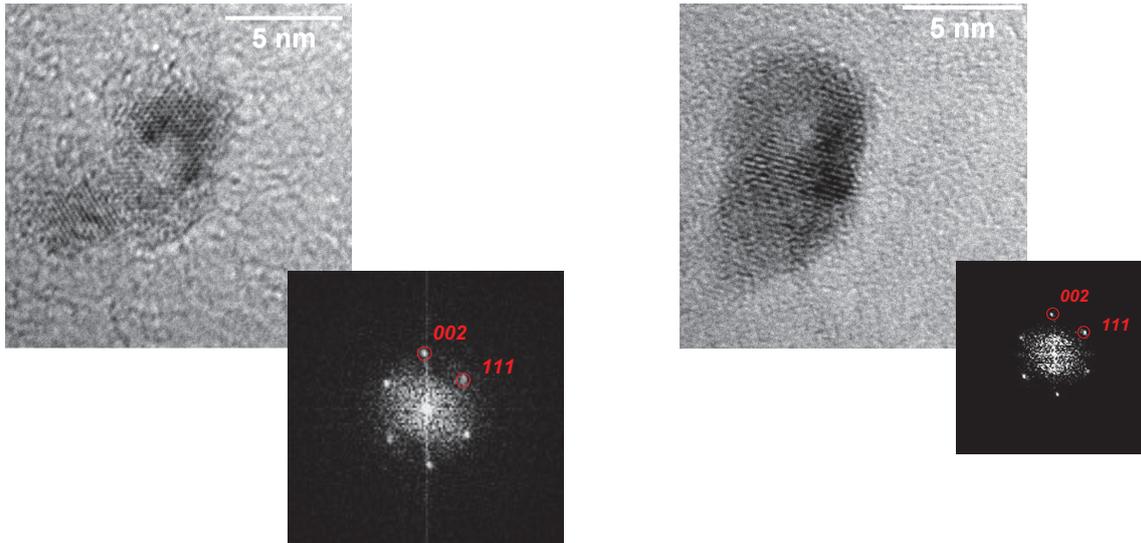


FIGURE 5.30 – Clichés METHR des $\text{CoTb}_{8,5\text{ nm}}|\text{C}$ après recuit avec transformée de fourrier associé.

Les agrégats conservent donc leur structure *cfc* après recuit, identiques aux incertitudes près. En accord avec le lien fort entre les propriétés magnétiques et la structure cristallographique, la structure ne change pas après traitement thermique, le moment magnétique de l'échantillon reste donc le même.

Il est difficile d'affirmer que cette perte de signal magnétique provient de l'oxydation des agrégats puisqu'il n'a jamais été montré qu'un recuit peut désoxyder un échantillon. Pour avoir une idée plus précise de l'état d'oxydation de nos échantillons, nous avons mesuré le signal XMCD des $\text{CoTb}_{4,6\text{ nm}}|\text{C}$ deux ans après leur synthèse (donc sans signal magnétique détectable). Deux semaines avant leur caractérisation, les agrégats ont été recuits et la figure 5.31 présente les résultats obtenus. Comme l'illustre cette figure, il n'y a pas de présence d'oxydation sur les spectres XAS du Co et du Tb. Pour cet échantillon vieux de 2 ans, le Co est métallique comme le montre son signal dichroïque. En revanche pour le Tb, il n'y a plus de signal dichroïque. Comme la mesure est effectuée à 300 K, nous pouvons légitimement penser qu'à cette température le Tb n'est plus magnétique. Une mesure à basse température aurait pu faire apparaître le magnétisme du Tb. Il nous est impossible de conclure quant au couplage entre Tb et Co dans les $\text{CoTb}_{4,6\text{ nm}}|\text{C}$ à 300 K. De plus, nous n'avons pas pu effectuer les règles de sommes pour cet échantillon. En effet, les spectres enregistrés en mode TEY étant difficilement exploitables, nous avons choisi de présenter les spectres obtenues en mode FY. Or, nous pouvons voir qu'il y a de l'auto-absorption sur ces spectres XAS puisque le ratio des pics μ_-/μ_+ des seuils L_2 et L_3 est différent selon le mode de mesure. Ce qu'il faut retenir de cette figure est qu'un échantillon sans signal magnétique en magnétométrie SQUID présente, après un recuit, un moment magnétique et que les éléments sondés ne présentent pas de signe d'oxydation. Ce phénomène de perte/régénération du signal magnétique d'un échantillon est donc attribué à la matrice de C. Nous pensons que la perte du signal est attribuée à la diffusion de la matrice de C dans la particule entraînant la formation de couches magnétiques mortes. Après un recuit, la régénération du signal magnétique est due à la démixtion des atomes C des agrégats comme cela a déjà été observé dans des nanoparticules de Co diluées dans une matrice de C [23]. Cependant, cette démixtion n'est pas définitive. Lors du vieillissement de l'échantillon, il y aura de nouveau diffusion des atomes de C dans la particule, conduisant de nouveau à une perte du signal magnétique.

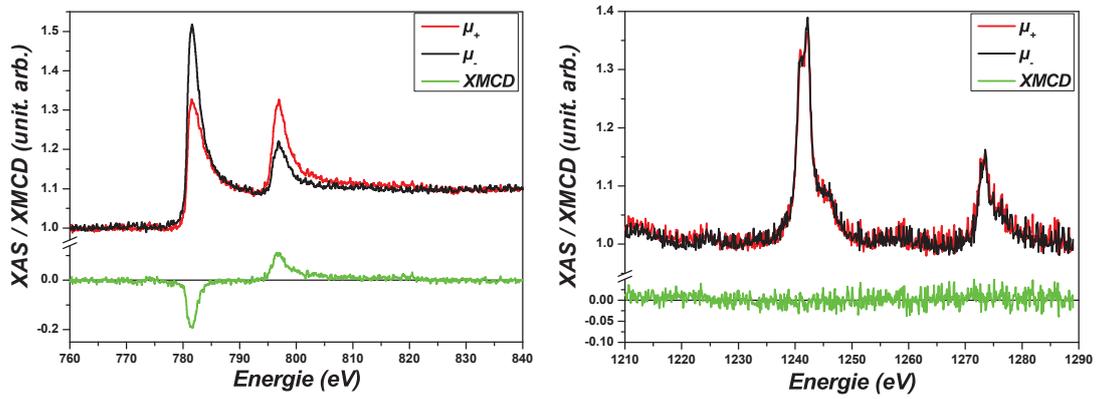


FIGURE 5.31 – Spectres XAS des $\text{CoTb}_{4,6nm}|\text{C}$ au seuil $L_{2,3}$ du Co et au seuil $M_{4,5}$ du Tb à 300 K sous un champ magnétique de 1,5 T. Le signal XMCD est représenté en vert.

Bibliographie

- [1] Fathi Aqra and Ahmed Ayyad. Surface tension of pure liquid lanthanide and early actinide metals. *Physics and Chemistry of Liquids*, 50(3) :336–345, may 2012.
- [2] N. D. Greene and F. G. Hodge. Oxidation Characteristics of the Lanthanide Metals. *CORROSION*, 22(7) :206–213, jul 1966.
- [3] Clement Albin, Alexandre Tamion, and Florent Tournus. Tete de sublimation, et procede de mise en oeuvre (Brevet), 2014.
- [4] Matthias Gottwald. *Nouveaux systemes modeles a aimantation perpendiculaire pour l'etude des effets de transfert de spin*. PhD thesis, Nancy Universite, 2011.
- [5] C. T. Lie, P. C. Kuo, and C. L. Shen. Method for hybrid recording with single layer CoTbAg medium. *Journal of Applied Physics*, 94(4) :2538–2541, aug 2003.
- [6] J.J. Hauser. Spin-glass transition in disordered terbium. *Solid State Communications*, 55(2) :163–166, jul 1985.
- [7] M Jamet. *Caracterisations structurale et magnetique d'agregats de cobalt, fer et mixtes cobalt-argent noyes en matrice de niobium : etude des proprietes magnetiques d'un agregat unique par magnetometrie à micro SQUID*. PhD thesis, 2001.
- [8] Juliette Tuaille. *Synthese et proprietes de nanostructures magnetiques obtenues par depot d'agregat de Co et Ni*. PhD thesis, Universite Claude Bernard Lyon 1, 1995.
- [9] Marc Respaud. *Proprietes magnetiques de nanoparticules de cobalt stabilisees dans un polymere*. PhD thesis, 1997.
- [10] J. B. Goedkoop, B. T. Thole, G. van der Laan, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and J. C. Fuggle. Calculations of magnetic x-ray dichroism in the 3 d absorption spectra of rare-earth compounds. *Physical Review B*, 37(4) :2086–2093, feb 1988.
- [11] Ghassan Khadra. *Magnetic and structural properties of size-selected FeCo nanoparticle assemblies*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.
- [12] V. López-Flores, N Bergeard, V. Halté, C Stamm, N Pontius, M Hehn, E Otero, E Beaurepaire, and C Boeglin. Role of critical spin fluctuations in ultrafast demagnetization of transition-metal rare-earth alloys. *Physical Review B*, 87(21) :214412, jun 2013.
- [13] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Physical Review Letters*, 75(1) :152–155, jul 1995.
- [14] B. Boucher. Bulk Magnetic properties of amorphous Tb₅₂Ag₄₈. Evidence of a strong local anisotropy. *Physica Status Solidi (a)*, 40(1) :197–203, mar 1977.

- [15] I. Radu, K. Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Dürr, T. A. Ostler, J. Barker, R. F. L. Evans, R. W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing, and A. V. Kimel. Transient ferromagnetic-like state mediating ultrafast reversal of antiferromagnetically coupled spins. *Nature*, 472(7342) :205–208, apr 2011.
- [16] Biplab Sanyal, Carolin Antoniak, Till Burkert, Bernhard Krumme, Anne Warland, Frank Stromberg, Christian Praetorius, Kai Fauth, Heiko Wende, and Olle Eriksson. Forcing ferromagnetic coupling between rare-earth-metal and 3d ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, 104(15) :1–4, 2010.
- [17] Arnaud Hillion, Alexandre Tamion, Florent Tournus, Clément Albin, and Véronique Dupuis. From vanishing interaction to superferromagnetic dimerization : Experimental determination of interaction lengths for embedded Co clusters. *Physical Review B*, 95(13) :134446, apr 2017.
- [18] F. Tournus and E. Bonet. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly, I : Theoretical model and analytical expressions for a single magnetic anisotropy energy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9) :1109–1117, 2011.
- [19] P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, and K. Witter. Magnetic and magneto optical properties of rare earth transition metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co. *Journal of Applied Physics*, 66(2) :756–767, jul 1989.
- [20] J. A. Osborn. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. *Physical Review*, 67(11-12) :351–357, jun 1945.
- [21] Simón Oyarzún, Alexandre Tamion, Florent Tournus, Véronique Dupuis, and Matthias Hillenkamp. Size effects in the magnetic anisotropy of embedded cobalt nanoparticles : from shape to surface. *Scientific Reports*, 5(1) :14749, dec 2015.
- [22] C Echevarria-Bonet, D P Rojas, J I Espeso, J Rodríguez Fernández, M de la Fuente Rodríguez, L Fernández Barquín, L Rodríguez Fernández, P Gorria, J A Blanco, M L Fdez-Gubieda, E Bauer, and F Damay. Magnetic phase diagram of superantiferromagnetic TbCu₂ nanoparticles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(49) :496002, dec 2015.
- [23] Alexandre Tamion, Matthias Hillenkamp, Arnaud Hillion, Florent Tournus, Juliette Tuaille-Combes, Olivier Boisron, Spiros Zafeiratos, and Véronique Dupuis. Demixing in cobalt clusters embedded in a carbon matrix evidenced by magnetic measurements. *Journal of Applied Physics*, 110(6) :063904, sep 2011.

