



HAL
open science

Influence de nano-inclusions de FexCo_{1-x} sur les propriétés magnétiques dures de FePt : étude d'un système modèle d'aimants nanocomposites

Charles Paleo

► **To cite this version:**

Charles Paleo. Influence de nano-inclusions de FexCo_{1-x} sur les propriétés magnétiques dures de FePt : étude d'un système modèle d'aimants nanocomposites. Physique [physics]. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1228 . tel-03662451

HAL Id: tel-03662451

<https://theses.hal.science/tel-03662451>

Submitted on 9 May 2022

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.



Université Claude Bernard  Lyon 1

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Opérée au sein de :

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale 52
Physique et Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 25/10/2021, par :

M. Charles PALEO

Influence de nano-inclusions de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sur les propriétés magnétiques dures de FePt

Étude d'un système modèle d'aimants nanocomposites

Devant le jury composé de :

Dr. Thomas NIEHAUS Professeur des universités, ILM	Président
Dr. Matthieu JAMET Chargé de recherche, SPINTEC/CEA	Rapporteur
Dr. Sophie RIVOIRARD Ingénieure de Recherche, Institut Néel	Rapporteuse
Dr. Catherine AMIENS Professeure des universités, LCC	Examinatrice
Dr. Corinne CHAMPEAUX Professeure des universités, IRCER	Examinatrice
Dr. Véronique DUPUIS Directrice de recherche, ILM	Directrice de thèse
Dr. Damien LE ROY Maître de conférences, ILM	Co-Directeur de thèse

Université Claude Bernard - Lyon 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Études et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

Composantes Santé

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

Composantes & Départements de Sciences & Technologie

Département Génie Électrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
École Supérieure de Chimie, Physique, Électronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Éducation	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à mes directeurs de thèse, Damien et Véronique. Pour votre accueil à l'iLM, vos encouragements, vos conseils et votre bienveillance. Je n'aurai pas pu espérer meilleur encadrement, et c'est toujours avec plaisir que je repasse au labo.

Je remercie également tous les membres de feu l'équipe Nanostructures Magnétiques, pour leur gentillesse et leur aide à dompter la source 3 du PLYRA, et plus particulièrement Olivier Boisron, toujours là pour réparer mes bêtises. Merci également à Nick Blanchard, Agnès Pied-Noir, Rémy Fulcrand et Christian Clavier.

Je remercie aussi grandement Jean-Michel Benoît pour sa confiance pour les enseignements mais également pour les nombreuses discussions et son soutien tout au long de cette thèse.

Je remercie également tout mes camarades thésards, ex-thésards ou thésards par proxy du groupe de 11h30, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Parmi les anciens : Kévin, Samir, Laura², Clément, Matthieu. Pour les plus jeunes : Vincent, Antoine, et Guillermo.

En dehors de l'iLM, j'ai également eu la chance de pouvoir travailler avec, à l'ESRF : Isabelle Kieffer et Olivier Proux, au CLYM : Matthieu Bugnet et Thierry Epicier, au MPQ : Christian Ricolleau et Jaysen Nelayah.

Je n'oublie pas non plus tous les membres de l'ANR SHAMAN : Nora Dempsey, Thibaut Devillers, Isabelle de Moraes, Frederico Orlandini-Keller, Andre Dias, Corinne Champeaux, Frédéric Dumas-Bouchiat, Tuan Nguyen Van, Fabrice Wilhelm, Andrei Rogalev.

Je souhaite remercier ma famille, toujours présente à mes côtés au cours de mes études jusqu'à leur aboutissement.

Enfin, qu'aurait été cette thèse sans Marion, mon Amour. Merci à toi de partager ma vie et de m'avoir supporté tout au long de cette aventure.

Influence de nano-inclusions de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sur les propriétés magnétiques dures de FePt. Étude d'un système modèle d'aimants nanocomposites.

Résumé

Il existe une demande croissante d'aimants permanents de plus en plus performants, notamment dans le domaine de l'énergie. Des calculs théoriques montrent que combiner une phase magnétique à forte aimantation avec une phase magnétique à forte anisotropie magnéto-cristalline dans un nanocomposite (NC) devrait permettre de doubler le produit énergétique des meilleurs aimants produits à l'heure actuelle, à base du composé intermétallique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Néanmoins les études de tels NC sont encore loin des propriétés attendues, qui nécessitent une forte concentration en nano-inclusions douces réparties de manière homogène dans la matrice dure et un bon couplage d'échange à l'interface inclusion-matrice.