Chapitre 6

Sur la transition AFM-FM dans les nanoparticules de FeRh

6.1 Motivation

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux que A. Hillion a mené durant sa thèse où il a pu observer une persistance d'un état FM dans des agrégats de 3 nm de FeRh équimolaires et ordonnés $B2$ à basse température. Alors qu'en dessous de 50°C un comportement antiferromagnétique est attendu, il a été montré, par mesure XMCD, que ces agrégats présentaient un ordre ferromagnétique jusqu'à 2 K (avec moment induit sur les atomes de Rh) [1]. Cette absence de transition magnétique est expliquée par une relaxation du réseau cristallin qui modifie localement le paramètre de maille. En effet, des calculs théoriques ont montré la dépendance de la transition AFM-FM par rapport aux échanges antiferromagnétiques entre atomes de Fe et ferromagnétiques entre les atomes Fe-Rh [2]. Or, l'interaction Fe-Fe est très sensible au paramètre de maille du réseau. La modification des distances inter-atomiques par rapport au massif dans les agrégats peut être à l'origine de la disparition du régime AFM à basse température. Le paramètre de maille n'est pas le seul facteur ayant un impact sur cette transition. D'une étude à une autre, la température de transition (notée dans la suite T_t) peut être différente puisque celle-ci peut être influencée de différentes façons. L'un de ces paramètres agissant sur T_t a déjà été cité dans le chapitre 1.3.2, il s'agit de la composition de l'alliage. Pour des films de 50 nm de FeRh de différentes concentrations et déposés à 400°C sur un substrat de MgO(100) puis recuit à 700°C pendant 4 h, Inoue *et al.* observent que seuls les échantillons avec une composition en Rh comprise entre 49 et 60 % présentent une transition AFM-FM [3]. Par rapport au massif, lorsque la teneur en Rh des films est inférieure à 51 %, T_t est plus élevée alors qu'au delà de cette valeur de composition T_t diminue. La plus haute T_t est observée pour une teneur de 53 % de Rh. De plus, cette transition peut aussi être ajustée par dopage. L'ajout de Pt [4] augmente la température de transition alors que l'ajout de Pd [5] ou de Ni [6] l'abaisse. Cao *et al.* ont montré que cette transition pouvait être déplacée vers les basses températures par une augmentation du champ magnétique appliqué [7].

En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille des agrégats sur cette transition. Nous savions que pour des diamètres de 3 nm, les agrégats sont ferromagnétiques jusqu'à 2 K. Dans cette étude, nous souhaitons déterminer avec précision le diamètre critique à partir duquel cette transition est de nouveau observée en utilisant la technique *MS-LECBD*. Avant d'étudier les agrégats triés en taille, nous avons démarré cette étude par la préparation et la caractérisation d'un film épais d'agrégats de FeRh et dont les résultats font l'objet de la partie suivante.

6.2 Un film épais d'agrégats de FeRh

Pour cette partie, nous avons élaboré un échantillon consistant à un dépôt d'épaisseur équivalente de 144 nm d'agrégats de FeRh non triés en taille et de diamètre compris entre 2 et 10 nm. Cette couche est protégée par sublimation de 35 nm de C amorphe. Nous mesurons ensuite, par magnétométrie SQUID, le moment magnétique de l'échantillon en fonction de la température et sous un champ magnétique appliqué de 5 T. Le protocole de mesure d'une $m(T)$ est le suivant : partant de T_{amb} un échantillon est amené à 390 K, il est dans un premier temps refroidi jusqu'à 2 K, pour ensuite être réchauffé jusqu'à 390 K. Cet aller/retour est effectué sous champ magnétique.

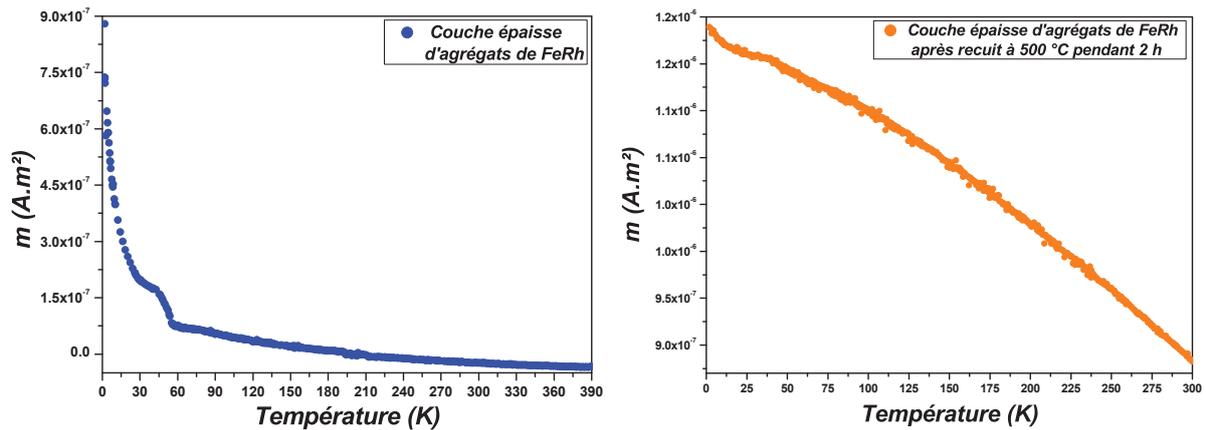


FIGURE 6.1 – Courbes $m(T)$ à 5 T d'une couche épaisse de 144 nm de FeRh avant recuit (gauche) et après recuit (droite).

La figure 6.1 (gauche) montre la $m(T)$ à 5 T de la couche épaisse directement après dépôt. Aucune transition AFM-FM n'est observée dans la gamme de température appliquée. Ce résultat était attendu puisque d'après les travaux de A. Hillion [8], les agrégats de FeRh sont synthétisés dans la phase désordonnée $A1$. Cette phase ferromagnétique *cf* obéit à une loi de Curie-Weiss et décroît en $1/T$ avec la température (comme c'est le cas ici). Entre 30 et 55 K nous pouvons remarquer une déviation par rapport à cette décroissance en $1/T$. Nous pensons que cela provient d'un signal paramagnétique d'oxygène résiduel présent dans la chambre de mesure du SQUID. Diverses études montrent qu'il est capital de recuire à haute température les échantillons afin d'obtenir une structure $B2$, chimiquement ordonnée nécessaire à la transition AFM-FM [9]. Nous avons donc procédé à un recuit de 2 h à 500 ° C sous un vide de l'ordre de 10^{-8} mbar. La $m(T)$ à 5 T de la figure 6.1 (droite) ne présente pas de transition magnétique entre 2 et 300 K. Cependant, le recuit intensifie le signal magnétique de 1,3 fois, signifiant que celui-ci a bien un impact sur les agrégats. De plus, la forme de la courbe est très différente de celle d'avant recuit et elle ne suit pas une décroissance en $1/T$. Cette température de recuit est visiblement insuffisante pour promouvoir l'ordre structural et chimique. Nous avons donc effectué un second recuit, mais cette fois, à 700 ° pendant 3 h. La figure 6.2 présente la $m(T)$ à 5 T obtenue.

Comme l'illustre cette courbe, l'échantillon présente maintenant une nette transition AFM-FM. Nous observons que lors de la descente en température, le moment magnétique atteint son maximum à 290 K et son minimum à 50 K. En considérant que T_t est la température pour laquelle la moitié du moment magnétique maximum est atteinte, celle-ci est estimée à 195 K et l'ouverture de cycle est d'environ 115 K. De plus, nous remarquons que pour $T < T_t$ la présence d'un signal de fond quasi-continu, ce qui suggère la persistance d'un état FM dans l'échantillon. En effet, bien que les agrégats soient très rapprochés, ce film n'est probablement pas continu, et est constitué d'une assemblée d'agrégats avec une distribution de taille très large. Pour avoir une idée de la taille de ses constituants, des images ont été prises par microscopie à force atomique en mode "tapping" (figure 6.3). La topographie de l'échantillon montre qu'effectivement ce film

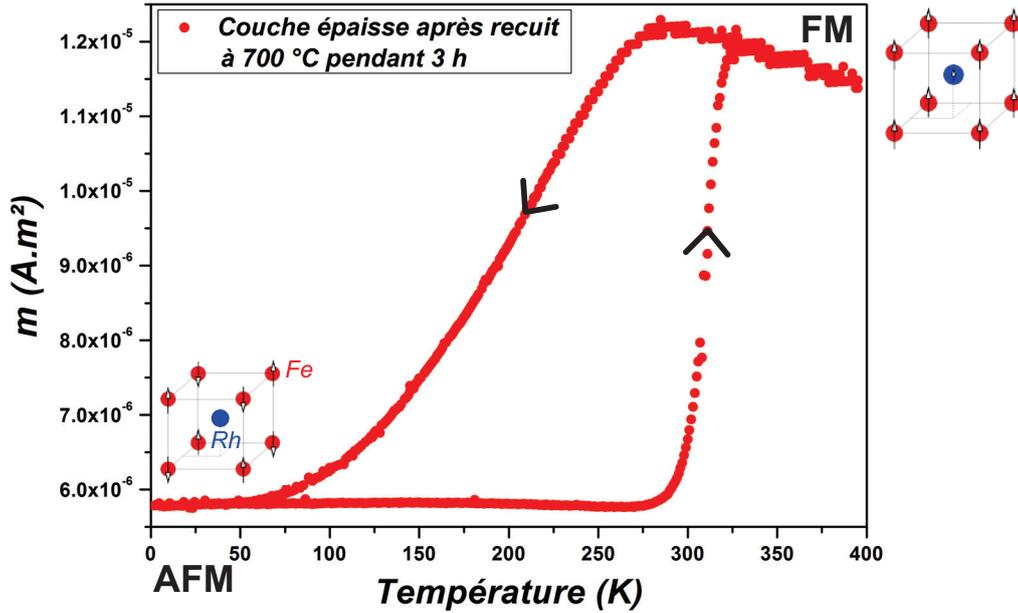


FIGURE 6.2 – Courbes $m(T)$ à 5 T d'une couche épaisse de FeRh après recuit à 700 °C pendant 3 h.

a une structure granulaire avec des particules de diamètres très variés. L'analyse de la surface montre que certaines particules sont très petites et ne possèdent donc pas de transition AFM-FM et doivent rester ferromagnétique à basse température. C'est probablement l'origine de ce signal FM de fond. La cristallinité de ce film a été évalué par diffractométrie de rayons X (DRX) à École Centrale de Lyon. Ce film présente une structure ordonnée B2 comme le montre la présence des pics de diffraction (001), (110), (111), (002) et (112) (voir figure 6.4(a)). Un ajustement du pic de Bragg (011) par l'équation de Scherrer indique que ce film est composé d'agrégats d'environ 28 nm, vérifiant ainsi les résultats obtenues par microscopie à force atomique.

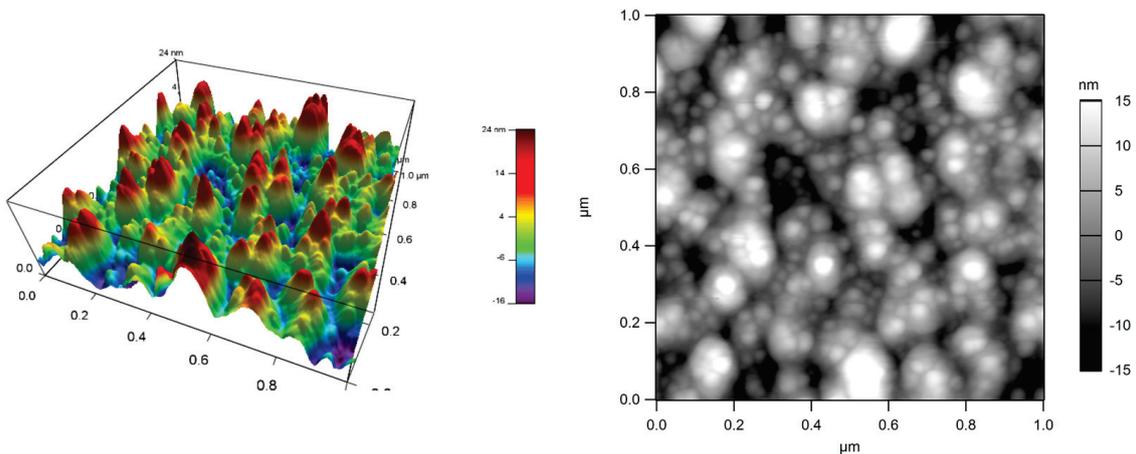


FIGURE 6.3 – Cliché de microscopie à force atomique de la couche d'agrégats de FeRh recuits.

Enfin, nous pouvons observer que le cycle de la figure 6.2 présente une forte asymétrie entre les branches de refroidissement et de chauffage. Ce décalage de la transition vers les basses températures résulte d'une stabilisation de la phase FM. Comme le montrent les mesures d'aimantations rémanentes de Maat *et al.* [10], la T_i de la phase FM à AFM dépend du champ appliqué alors que la T_i de la phase AFM à FM non. Lors du chauffage, le passage de l'état AFM à FM par

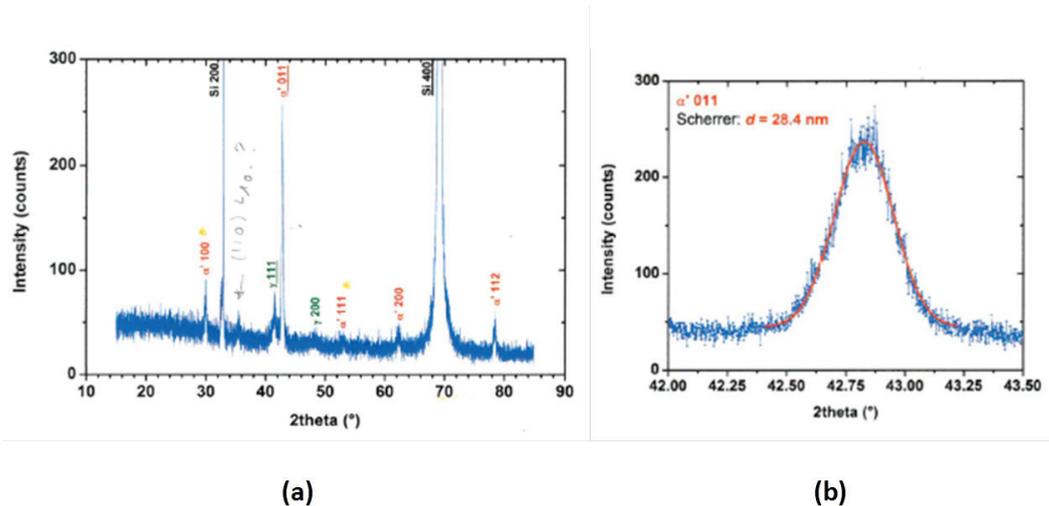


FIGURE 6.4 – Spectre DRX complet d’une couche de FeRh (144 nm) (a). Présence des pics caractéristiques du FeRh *cc* ordonnée B2. Pic de Bragg expérimental (011) avec ajustement selon le modèle de Scherrer (b).

nucléation de domaine FM dans l’échantillon est un processus irréversible. Pour le refroidissement, le champ magnétique renforce le couplage des domaines FM ce qui retarde la nucléation des domaines AFM. Cet effet se traduit par un élargissement de l’ouverture de la courbe de transition. Loving *et al.* suggèrent que si les phases AFM et FM sont dans des particules différentes, l’interaction entre celles-ci doit être plus faible avec pour conséquence une transition abrupte avec des branches symétriques [11]. L’élargissement de la branche de refroidissement observé conduit à penser que l’interaction entre les phases est importante et qu’elles sont donc en contact rapproché. Ils proposent que les particules soient composées d’une région extérieure FM relaxée et une région intérieure AFM compressée.

Maintenant que nous savons qu’un échantillon composé d’agrégats de diamètre supérieur à 20 nm présente une transition magnétique nette, nous allons chercher à préciser le diamètre limite pour lequel la transition n’existe plus. Pour cela, nous avons préparé des échantillons d’agrégats triés en taille.

6.3 Agrégats de FeRh triés en taille

L’influence de la taille sur la transition métamagnétique du FeRh a été étudiée en sélectionnant des agrégats selon différentes tensions de déviation. Nous savons que pour 3 nm, il n’y avait pas de transition AFM-FM jusqu’à 2 K. Deux échantillons composés d’agrégats de diamètre plus grand ont donc été élaborés. Ces échantillons consistent en des alternances de couches d’agrégats et de couches de matrice de C amorphe de 5 nm. Dans cette sous-partie, les propriétés magnétiques et structurales de ces deux échantillons seront comparées à celles obtenues pour les agrégats de FeRh de 3 nm [8]. La distribution de taille de ces agrégats de FeRh, obtenue par analyse de clichés MET, est présentée à la figure 6.5. Pour le premier échantillon étudié, les nanoparticules présentent un diamètre médian de 3,3 nm et une dispersion relative d’environ 10% (voir figure 6.5 (a) et (b)). Le deuxième échantillon est constitué d’agrégats de diamètre médian de 4,5 nm et de dispersion relative gaussienne de 15% (voir figure 6.5 (c) et (d)). Ces agrégats auront comme notation : $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$. Enfin, pour le troisième échantillon, le diamètre médian des agrégats est de 8,15 nm et la dispersion relative gaussienne est de 9 % (voir figure 6.5 (e) et (f)). Ces agrégats auront comme notation : $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$. Pour faciliter le traitement numérique des images MET, les agrégats ont été dilués, à 0,5 % sur une grille de Cu et recouverts d’une fine couche de C amorphe.

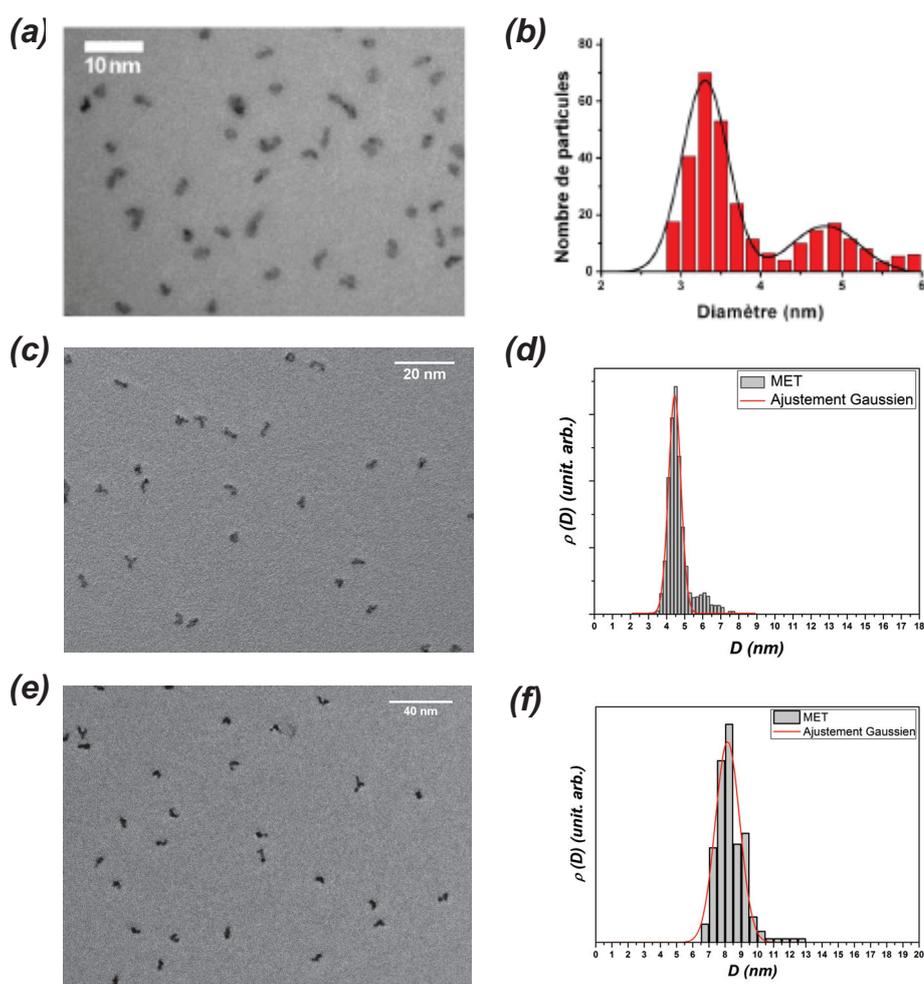


FIGURE 6.5 – Clichés MET et distribution de taille des agrégats de FeRh.

L'analyse de clichés METHR sur les agrégats de 3 nm montre qu'avant traitement, les nanoparticules ne cristallisent pas dans la structure cc prévu par le diagramme de phase du massif (voir figure 6.6). Celles-ci ont une structure cf (caractéristique d'une synthèse hors équilibre) avec un paramètre de maille d'environ 3,7 Å. Celui-ci est compris entre les paramètres de mailles du Rh massif ($a = 3,80$ Å[12]) et celui du Fe massif dans la structure cf ($a = 3,66$ Å[12]). Il est donc en accord avec une loi de Vegard. De plus, aucun contraste d'ordre chimique ni d'effets de ségrégation ne sont observés. La stœchiométrie des agrégats a été vérifiée par analyses EDX et un exemple de spectres enregistrés est présenté à la figure 6.7. Après avoir sondée plusieurs particules, on trouve une composition variant de 49 à 51%.

Les résultats du film épais de la partie précédente illustrent que la présence d'interactions entre particules ne semble pas influencer la transition AFM-FM. Ainsi, dans un souci d'obtenir rapidement des échantillons mesurables par magnétométrie SQUID, une concentration volumique d'agrégats par couche de 5 % a été choisie. Dans ces conditions, les interactions inter-particules ne peuvent être négligées comme l'illustre à titre d'exemple le δm des $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ de la figure 6.8. Nos modèles d'ajustement [13], [14], [15] ne peuvent plus être utilisés ici correctement puisqu'ils ne prennent pas en compte ces interactions. Ici nous nous sommes intéressés à montrer l'existence d'une transition magnétique pour ces deux tailles agrégats en mesurant leurs $m(T)$ à 5 T.

Le moment magnétique sous un champ magnétique de 5 T en fonction de la température pour ces deux tailles d'agrégats de FeRh est donné à la figure 6.10. Comme pour le film épais, directement

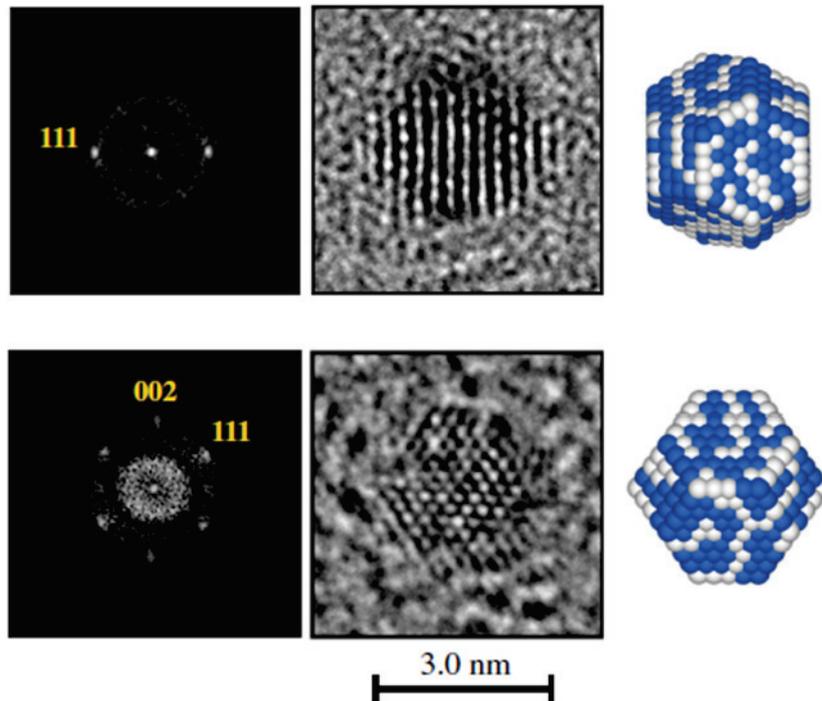


FIGURE 6.6 – Clichés METHR de deux particules de FeRh avant recuit et figures de diffractions correspondantes. Les particules sont cristallisées dans une structure *cfc* sans mise en ordre chimique comme l'illustre la représentation schématique du cristal correspondant à la figure de diffraction [1].