Dans ce travail de thèse, une synthèse de NC est réalisée par la technique de dépôt d'agrégats en faisceau de faible énergie, combinant des agrégats doux de Co de 7,9 nm de diamètre et une matrice réalisée à partir du dépôt alternatif de couches minces de FePt recuite afin d'obtenir la phase tétragonale L1_0 à forte anisotropie. Si le recuit permet l'obtention de la matrice ferromagnétique dure, il favorise aussi la diffusion à l'interface agrégat-matrice.

Une étude systématique de la structure a donc été réalisée. Les analyses EXAFS et de profil chimique EDX en TEM ont permis de révéler une interface diffuse, qui donne lieu à une structure cœur-coquille en matrice, le cœur demeurant de Co pur, la coquille étant une phase cubique douce $(\text{CoFe})_3\text{Pt}$ de type L1_2 et caractérisée par un gradient de composition.

Le lien entre la microstructure et les propriétés magnétiques a été établi, en s'appuyant notamment sur des mesures magnétiques locales de XMCD, et obtenues dans un dispositif d'effet Kerr à balayage. Les analyses magnétiques montrent clairement l'intérêt des NC, dont le champ coercitif est toujours supérieur à celui des films minces homogènes de Co/Fe/Pt de composition atomique identique. Les mesures XMCD montrent une évolution opposée des moments orbitaux et des moments de spin du Fe et du Co en fonction de la concentration en inclusions douces. Des analyses FORC réalisées dans un magnétomètre à SQUID confirment la coexistence de deux phases magnétiques, en accord avec les analyses de structures.

Mots-clés : nanocomposites, couches minces, matériaux magnétiques, aimants permanents.

**Fe_xCo_{1-x} nanoinclusions influence on the hard magnetic properties of FePt.
Study of model nanocomposite magnets.**

Abstract

There is a growing need for increasingly efficient permanent magnets, especially in the energy sector. Theoretical calculations show that, with known materials, combining a magnetic phase with high magnetisation and a magnetic phase with high magnetocrystalline anisotropy in a nanocomposite (NC) could double the energy product of the best permanent magnets currently produced, based on the intermetallic compound Nd₂Fe₁₄B. However, studies of such NC are still far from the expected properties, which require a high concentration of soft magnetic nanoinclusions homogeneously distributed in a hard matrix and a good exchange coupling at the inclusion-matrix interface.

In this thesis work, a NC synthesis is carried out by the low-energy beam cluster deposition technique, combining soft Co clusters of 7.9 nm in diameter and a matrix made from FePt thin films annealed to obtain the tetragonal L1₀ phase with high anisotropy. While annealing allows the hard ferromagnetic matrix formation, it also leads to diffusion at the cluster-matrix interface.

A systematic structural study was therefore carried out in this thesis. EXAFS and EDX chemical profile analyses in TEM revealed a diffuse interface, which gives rise to a core-shell in matrix structure, the core being a solid solution of Co, the shell being a soft cubic (CoFe)₃Pt-L1₂ phase and characterised by a compositional gradient. The link between the microstructure and the magnetic properties was established, based on complementary techniques, namely local XMCD magnetic measurements, and by using a scanning Kerr effect device. The magnetic analyses clearly show the interest of NC, whose coercive field is always superior to that of homogeneous Co_x(FePt)_{1-x} thin films of identical atomic composition. XMCD measurements show an opposite evolution of the orbital and spin moments of Fe and Co as a function of the soft inclusion concentration. FORC analyses performed in a SQUID magnetometer confirm the co-existence of two magnetic phases, in agreement with the structural analyses.

Nota bene: a more detailed summary in English is available in appendix [A5](#).

Keywords: nanocomposites, thin films, magnetic materials, permanent magnets.