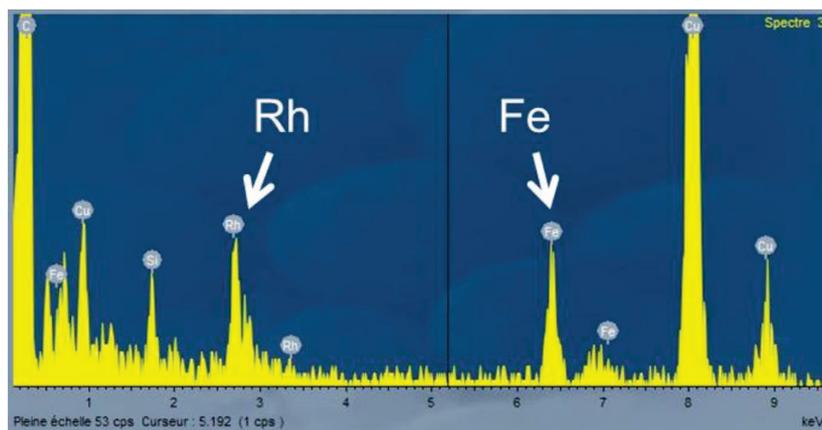


FIGURE 6.7 – Spectre EDX effectuée sur des particules de FeRh.

après le dépôt, la réponse magnétique des agrégats est caractéristique d'une décroissance en $1/T$, indiquant que les agrégats sont dans la phase ferromagnétique $A1$ (voir figure 6.10 (gauche)). De plus, nous observons toujours la présence du signal paramagnétique de l'oxygène à basse température. Ce signal est plus prononcé ici probablement dû à une mauvaise purge avant le début des mesures.

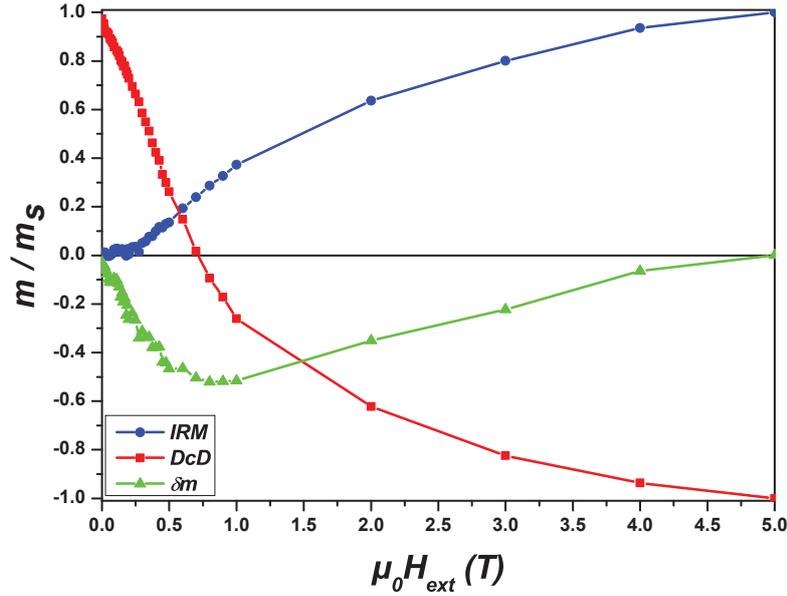


FIGURE 6.8 – IRM, DcD et δm pour des agrégats de FeRh dilués à 5 % dans une matrice de C.

Afin d'obtenir l'ordre chimique et structural $B2$, l'échantillon est recuit à 500 ° C pendant 2 h. Comme l'illustre la figure 6.9 (a), après recuit la sphéricité des particules de 3 nm est améliorée. L'histogramme de taille donne un diamètre médian de 3,5 nm et une dispersion relative d'environ 10%. La faible différence des diamètres médians ne paraît pas significative au vu de l'incertitude sur la méthode de mesure. Lors du recuit, il n'y a donc pas de coalescence ni de diffusion des agrégats. L'analyse de la structure par METHR montre que les particules présentent une structure cc avec alternance de plan de Fe et de Rh (voir figure 6.9 (c) et (d)). Le paramètre de maille moyen déduit des clichés est d'environ 3 Å, soit identique à celui du massif ordonné chimiquement dans la phase $B2$. Le recuit permet donc bien d'obtenir l'ordre chimique dans les nanoparticules. Nous notons aussi la nette présence de pics de surstructures sur les particules observées ((100) et (010) pour la particule de la figure 6.9 (c) et (001) pour la particule de la figure 6.9 (d)), confirmant ainsi le caractère équimolaire des particules.

Les figures 6.10 (droite) montrent qu'après recuit, il y a une augmentation du moment magnétique. Cependant, aucune transition magnétique n'est observée pour ces deux tailles. Une étude structurale complète des $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ et des $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ n'a pas pu être réalisée. Pour s'assurer que pour ces deux tailles l'ordre $B2$ est aussi atteint après le recuit, comparons leurs courbes magnétiques avec celles des agrégats de 3 nm. La figure 6.11 compare les courbes ZFC-FC de ces trois tailles d'agrégats de FeRh avant et après recuit. Pour les agrégats de 3 nm, le recuit n'entraîne pas de modification de T_{max} . A partir de l'ajustement de ces courbes, il est possible de montrer que le recuit n'entraîne ni coalescence, ni d'important changements de la constante d'anisotropie [8]. Pour des diamètres d'agrégats supérieurs, nous observons une augmentation de T_{max} de la ZFC. Cependant, alors que pour les $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ cette augmentation est légère, pour les $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$, T_{max} est presque 3 fois plus grand après recuit.

Pour comprendre cette différence, il faut se rappeler que les agrégats de FeRh de 3 nm ont une concentration volumique d'agrégats par couche de 1% alors que pour les $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ et de $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ cette concentration est de 5%. La distance entre agrégats par couche est faible, comme l'indique le δm de la figure 6.8. Lors du traitement thermique, l'augmentation de T_{max} provient probablement de la coalescence entre particules sans changement de la valeur de la constante d'anisotropie. Lorsque la concentration d'agrégats par couche est de 1%, les agrégats sont suffisamment dilués pour qu'il n'y ait pas de coalescence lors du recuit, d'où cette valeur

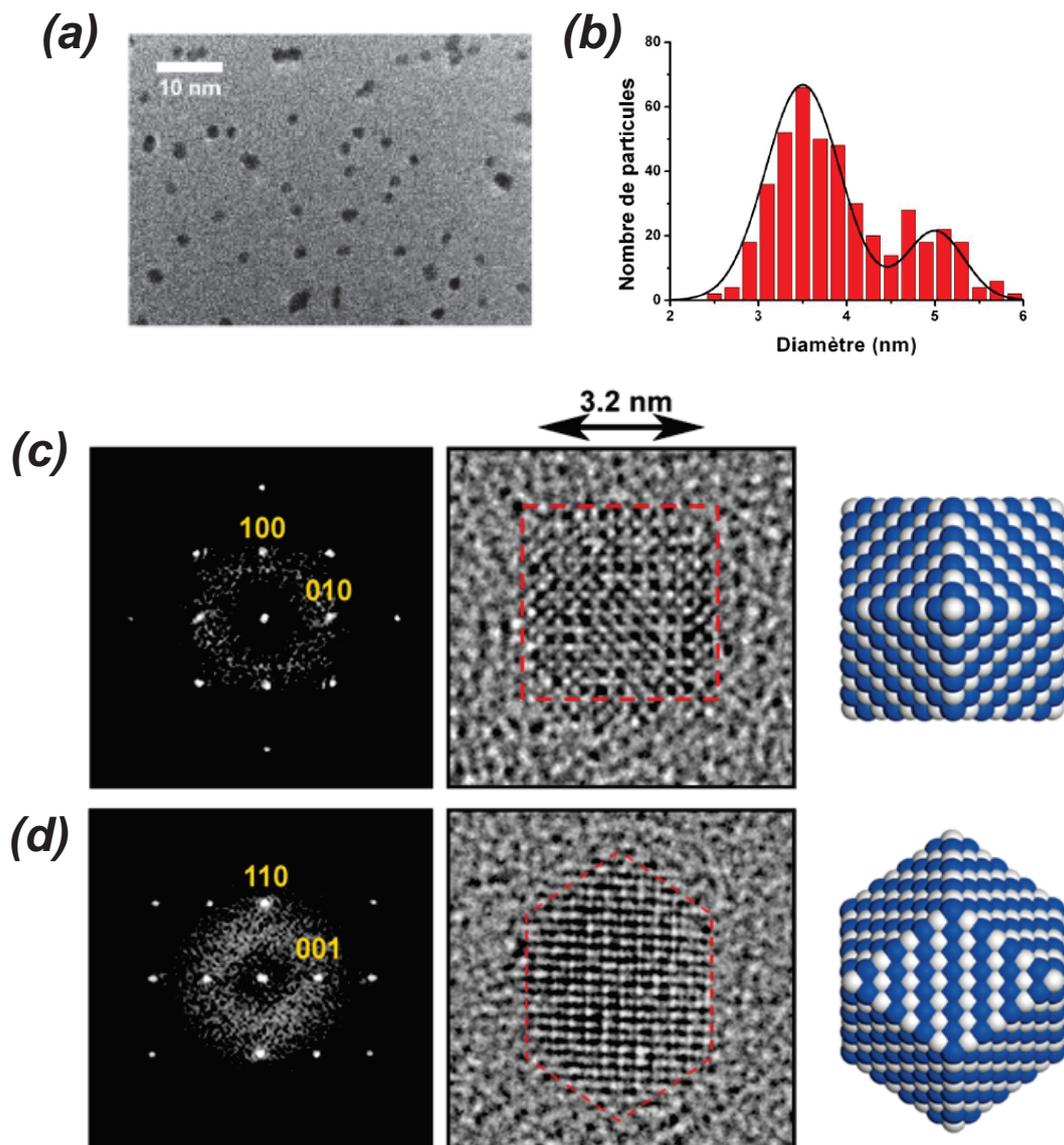


FIGURE 6.9 – Clichés MET et distribution de taille des agrégats de FeRh après un recuit à 500°C pendant 2 h (a et b). Clichés METHR de deux particules de FeRh vue selon la direction (001) (c) et (1-10) (d) avec figure de diffraction correspondante et représentation 3 D du dodécaèdre correspondant.

T_{max} constante. Considérons maintenant les cycles d'hystérésis à 2 et 100 K de ces agrégats (voir figure 6.12). Les cycles d'aimantation à 100 K ne présentent pas de champs coercitif ce qui est caractéristique d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques. Pour les agrégats de 3 nm, l'effet de la mise en ordre chimique se traduit par une augmentation du moment à saturation d'un facteur deux étant donnée que les phases A1 et B2 n'ont pas les mêmes valeurs de m_s ($m_s(A1) = 565 \text{ kA/m}$ et $m_s(B2) = 714 \text{ kA/m}$) (cf. figure 6.12(a)). A 2 K, le champ coercitif diminue dans la même proportion pour ce diamètre (cf. figure 6.12(b)). La constante d'anisotropie étant quasiment constante, une augmentation de m_s implique nécessairement une diminution de H_c ($H_c \propto K_{eff}/M_s$). Une évolution similaire des cycles d'aimantation est retrouvée pour les $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ et les $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ entre avant et après recuit. Les cycles des $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ montre que m_s augmente d'un facteur de 2,5 après recuit et H_c diminue d'un même facteur (cf.

figures 6.12(c) et (d)). Pour les $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$, m_s est multiplié par 4 après recuit tandis que H_c diminue d'un facteur 3 (*cf.* figures 6.12(e) et (f)). A la différence des agrégats de 3 nm, le recuit thermique n'entraîne pas seulement l'augmentation de m_s mais aussi du diamètre des agrégats. Ceci peut expliquer la différence de facteur entre les signaux avant et après recuit selon la taille des agrégats. L'analyse des $m(H)$ à 2 et 100 K indique qu'après recuit, il y a augmentation de m_s des $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ et des $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$. En comparaison avec les résultats obtenus sur les agrégats de 3 nm, nous savons qu'une telle augmentation après traitement thermique pour ce système provient de la transition structurale des agrégats de la phase *A1* vers la phase ordonnée *B2*. Nous pouvons donc conclure que les $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ et les $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ sont bien dans la phase *B2* après traitement thermique. En conclusion nous remarquons que, comme les agrégats de 3 nm, il y a une persistance de l'état ferromagnétique des agrégats de FeRh de diamètre de 4,5 et 8,15 nm jusqu'à 2 K. Cette persistance de l'ordre FM a été, par ailleurs, observé par M. Castiella sur des particules de FeRh de 8 nm élaborées par pulvérisation cathodique [16]. De plus, un lien fort entre la morphologie des agrégats et la stabilisation de la phase FM a pu être établi. En effet, pour une particule isolée, la morphologie qui minimise l'énergie de surface à l'équilibre thermodynamique est le polyèdre de Wulff [17]. Ce polyèdre est construit de sorte que :

$$\frac{\gamma_s^i}{h^i} = \text{constante} \quad (6.1)$$

où h^i correspond à la distance de chaque facette au centre de ce polyèdre et γ_s^i à son énergie de surface. A l'aide de calculs réalisés en DFT ("density functional theory"), il a été montré que pour les nanoparticules de FeRh, la configuration FM est la plus stable avec un rapport des énergies de surfaces de $\gamma_{100}/\gamma_{110} = 0,946$ [18]. Expérimentalement, ce rapport des énergies de surfaces a été évalué à 0,91 (par la mesure des distances des facettes (100) et (110) au centre du polyèdre). De plus, il a été montré que pour les surfaces (100) et (111) la terminaison Rh était plus favorable que la terminaison Fe, et ceci que l'alliage soit dans l'état AFM ou dans l'état FM. Nous n'avons pas pu vérifier si le rapport des énergies de surface $\gamma_{100}/\gamma_{110}$ de nos particules était en accord avec ces résultats. Cependant, cette ségrégation du Rh en plan surfacique n'a, pour l'instant, pas été observé dans nos agrégats.