Table des matières

1	Introduction & État de l'art	1
1.1	Magnétisme	2
1.1.1	Mise en équations	2
1.1.2	Paramagnétisme et diamagnétisme	3
1.1.3	Ferromagnétisme	4
1.1.4	Origine du magnétisme, moment et aimantation	4
1.1.5	Domaines de Weiss et parois de domaines	7
1.1.6	Considérations énergétiques et ordres de grandeurs	8
1.1.7	Effet de la température	10
1.1.8	Mécanisme de retournement	11
1.1.8.1	Modèle de Stoner-Wohlfarth du retournement de l'aimantation d'une particule unique	11
1.1.8.2	Retournement d'aimantation d'un objet multi-domaines	13
1.2	Aimants permanents	14
1.2.1	Performances des aimants permanents	14
1.2.2	Facteurs d'influence	16
1.3	Aimants nanocomposites	18
1.3.1	Principe	18
1.3.2	Matériaux	20
1.3.2.1	Co et alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$	20
1.3.2.2	FePt-L1_0 et autres alliages de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$	21
1.3.2.3	CoPt-L1_0 et autres alliages de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	23
1.3.2.4	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	23
1.3.3	Synthèse	24
1.3.4	Films minces et agrégats	24
1.3.4.1	Du massif au monde nanométrique	24
1.3.4.2	Superparamagnétisme	25
1.4	Nanocomposites pour le stockage magnétique	27
1.5	État de l'art des nanocomposites magnétiques	29
1.5.0.1	De la micro à la nanostructuration par la métallurgie usuelle	29
1.5.0.2	Synthèse chimique	31
1.5.0.3	Synthèse par procédés physiques	32
1.6	Nanocomposites de cette étude : Co@FePt	33
2	Techniques Expérimentales	35
2.1	Préparation d'échantillons au PLYRA	36
2.2	Magnétométrie SQUID	40
2.2.1	Quantification du flux magnétique	40
2.2.2	Effet Josephson	41
2.3	Techniques synchrotron	43
2.3.1	XANES et EXAFS	44
2.3.1.1	EXAFS	45
2.3.1.2	Analyse	46
2.3.2	XMCD	48
2.3.2.1	Principe	48

2.3.2.2	Analyse	49
2.3.2.3	Programmes d'analyse Python	51
2.3.3	XLD	52
2.3.4	Détails expérimentaux d'acquisition	52
2.3.4.1	ID12-ESRF	53
2.3.4.2	DEIMOS-SOLEIL	53
2.4	Techniques de Microscopie Électronique en Transmission	54
2.4.0.1	Principe	54
2.4.0.2	Composants	55
2.4.0.3	Interaction électrons-matière	57
2.4.0.4	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)	58
2.4.0.5	Détails expérimentaux	59
2.5	Magnétométrie à effet Kerr	60
2.6	Spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford	61
2.7	Microscopie à force atomique	62
3	Profil Chimique des Nanocomposites & Structure	65
3.1	Composition chimique et distribution de taille	66
3.1.1	Composition chimique par RBS	66
3.1.2	Distribution de taille d'agrégats <i>as-prepared</i>	68
3.1.3	Distance entre agrégats de Co et état du film <i>as-prepared</i>	70
3.2	Recuit de la matrice pour l'obtention de la phase FePt-L1 ₀	71
3.3	Analyse AFM de la surface d'un NC	73
3.4	Analyse E-TEM d'un sandwich FePt/Co (agrégats)/FePt	73
3.5	EXAFS	77
3.5.1	Analyse sur les distances radiales comprises entre 1,5 et 5,5 Å	77
3.5.1.1	Analyses qualitatives	77
3.5.1.2	Influence de l'angle d'incidence des X	78
3.5.1.3	Fits	80
3.5.2	Analyse sur les premiers voisins (entre 1,5 et 3,0 Å)	81
3.6	Simulation de diffusion d'agrégat en matrice	84
3.6.1	Principe de la simulation	84
3.6.2	Limites de cette modélisation	85
3.7	XANES et XLD aux seuils <i>K</i> du Fe et du Co	87
3.8	Analyse du gradient de composition	88
3.8.1	Étalonnage AFM de la concentration en agrégats	88
3.8.2	Analyse EXAFS en balayage	89
3.8.2.1	Profil chimique	90
3.8.2.2	Analyse qualitative	90
3.8.2.3	Analyse quantitative EXAFS	92
3.9	Analyse EXAFS de NC et NF 10% Co	94
3.10	Analyse de lames minces	97
3.10.1	Diffraction d'électrons	97
3.10.2	Cartographies EDX	98
3.10.3	Lame non recuite	100
3.10.4	Lame recuite	102
3.10.5	Analyse en chauffage E-TEM	105
3.10.5.1	Première lame recuite <i>in-situ</i>	105

3.10.5.2	Seconde lame recuite <i>in-situ</i>	106
3.10.5.3	Comparaison à une modélisation simple de diffusion	111
3.11	Conclusion	111
4	Propriétés Magnétiques	113
4.1	Magnétisme global : analyses SQUID	114
4.1.1	Influence de la température de recuit	114
4.1.2	Influence de la concentration et de la nature de l'inclusion de Co	116
4.1.3	Mesures dans le plan et hors plan	117
4.1.4	Analyses Kerr en balayage	120
4.2	Magnétisme spécifique : analyses XMCD	121
4.2.1	Mesures aux seuils K du Fe et du Co	121
4.2.2	Mesures aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Co	123
4.2.3	Analyse en balayage d'un NC 30% Co	123
4.2.4	Mesures à différents angles du NC 30% Co	128
4.2.5	Comportement à basse température	129
4.2.5.1	Longueur d'échange	130
4.2.5.2	Taille des parois de domaines de la phase dure	131
4.2.6	Influence de la température de recuit	133
4.2.7	Échantillon oxydé Co_{1200V} @FePt	133
4.3	Analyse du couplage par FORC	134
4.4	Conclusion	139
5	Limitation de l'interdiffusion agrégat-matrice	141
5.1	Recuits Flash	142
5.1.1	Recuits Flash à l'Institut Néel	142
5.1.2	Recuits Flash à l'IRCER	145
5.1.2.1	Analyses DRX	145
5.1.2.2	Analyses SQUID	146
5.1.2.3	Analyses AFM et MEB	147
5.1.2.4	Analyses EDX d'une lame mince	149
5.2	Couches de FePt plus fines	150
5.2.1	Courbes d'aimantation	150
5.2.2	Analyses FORC	151
5.3	Conclusion	152
6	Conclusion & Perspectives	155
	Références	159
	Annexes	187
A1	Étude d'un système superferrimagnétique	187
A2	Table de conversion des unités magnétiques	197
A3	Notations cristallographiques utiles	198
A4	Courbes de température des recuits flash effectués à l'institut Néel	199
A5	Detailed summary	200

1 Introduction & État de l'art

1.1	Magnétisme	2
1.1.1	Mise en équations	2
1.1.2	Paramagnétisme et diamagnétisme	3
1.1.3	Ferromagnétisme	4
1.1.4	Origine du magnétisme, moment et aimantation	4
1.1.5	Domaines de Weiss et parois de domaines	7
1.1.6	Considérations énergétiques et ordres de grandeurs	8
1.1.7	Effet de la température	10
1.1.8	Mécanisme de retournement	11
	1.1.8.1 Modèle de Stoner-Wohlfarth du retournement de l'aimantation d'une particule unique	11
	1.1.8.2 Retournement d'aimantation d'un objet multi-domaines	13
1.2	Aimants permanents	14
1.2.1	Performances des aimants permanents	14
1.2.2	Facteurs d'influence	16
1.3	Aimants nanocomposites	18
1.3.1	Principe	18
1.3.2	Matériaux	20
	1.3.2.1 Co et alliages $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$	20
	1.3.2.2 FePt-L1 ₀ et autres alliages de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$	21
	1.3.2.3 CoPt-L1 ₀ et autres alliages de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	23
	1.3.2.4 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	23
1.3.3	Synthèse	24
1.3.4	Films minces et agrégats	24
	1.3.4.1 Du massif au monde nanométrique	24
	1.3.4.2 Superparamagnétisme	25
1.4	Nanocomposites pour le stockage magnétique	27
1.5	État de l'art des nanocomposites magnétiques	29
	1.5.0.1 De la micro à la nanostructuration par la métallurgie usuelle	29
	1.5.0.2 Synthèse chimique	31
	1.5.0.3 Synthèse par procédés physiques	32
1.6	Nanocomposites de cette étude : Co@FePt	33

1.1 Magnétisme

Un certain mystère a longtemps entouré les interactions à distance que les aimants permettent, bien plus étonnant qu'une autre interaction à distance telle que la gravitation puisque son effet est clairement visible pour des objets à notre échelle.

Si le phénomène était déjà connu plusieurs siècles avant notre ère, d'abord naturellement avec la « pierre d'aimant » (magnétite Fe_3O_4), puis avec d'autres matériaux comme l'acier frotté contre un aimant, et si des inventions astucieuses telles que la boussole (9^e siècle) ou les aimants en fer à cheval (18^e) apparaissent, le mystère de ces matériaux reste entier pendant longtemps. Cependant, les observations s'accumulent : les matériaux de certaines formes gardent leur pouvoir d'attraction plus longtemps, il est possible d'induire un pouvoir d'attraction avec des bobines électriques...