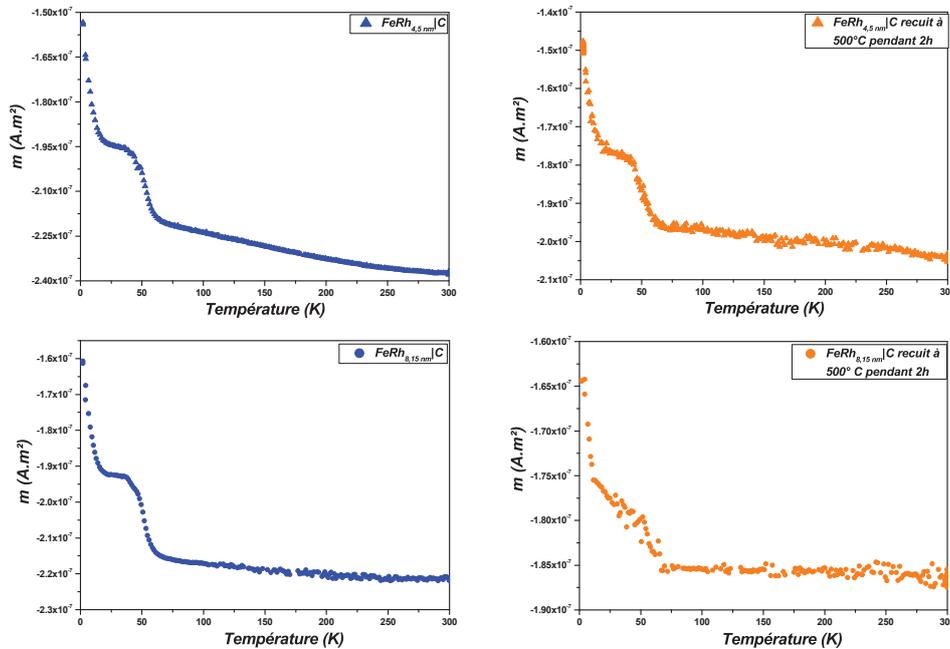


FIGURE 6.10 – Courbes $m(T)$ à 5 T des $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ et des $\text{FeRh}_{4,5\text{nm}}|\text{C}$ avant recuit (gauche) et après recuit à 500 °C (droite).

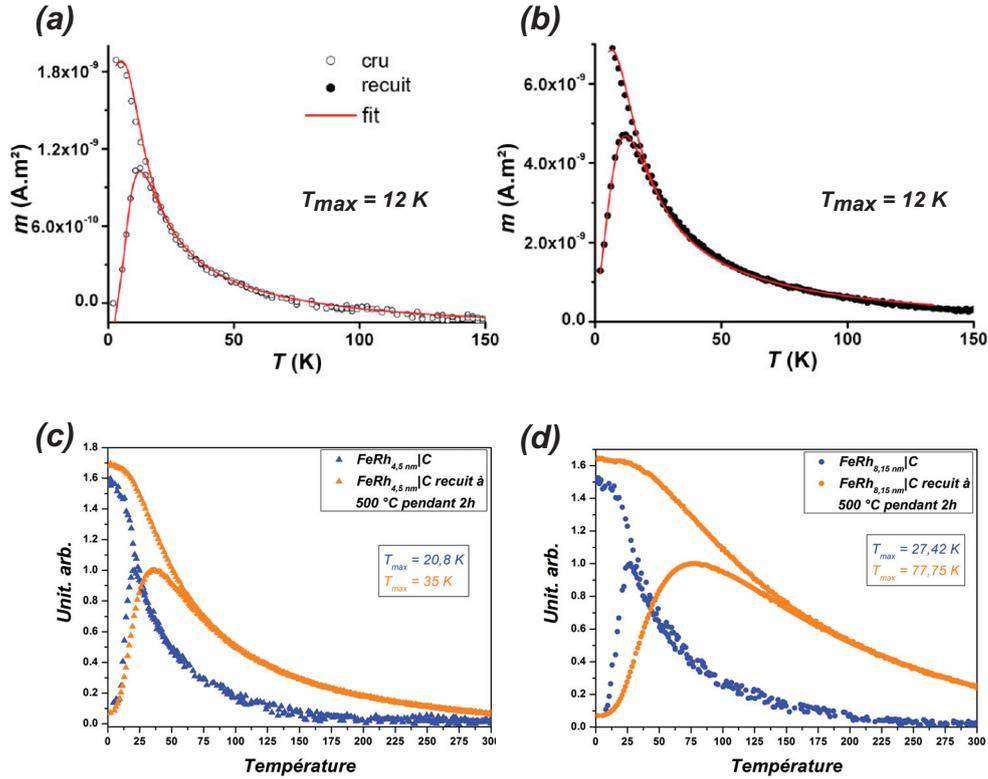


FIGURE 6.11 – Courbes ZFC-FC sous 50 mT pour des agrégats de FeRh de 3 nm avec ajustement avant recuit et après un recuit de 500 °C pendant 2h. ((a) et (b)) [8]. Courbes ZFC-FC sous 50 mT normalisées par rapport à T_{max} pour des agrégats de 4,5 (c) et 8,15 nm (d) avant recuit et après un recuit de 500 °C pendant 2h.

Nous avons ensuite poursuivi notre étude sur le FeRh en nous concentrant sur les agrégats de 8,15 nm. En effet, après un recuit à 500 °C durant 2 h, aucune transition magnétique n'est observée pour les FeRh_{4,5nm}|C. L'idée est donc d'effectuer un recuit à plus haute température pour induire suffisamment de coalescence pour atteindre le diamètre limite où la transition AFM-FM est observée. Un second recuit à 700 °C pendant 3 h a donc été réalisé et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.2. A la différence des précédentes $m(T)$, ici le signal enregistré lors du refroidissement n'est pas le même que celui enregistré lors du chauffage, signifiant que les FeRh_{8,15nm}|C présentent une transition magnétique. Cependant, contrairement au massif, la branche de refroidissement de cette hystérèse se situe en dessous de la branche de chauffage. Les agrégats transitent plus rapidement de l'état AFM vers l'état FM par rapport à la transition inverse. Dans ce film, il existe probablement peu de domaines AFM et un nombre plus important de domaines FM. La nucléation des domaines FM se produit à plus basse température ici car ce processus est aidé par les petites particules qui sont déjà FM. Ce couplage entre domaines FM peut expliquer ce décalage de la branche de chauffage par rapport à celle de refroidissement. Dans le film épais, ce décalage des branches n'est pas observé car la proportion de domaine FM à basse température est faible devant le nombre de domaine AFM. Notons aussi que l'allure de la branche de refroidissement est similaire à celle obtenue pour le film épais.

Probablement dû à de la coalescence lors du recuit, nous avons pu atteindre le diamètre critique à partir duquel apparaît la transition AFM-FM. L'histogramme de taille de la figure 6.5 montre que le diamètre maximum des agrégats composant l'échantillon est de 13 nm. Nous pouvons conclure que pour observer la transition AFM-FM les agrégats de FeRh doivent avoir un diamètre supérieur à 13 nm. Une transition métamagnétique plus nette aurait pu être probablement obtenue avec un recuit à plus haute température (> 800 °C). La préparation d'agrégats par

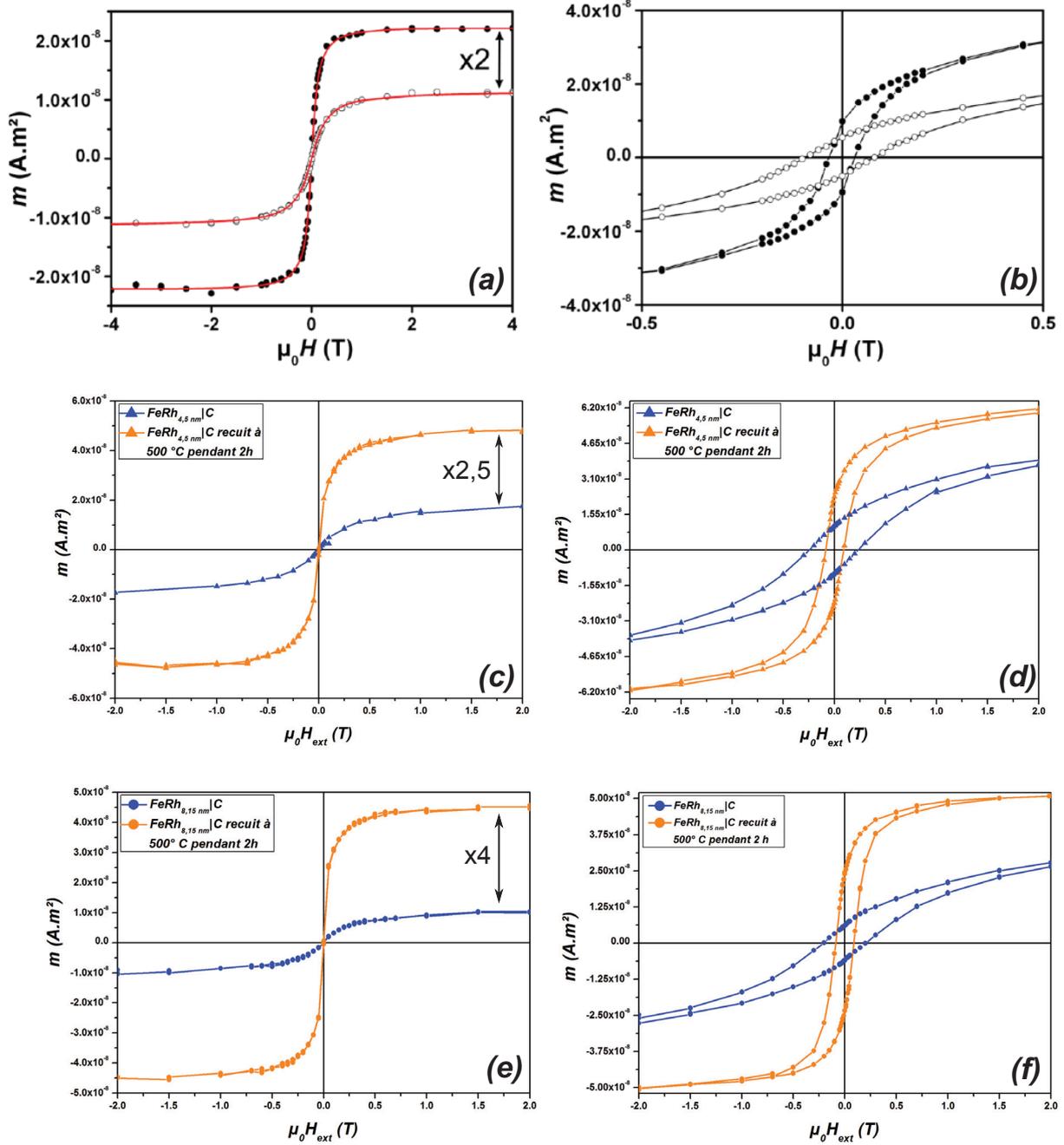


FIGURE 6.12 – Courbes $m(H)$ à 2 K (a) et 100 K (b) pour des agrégats de FeRh de 3 nm avant recuit et après un recuit de 500 °C pendant 2h avec ajustement de Langevin [8]. Courbes $m(H)$ à 2 (d et f) K et 100 K (c et e) pour des agrégats de FeRh 4,5 et 8,15 nm avant recuit et après un recuit de 500 °C pendant 2h.