La compréhension ne vint qu'à la découverte par Hans-Christian Oersted en 1820 de l'interaction magnétisme-électricité permettant la formulation des lois unifiant l'électromagnétisme par James Clerck Maxwell en 1864 et reliant les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} à leurs causes : les charges électriques ρ et les courants \vec{j} (la formulation moderne de ces équations est donnée en 1.1).

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{Équations de Maxwell} \\ \text{div } \vec{E} = \rho/\varepsilon_0 \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{div } \vec{B} = 0 \quad \text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{array}} \quad (1.1)$$

Ainsi, un courant électrique (tout mouvement de charge électrique) permet la création d'un champ magnétique. En particulier, le mouvement des électrons autour du noyau atomique.

1.1.1 Mise en équations

L'induction magnétique \vec{B} (en T) est la somme de l'excitation magnétique \vec{H} (en A.m^{-1}), et de l'aimantation du matériau \vec{M} (en A.m^{-1}), qui est la réponse d'un matériau à cette excitation dans le sens de cette excitation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

où $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$ est la perméabilité magnétique du vide. \vec{M} est donc une fonction de l'excitation magnétique : $\vec{M}(H)$.

L'excitation magnétique peut avoir différentes origines. On distingue :

- H_{ic} : l'excitation induite par des courants de conduction,

- $H_m = H' + H_d$: l'excitation créée par les distributions des autres aimants (H') ou du matériau magnétique considéré sur lui-même (H_d). Ce dernier est appelé champ démagnétisant (ou dipolaire) dans le volume du matériau étudié, et champ rayonné (*stray field*) en dehors.

En l'absence de courant de conduction et pour certaines formes bien précises (ellipsoïdes de révolutions, plan, sphère), le champ démagnétisant peut être calculé. Il dépend généralement de la direction de l'aimantation, mais est toujours opposé à l'aimantation. On peut l'écrire comme le produit d'un tenseur (tenseur démagnétisant $[\mathcal{D}]$) et de l'aimantation $\vec{H}_d = -[\mathcal{D}] \cdot \vec{M}$. Certaines formes (comme celle du fer à cheval) permettent de minimiser son effet (figure 1.1).

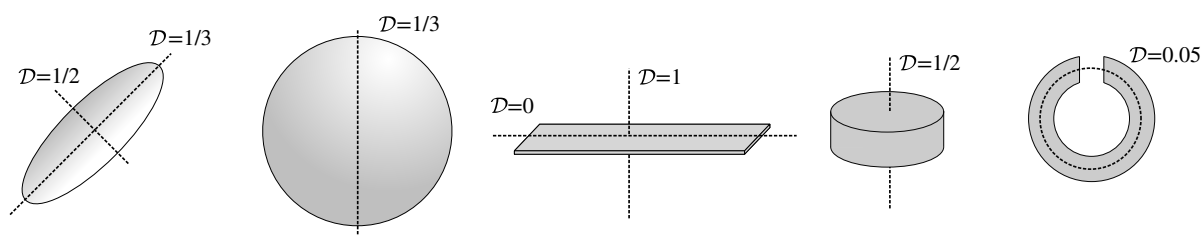


Figure 1.1 – Facteur démagnétisant \mathcal{D} pour différentes formes et selon différentes directions [1, 2].

1.1.2 Paramagnétisme et diamagnétisme

Pour des matériaux dont la réponse à un champ magnétique est faible, la formule 1.2 se linéarise en introduisant la susceptibilité magnétique χ_m (sans dimension) :

$$\vec{M}(H) = \chi_m \vec{H} \quad (1.3)$$

La relation 1.2 devient alors :

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad (1.4)$$

où $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$ est la perméabilité magnétique du matériau, et $\mu_r = \mu/\mu_0$ la perméabilité magnétique relative du matériau.

En combinant 1.3 et 1.4 :

$$\vec{M} = \frac{\chi_m}{(1 + \chi_m)} \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (1.5)$$

On distingue alors les matériaux en fonction de leur susceptibilité magnétique :

- $\chi_m < 0$: matériaux diamagnétiques (généralement : $|\chi_m| \sim 10^{-5}$),
- $\chi_m \sim 10^{-3}$: matériaux paramagnétiques.