MS-LECBD ne nous permet pas de trier efficacement les agrégats en taille pour de tel diamètre. Ainsi, pour étudier la transition AFM-FM dans de petites particules, une nouvelle direction a été prise. En effet, comme nous l'avons précisé, cette transition magnétique est intimement liée aux paramètres de maille. Dans les agrégats de diamètre inférieur à 10 nm, nous pensons que les relaxations du réseau cristallin sont à l'origine de la disparition du régime AFM. Si à l'aide d'un couplage spécifique entre substrat et nanoparticules nous pouvons contraindre le paramètre maille, il serait alors possible d'observer la transition métamagnétique pour de petits agrégats. Partant de cette idée, des nanoparticules de FeRh seront déposées sur un substrat de

BaTiO₃. L'avantage d'utiliser un substrat piézoélectrique et ferroélectrique permettrait d'induire la transition AFM-FM à l'aide d'un champ électrique [19]. Ce contrôle sur l'état magnétique du FeRh serait une avancée clé dans la conception de dispositif spintronique faible puissance à température ambiante [20].

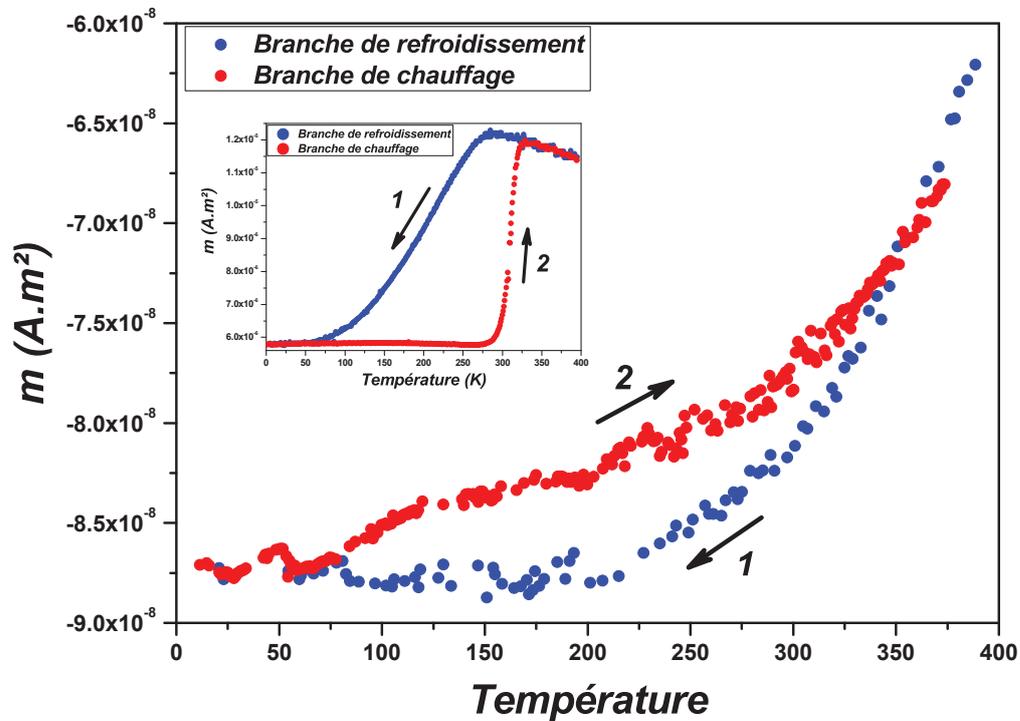


FIGURE 6.13 – Courbe $m(T)$ à 5 T des $\text{FeRh}_{8,15\text{nm}}|\text{C}$ après recuit de 700 °C pendant 3 h. Courbe obtenue en partant de 395 K, l'échantillon est refroidi jusqu'à 2 K (branche de refroidissement représenté en bleu), l'échantillon est ensuite réchauffé (branche de chauffage représenté en rouge). En insertion courbe $m(T)$ à 5 T d'un film épais de FeRh mesuré selon le protocole expérimental.

Bibliographie

- [1] A. Hillion, A. Cavallin, S. Vlaic, A. Tamion, F. Tournus, G. Khadra, J. Dreiser, C. Piamonteze, F. Nolting, S. Rusponi, K. Sato, T. J. Konno, O. Proux, V. Dupuis, and H. Brune. Low Temperature Ferromagnetism in Chemically Ordered FeRh Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 110(8) :087207, feb 2013.
- [2] Leonid M. Sandratskii and Phivos Mavropoulos. Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh : A first-principles study. *Physical Review B*, 83(17) :174408, may 2011.
- [3] S. Inoue, Hnin Yu Yu Ko, and T. Suzuki. Magnetic Properties of Single-Crystalline FeRh Alloy Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11) :2875–2878, nov 2008.
- [4] Wei Lu, N.T. Nam, and T. Suzuki. Effect of Pt Doping on the Structure, Magnetic, and Magneto-Optical Properties of Ordered FeRh-Pt Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 45(6) :2716–2719, jun 2009.
- [5] M. R. Ibarra and P. A. Algarabel. Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy. *Physical Review B*, 50(6) :4196–4199, aug 1994.
- [6] N.V. Baranov and E.A. Barabanova. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 219(1-2) :139–148, mar 1995.
- [7] Jiangwei Cao, Nguyen T. Nam, Sho Inoue, Hnin Yu Yu Ko, Nguyen N. Phuoc, and Takao Suzuki. Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07F501, apr 2008.
- [8] Arnaud Hillion. *Etude des proprietes magnetiques d'assemblees de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [9] J. M. Lommel and J. S. Kouvel. Effects of Mechanical and Thermal Treatment on the Structure and Magnetic Transitions in FeRh. *Journal of Applied Physics*, 38(3) :1263–1264, mar 1967.
- [10] S. Maat, J.-U. Thiele, and Eric E. Fullerton. Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films. *Physical Review B*, 72(21) :214432, dec 2005.
- [11] M Loving, F Jimenez-Villacorta, B Kaeswurm, D A Arena, C H Marrows, and L H Lewis. Structural evidence for stabilized ferromagnetism in epitaxial FeRh nanoislands. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(16) :162002, apr 2013.
- [12] Jozef Balun, Luiz Eleno, and Gerhard Inden. Phase equilibria in the Fe–Rh–Ti system I. Experimental results. *Intermetallics*, 15(9) :1237–1247, sep 2007.
- [13] A. Hillion, Alexandre Tamion, F. Tournus, O. Gaier, E. Bonet, C. Albin, and V. Dupuis. Advanced magnetic anisotropy determination through isothermal remanent magnetization

- of nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(9) :1–6, 2013.
- [14] Alexandre Tamion, Edgar Bonet, Florent Tournus, Cecile Raufast, Arnaud Hillion, Oksana Gaier, and Veronique Dupuis. Efficient hysteresis loop simulations of nanoparticle assemblies beyond the uniaxial anisotropy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(13) :1–9, 2012.
- [15] Alexandre Tamion, Matthias Hillenkamp, Florent Tournus, Edgar Bonet, and Veronique Dupuis. Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures. *Applied Physics Letters*, 95(6) :10–13, 2009.
- [16] Marion Castiella. *Elaboration et caracterisation de nanostructures de FeRh structure, ordre chimique et transition magnetique*. PhD thesis, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 2016.
- [17] G. Wulff. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 34(1-6) :449–530, jan 1901.
- [18] M. Liu, P. Benzo, H. Tang, M. Castiella, B. Warot-Fonrose, N. Tarrat, C. Gatel, M. Respaud, J. Morillo, and M. J. Casanove. Magnetism and morphology in faceted B2-ordered FeRh nanoparticles. *EPL (Europhysics Letters)*, 116(2) :27006, 2016.
- [19] R. O. Cherifi, V. Ivanovskaya, L. C. Phillips, A. Zobelli, I. C. Infante, E. Jacquet, V. Garcia, S. Fusil, P. R. Briddon, N. Guiblin, A. Mougin, A. A. Ünal, F. Kronast, S. Valencia, B. Dkhil, A. Barthélémy, and M. Bibes. Electric-field control of magnetic order above room temperature. *Nature Materials*, 13(4) :345–351, jan 2014.
- [20] Jan-Ulrich Thiele, Stefan Maat, and Eric E. Fullerton. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media. *Applied Physics Letters*, 82(17) :2859–2861, apr 2003.

Conclusion

Avant de commencer l'étude de système à fort potentiel applicatif, beaucoup de technologies demandent un contrôle de l'orientation des moments magnétiques des nanoparticules. Cette thèse a donc débuté par l'étude de la texturation des axes d'anisotropie d'agrégats et nous avons développé une méthode pour les caractériser. Nous avons vu qu'appliquer un champ magnétique de 0.8 T permet de texturer les axes d'anisotropie d'agrégats de Co de 7 nm. En supposant que le champ magnétique appliqué répartit aléatoirement les axes de facile aimantation dans un cône de révolution, nous avons pu élaborer un modèle permettant de caractériser cette texturation magnétique. En effet, la mesure IRM permet de déterminer rapidement le degré de cette texturation puisqu'en mesurant simplement le ratio IRM_{perp}/IRM_{para} , il est possible de connaître l'angle d'ouverture de cône dans lequel sont répartis les axes d'anisotropie. Nous avons vu que la mesure IRM est plus précise que les cycles d'hystérésis pour étudier une texturation magnétique dans un échantillon. Nous avons élaboré un modèle d'ajustement de courbes IRM texturées nous permettant ainsi de déterminer la texturation magnétique et les propriétés magnétiques d'une assemblée d'agrégats sans interaction. En appliquant un champ magnétique sur les agrégats en vol ou à la surface du substrat nous avons pu voir que la texturation des axes d'anisotropie s'effectue essentiellement à la surface du substrat. En vol, l'énergie cinétique de rotation des agrégats semble empêcher à la majorité des axes d'anisotropie de s'aligner dans la direction du champ appliqué.

L'étude de la texturation a, cependant, soulevé des questions qui restent pour l'instant sans réponse, notamment pourquoi les interactions inter-particules ne sont pas équivalentes selon la direction de mesure ou quelle est l'origine de l'augmentation de l'anisotropie après texturation. Une étude plus approfondie des mécanismes de la texturation magnétique doit être réalisée puisque contrôler l'alignement des axes d'anisotropie de ces agrégats est primordial pour leurs incorporations dans les technologies de stockage de l'information.

Lors de cette thèse, nous nous sommes ensuite intéressés aux couplages magnétiques dans deux systèmes bimétalliques. Le premier est un alliage entre un métal de transition (Co) et une terre-rare lourde (Tb). Le second système combine un métal de transition (Fe) et un métal magnétiquement polarisable (Rh).

Dans le cas du $Co_{30}Tb_{20}$, nous avons vu que la réduction de taille entraîne de profond changement des propriétés de cet alliage par rapport au massif. En effet, à partir de mesure XMCD, nous avons vu que cet alliage, bien connu pour son ferrimagnétisme, devient ferromagnétique pour des agrégats de diamètre inférieur à 10 nm. Comme les sous-réseaux sont couplés parallèlement, le moment magnétique de l'alliage ne peut plus s'annuler par un changement de stœchiométrie et/ou de température. D'un point de vue fondamental, comprendre comment les effets de tailles finis ont un tel effet sur le couplage magnétique est une nouvelle question. Nous avons pu aussi voir par les ajustements des mesures de magnétométrie SQUID que même si les agrégats de CoTb dispose d'un champ de retournement assez élevé (du à un petit M_s), la constante d'anisotropie,

quant à elle, est presque deux fois plus petite que les couches nanométriques (en accord avec les mesures XMCD). Par ailleurs, nous avons vu que la constante d'anisotropie pour les agrégats de diamètre supérieur à 6,7 nm est due à la forme des particules et n'est pas spécifique aux éléments composants l'alliage. Pour les agrégats de 4,6 nm, en plus de la forme, il y a une contribution surfacique à l'anisotropie magnétique. Dans la matrice de C, une perte du signal magnétique au bout de trois semaines est observée. Un recuit à 500 ° C durant 2 h permet de retrouver le signal initial. Ce cycle de perte/régénération du signal a pour l'instant été testé quatre fois. Ce phénomène est attribué à un processus de mixtion/démixtion du C à la surface des agrégats. C'est la première fois, cependant, que nous observons qu'après recuit il peut y avoir de nouveau mixtion du C avec les agrégats. Ceci provient probablement du fort potentiel réactif des atomes de Tb.