1.1.3 Ferromagnétisme

On peut également introduire la susceptibilité magnétique pour des matériaux dont la réponse à une excitation magnétique est forte : χ_m est alors une fonction non linéaire de l'excitation magnétique : $\chi_m(H)$. Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité élevée : $\chi_m \sim 10^2$ voire 10^6 . Celle-ci est alors dépendante de l'histoire du matériau, donnant lieu à des cycles d'hystérésis (figure 1.2). Pour comprendre ce comportement, il faut s'intéresser aux origines physiques du magnétisme.

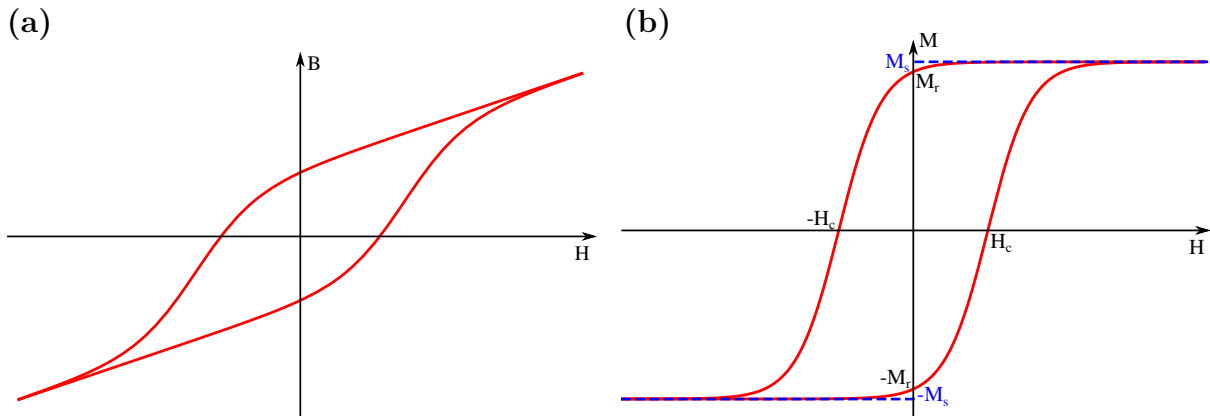


Figure 1.2 – (a) Courbe d'induction en fonction de l'excitation magnétique ; (b) Courbe d'aimantation en fonction de l'excitation magnétique, montrant le champ coercitif H_c , l'aimantation à saturation M_s et l'aimantation rémanente M_r .

1.1.4 Origine du magnétisme, moment et aimantation

Le magnétisme des matériaux est dominé par la contribution des électrons, combinant elle-même :

- le moment magnétique orbital $\vec{\mu}_L$, issu du mouvement de l'électron autour du noyau, de la même façon qu'un courant électrique engendre un champ magnétique (figure 1.3),
- le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_S$, intrinsèque à l'électron, qui se comporte comme un dipôle magnétique.

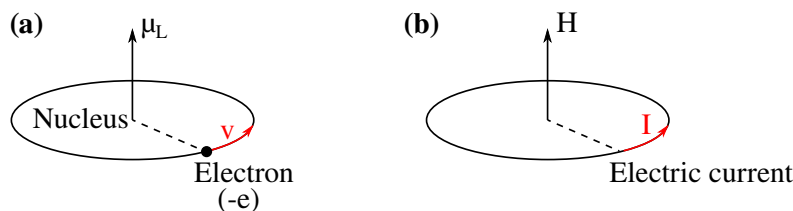


Figure 1.3 – (a) Représentation de l'origine du moment orbital d'un électron par son mouvement autour du noyau, tout comme (b) un courant électrique I dans une spire permet la création d'un champ magnétique.

Chacune de ces contributions est liée à la propriété qui lui a donné naissance (moment cinétique orbital \vec{L} et de spin \vec{S}) :

$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2m} \vec{L} \qquad \vec{\mu}_S = \frac{-g_S \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

où q est la charge de la particule ($-e$ pour l'électron), g_S le facteur de Landé¹ et $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e}$ le magnéton de Bohr. Le moment magnétique est essentiellement dû au moment magnétique des électrons. En effet, étant inversement proportionnel à la masse, le moment magnétique nucléaire est négligeable devant celui des électrons. Le moment orbital d'un atome est donc la somme des moments orbitaux des électrons, et le moment de spin de l'atome la somme des spins. Moment orbital et de spin interagissent entre eux par un couplage appelé spin-orbite pour former le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Le moment magnétique total est donc $\vec{\mu} = \vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$.