Le deuxième système bimétallique étudié est l'alliage Fe₅₀Rh₅₀. A l'état massif ce système possède une transition métamagnétique qui suscite un vif intérêt autant par les industriels que par la recherche fondamentale. En effet, cet alliage a la capacité de transiter d'un état AFM vers un état FM au dessus de 50 ° C. De précédents travaux avaient montré que pour des agrégats de 3 nm, il y avait persistance de l'état FM jusqu'à 2 K. L'objectif de cette étude était d'élaborer des échantillons d'agrégats sélectionnés en taille afin de déterminer à partir de quel diamètre il était possible d'observer de nouveau cette transition. Nous avons, tout d'abord, démarré cette étude par la caractérisation d'un film épais (144 nm d'épaisseur) d'agrégats de FeRh non triés en taille. Nous avons vu que seulement après un recuit à 700 ° C pendant 3 h, il était possible d'observer la transition métamagnétique dans ce film pour une température de transition estimée à 195 K. Une caractérisation par microscopie à force atomique et par DRX montre que ce film à structure granulaire est composé d'agrégats ordonnés *B2* avec des diamètres de l'ordre d'une vingtaine de nanomètre. L'asymétrie entre les branches du cycle suggère une stabilisation de la phase FM qui retarde l'apparition des domaines AFM lors du refroidissement. Pour qu'un tel effet puisse se produire, il faut une interaction importante entre les phases et donc qu'elles soient rapprochées. Nous avons supposé que les particules qui transitent sont composées d'une région extérieure FM relaxée et d'une région intérieure AFM compressée. L'étude s'est poursuivie par la caractérisation de deux échantillons d'agrégats de FeRh triés en taille et de diamètre de 4,5 et 8,15 nm. Après avoir montré qu'un recuit à 500 ° C durant 2 h permettait de promouvoir l'ordre *B2* pour ces deux tailles, nous avons observé une persistance d'un état FM jusqu'à 2 K (comme pour les agrégats de 3 nm). Nous nous sommes ensuite concentrés sur les agrégats de 8,15 nm. Après un second recuit à 700 ° C durant 3 h, nous avons observé cette fois une transition métamagnétique pour des agrégats de FeRh. Cependant, cette transition diffère grandement de celle du massif, elle présente un inversement entre les branches de chauffage et de refroidissement. Nous avons émis l'hypothèse qu'à basse température la nucléation des domaines FM est aidée par de petites particules FM et est à l'origine de ce décalage entre les branches. D'après nos résultats, nous pensons que le diamètre critique pour lequel apparaît la transition métamagnétique se situe au dessus de 13 nm. Pour de tel diamètre, la technique *MS-LECBD* ne nous permet pas d'élaborer des échantillons triés en taille de qualités. Cette persistance de l'état FM des petites particules a été attribuée à une modification des distances inter-atomiques par rapport au massif. C'est pour cela qu'une nouvelle voie est privilégiée pour l'étude de cette transition dans les agrégats. Elle consiste à imposer des contraintes par un substrat aux particules afin de retrouver un paramètre de maille similaire au massif.

L'étude de ces deux systèmes nous conduit à conclure cette thèse en soulignant une tendance qui se dégage peu à peu de l'étude des nanoparticules magnétiques. En effet, l'idée de sélectionner un système, qui présente des propriétés intéressantes dans le massif, montre qu'il y a une convergence des propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique. Dans de nombreux cas, il est apparu que des systèmes totalement différents présentent des propriétés magnétiques assez similaires sous forme d'agrégats nanométriques. Par exemple, la constante d'anisotropie d'une grande majorité des systèmes à l'échelle nanométrique se situe entre 120 et 250 kJ.m⁻³ (CoTb, FeRh, FeCo etc.). Le FePt et les oxyde de Co sont des exceptions à cette tendance puisqu'ils présentent des constantes d'anisotropie supérieures à 300 kJ.m⁻³. De plus, la constante d'anisotropie ne semble pas dépendre dans de nombreux cas des éléments composant la nanoparticule

puisque selon le diamètre, K_{eff} peut être expliqué en ne considérant que la forme ou les effets de surface (facettes supplémentaires). Nous avons aussi vu que concernant le couplage magnétique à l'échelle nanométrique, il semble y avoir une préférence pour l'ordre ferromagnétique lorsque les dimensions sont réduites. Cette similitude des propriétés magnétiques entre systèmes semble indiquer un possible comportement général indépendant des éléments choisis.

Annexe

Annexe A

Texturation des agrégats de CoTb en vol

L'étude des agrégats de CoTb a montré que, malgré l'existence du couplage ferromagnétique à l'échelle nanométrique, ils possèdent des propriétés magnétiques intéressantes d'un point de vue applicatif. Cependant, pour être incorporé dans les technologies d'enregistrement, un contrôle de l'orientation des axes de facile aimantation est capital. Une étude sur la possibilité de texturer les axes d'anisotropie des agrégats en vol a donc été réalisée. Nous avons élaboré un échantillon composé d'agrégats de CoTb, sélectionnés en taille par une tension de déviation de 600 V, et codéposés avec une matrice de Cu. A l'aide du porte échantillon présenté au chapitre 4, un champ magnétique de 0,8 T est appliqué avant leur dépôt sur le substrat de Si. L'évaluation du degré de texturation est effectuée en comparant les courbes IRM_{perp} et IRM_{para} comme illustré à la figure A.1. Ces courbes IRM sont quasiment identiques indiquant une répartition aléatoire des axes d'anisotropie autrement dit l'échantillon ne présente aucune texturation magnétique. Ce résultat illustre l'importance d'un des paramètres clés du mécanisme de la texturation magnétique à savoir le couple qui s'exerce sur l'aimantation des agrégats par énergie Zeeman. En effet, pour avoir une texturation magnétique, il faut que le champ H_{dep} exerce un couple suffisamment important pour aligner les axes d'anisotropie. Or, ce couple dépend du champ appliqué et de l'aimantation des agrégats. A température ambiante, les agrégats de CoTb possèdent une aimantation très faible, le couple qu'exerce H_{dep} est donc très faible. Il n'y a pas de texturation magnétique dans ce cas.

Le CoTb est un système d'étude très intéressant d'un point de vue fondamental. La compréhension du couplage ferromagnétique à l'échelle nanométrique mérite une étude plus poussée pour en déceler les origines. Cependant, d'un point de vue applicatif, ce système n'est pas envisageable. Malgré ces propriétés magnétiques intéressantes pour l'industrie du stockage de l'information, travailler avec du Tb nécessite des moyens coûteux pour éviter l'oxydation. De plus, comme le montre cette annexe, le CoTb nécessite de développer une nouvelle technique capable de texturer correctement sa faible aimantation.

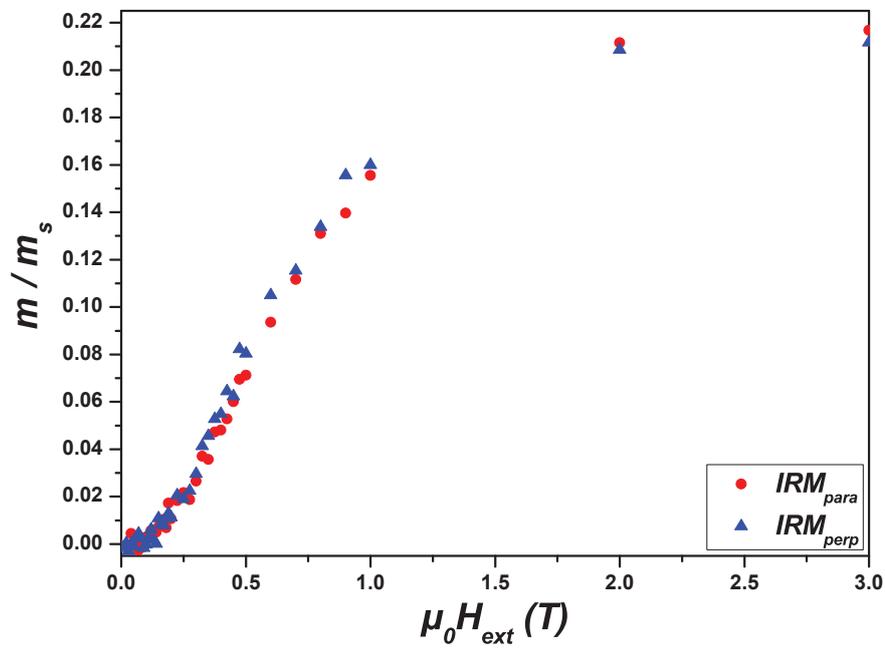


FIGURE A.1 – Courbe IRM_{perp} et IRM_{para} normalisées obtenues pour les agrégats de CoTb déposés sous un champ magnétique de 0,8 T.

Annexe B

Couplage superferrimagnétique à l'échelle nanométrique

Cette annexe présente une méthode simple permettant d'ajuster la T_{max} de nanoparticules par couplage superferrimagnétique. Ce concept, introduit récemment par Akadogan *et al.*, consiste à coupler antiferromagnétiquement un matériau magnétique dur avec un matériau magnétique doux afin d'augmenter le champ coercitif. En effet, les auteurs ont montré qu'en superposant une couche $GdFe_2$ (matériau doux) avec un film de $NdFeB$ (matériau dur), le champ coercitif est augmenté de 0,3 T par rapport au champ coercitif du film de $NdFeB$ seul. Selon les auteurs, lors de l'application d'un champ magnétique pour retourner l'aimantation du film de $NdFeB$, son interaction avec la couche de $GdFe_2$ crée un terme d'énergie additionnel à l'interface contribuant à augmenter H_c .

Dans cette étude, il est question de déterminer si un couplage superferrimagnétique peut être obtenu en déposant des agrégats (triés en taille) sur une couche magnétique douce, et si ce couplage peut être facilement influençable. Pour répondre à ces questions, nous avons choisi de déposer des agrégats de Co sur une couche de Gd puisque à l'état massif ces éléments se couplent anti-parallèlement. Une série d'échantillons a été préparée et leurs compositions est donnée ci-dessous :

- Si/Pt(10 nm)/Co(1 nm)/Pt(10 nm) servant de référence (appelé par la suite échantillon $S1$).
- Si/Pt(10 nm)/Gd(1 nm)/Pt(0,7 nm)/Co(1 nm)/Pt(10 nm) (échantillon $S2$).
- Si/Pt(10 nm)/Gd(1 nm)/Pt(5 nm)/Co(1 nm)/Pt(10 nm) (échantillon $S3$).
- Si/Pt(10 nm)/Gd(1 nm)/Pt(10 nm) (échantillon $S4$).

Les agrégats sont élaborés par *MS-LECBD* et sélectionnés en taille à l'aide d'une tension de déviation de 600 V, les couches de Pt et de Gd sont obtenues par évaporation à l'aide d'un canon à électrons. Le Gd étant une TR, il est donc sujet à l'oxydation. Pour se prémunir de ce problème, le Gd est placé dans une enceinte à 10^{-9} mbar et avant le dépôt sur l'échantillon, 30 nm de Gd est évaporé en guise de nettoyage de la surface de la cible. L'effet du couplage entre le Gd et Co est déterminé par la mesure de courbes ZFC-FC sous un champ de 0,005 T. Comme l'illustre la figure B, une assemblée d'agrégats de Co déposés sur une couche de Pt possède une T_{max} de 142 K (échantillon $S1$). Si cette assemblée est déposée, cette fois, sur une couche de Gd recouvert d'une fine couche fine de Pt alors T_{max} augmente considérablement et vaut 250 K (échantillon $S2$). En revanche, lorsque l'épaisseur de Pt entre l'assemblée et le Gd augmente, la courbe ZFC-FC présente une T_{max} similaire à un échantillon ne possédant pas de couche de Gd (échantillon $S3$). Enfin la ZFC-FC du Gd seul possède une allure très différente des autres courbes et présente la plus petite valeur de T_{max} (échantillon $S4$). Les résultats obtenus pour les échantillons $S1$ et $S2$ montrent qu'en présence de Gd, la T_{max} des agrégats de Co

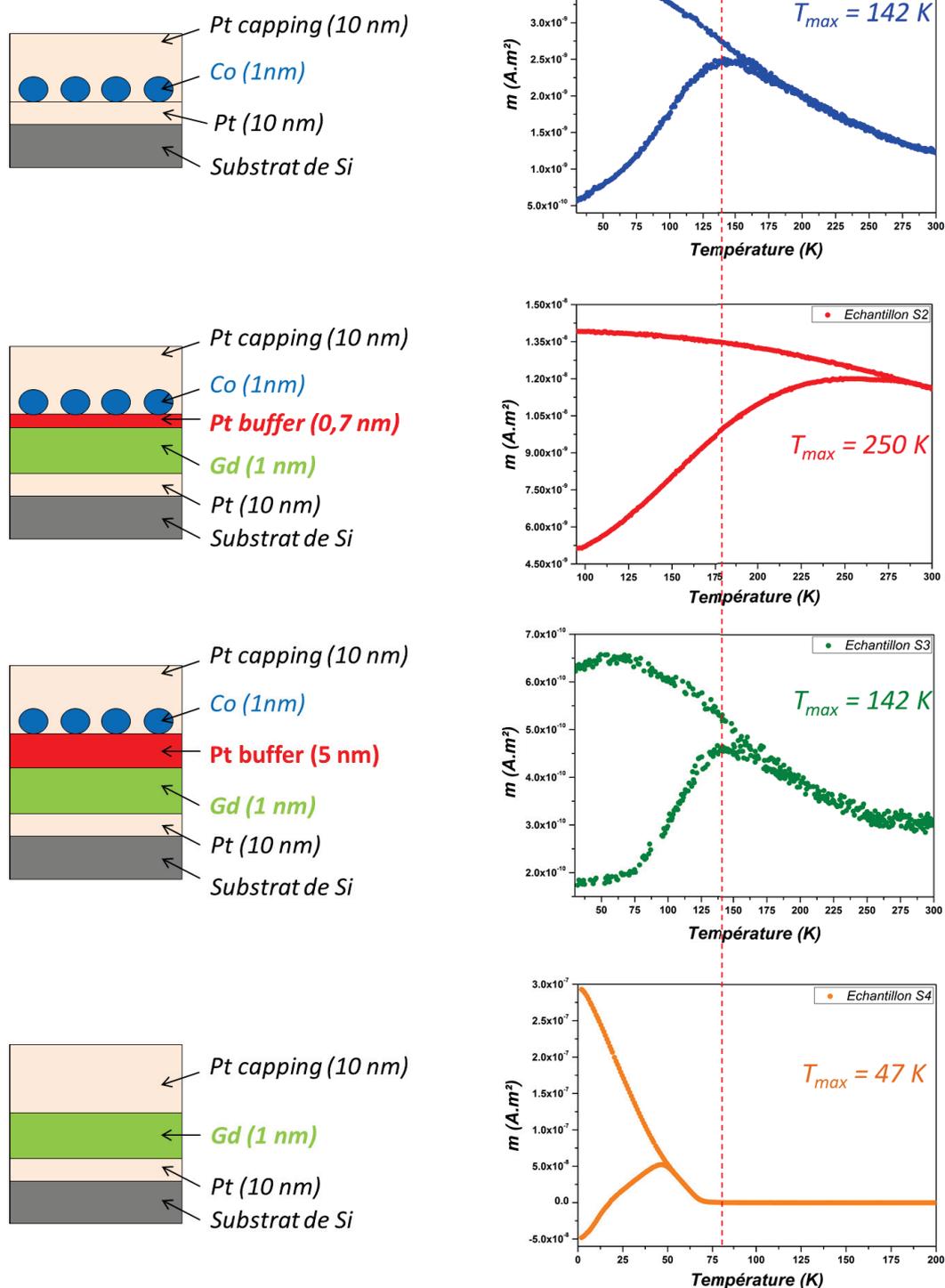


FIGURE B.1 – Illustration des échantillons S1, S2 et S3 avec leurs courbes ZFC-FC associées.

est augmentée. Puisque ces agrégats ont été triés en taille avec la même tension de déviation, nous pouvons supposer que ce changement de T_{max} provient d'une augmentation de la constante d'anisotropie (en considérant que T_{max} est proportionnelle à $K_{eff}V$). Ce couplage antiparallèle entre les agrégats et le Gd crée une anisotropie d'interface, ce qui peut expliquer cette valeur élevée de T_{max} . De plus, l'échantillon S3 montre que cette interaction peut être diminuée en

augmentant l'épaisseur du buffer de Pt.

L'échantillon *S2* a été caractérisé en XMCD afin d'avoir une mesure directe du couplage entre les agrégats de Co et la couche de Gd. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL en collaboration avec P. Ohresser et E. Otero. L'acquisition des spectres est effectuée en enregistrant pour chaque polarisation et direction du champ magnétique 2 spectres (soit 8 spectres au total). Les mesures sont effectuées sous UHV (10^{-10} mbar) sous un champ magnétique de 1,5 T à 300 et 35 K. Pour le Co, les seuils $L_{2,3}$ ($E = 760 - 840$ eV) ont été sondés et pour le Gd, ce sont les seuils $M_{4,5}$ ($E = 1160 - 1240$ eV). Comme cet échantillon est recouvert de 10 nm de Pt, l'acquisition des spectres a été réalisée en mode FY des spectres. La figure B.2 présente les spectres XAS et XMCD obtenus pour les éléments sondés à 300 (figures du haut) et 35 K (figures du bas). D'après les spectres XAS, nous notons que le Gd ne présente pas de signe d'oxydation et une faible signature d'oxydation sur le Co (existence d'un double pic au seuil L_3). A 300 K, le Gd n'est pas magnétique tandis que le Co présente un signal dichroïque net. A cette température, il n'est pas possible de conclure sur le couplage magnétique entre ces deux éléments. A 35 K, en revanche, Co et Gd présentent un signal XMCD orienté dans le même sens, signifiant que Co et Gd sont couplés parallèles. Étant données les résultats obtenus par magnétométrie SQUID, nous ne nous attendions pas à ce résultat. Lors de l'application d'un champ magnétique H_{ext} , le moment magnétique du Gd s'aligne dans la direction de celui-ci. Suivant la valeur du champ, l'échantillon peut être soit dans la configuration (c) soit dans la configuration (d) de la figure B.3. En effet, soit le moment du Co se retourne et il y a création d'un micro-domaine dans le Gd afin de conserver le couplage antiferromagnétique avec le Co. Soit le champ est suffisant pour saturer l'échantillon donc le moment magnétique du Co et du Gd sont tous les deux alignés dans la direction de H_{ext} . Même si lors de la mesure, l'échantillon était dans la configuration (c), la technique XMCD sonde l'ensemble de l'échantillon, ce qui signifie qu'elle donne le moment magnétique global de la couche. Il n'est donc pas possible de caractériser un couplage local par XMCD, il faut une technique capable d'effectuer la mesure au voisinage proche d'une particule.

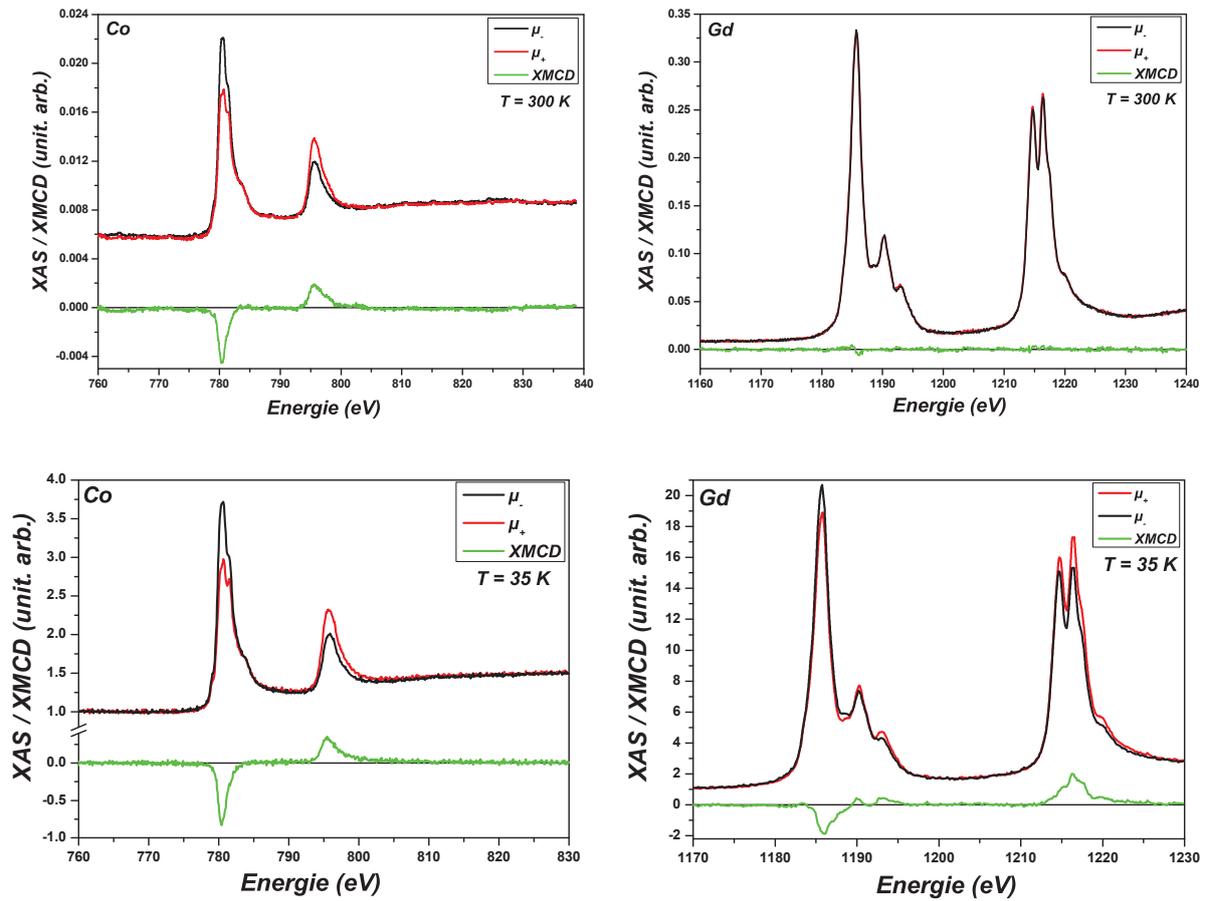


FIGURE B.2 – Spectres XAS au seuil $L_{2,3}$ du Co et au seuil $M_{4,5}$ du Gd à 300 (haut) et 35 (bas) K sous un champ magnétique de 1,5 T. Le signal XMCD est représenté en vert.

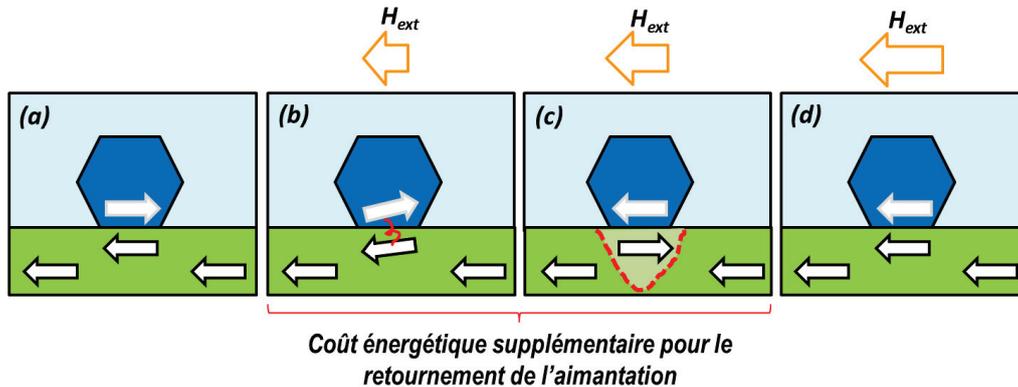


FIGURE B.3 – Illustration du couplage magnétique d'un agrégat de Co déposé sur une couche de Gd en fonction du champ appliqué. Sans champ appliqué, Co et Gd sont couplés antiferromagnétiquement (a). Lors de l'application d'un champ H_{ext} le couplage avec le Gd empêche le retournement du moment magnétique du Co (b). Pour une valeur suffisamment importante de H_{ext} , il y aura retournement du moment du Co avec création d'un micro-domaine dans le Gd pour conserver le couplage antiferromagnétique avec le Co (c). Si H_{ext} est suffisant pour saturer l'échantillon, le moment magnétique du Co et du Gd seront tous les deux alignés dans la direction de H_{ext} .