Le moment magnétique est en A.m^2 (on peut également l'exprimer en magnéton de Bohr μ_B) dans le système international². Il est souvent plus commode d'utiliser l'aimantation \vec{M} (en A.m^{-1}), qui est le moment magnétique par unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV}$$

Selon le remplissage des sous-couches électroniques et la taille de l'atome, le magnétisme ne sera pas le même.

Pour une sous-couche électronique complète, il y a autant d'électrons *up* que *down*. Le moment global est donc nul, ce qui signifie qu'une sous-couche pleine n'est pas magnétique. Deux théories permettent ensuite d'expliquer le ferromagnétisme : le modèle du magnétisme localisé, et celui du magnétisme itinérant, selon la forme et la distance au noyau des sous-couches électroniques incomplètes.

Dans le modèle du magnétisme itinérant, la sous-couche incomplète est une sous-couche périphérique, qui permet un grand recouvrement avec les sous-couches identiques des autres atomes dans un cristal (exemple du cobalt en figure 1.4a). Comme dans la théorie des bandes du transport électronique, les électrons sont alors délocalisés à tout le cristal. La structure cristallographique est donc déterminante, et l'éloignement du noyau les rend particulièrement sensibles aux influences extérieures. L'énergie de couplage avec le champ cristallin est très supérieure au couplage spin-orbite, ce qui entraîne un blocage du moment orbital (*quenching*). La principale contribution est donc le spin. C'est le cas des métaux de transitions (éléments dont les sous-couches d sont incomplètes) telles que le Fe, Co ou Ni (éléments dits $3d$ car leur sous-couche incomplète est la $3d$). Un bon indicateur de ce

¹ Facteur de Landé de l'électron : $g_S \approx -2,002$; du proton : $g_S \approx 5,586$; du neutron : $g_S \approx -3,826$

² Cette valeur peut également être donnée en Oersted (Oe), une table de conversion des unités magnétique est disponible en annexe A2.

type de ferromagnétisme est un moment de spin total non entier : le spin atomique ne pouvant prendre que des valeurs entières (chaque spin ajoutant $1 \mu_B$), des moments de spin non entiers ne peuvent être obtenus que par des effets de délocalisations électroniques dans le cristal (Fe : $2,2\mu_B$; Co : $1,7\mu_B$; Ni : $0,6\mu_B$).

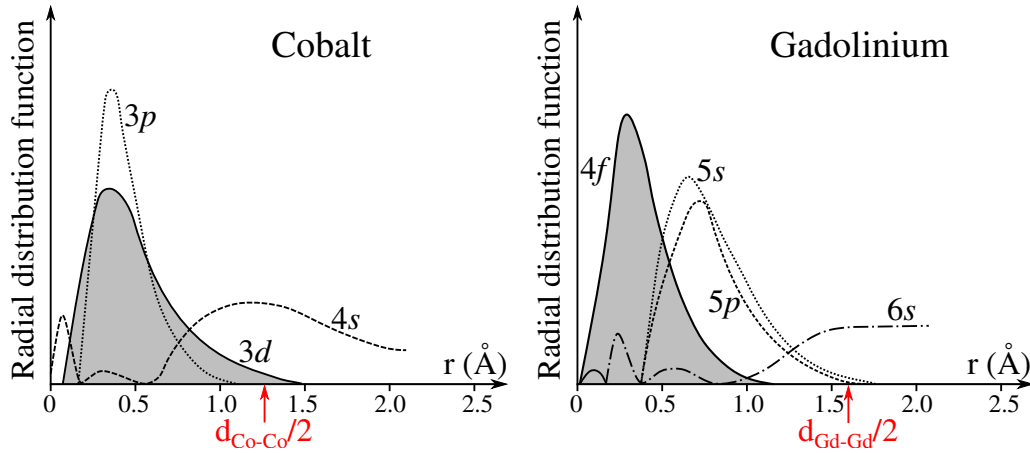


Figure 1.4 – Fonctions de distribution radiales des sous-couches électroniques externes du cobalt et du gadolinium. Les distances repérées par une flèche sont les distances inter-atomiques minimales des éléments purs. Les sous-couches incomplètes, responsables du magnétisme, sont grisées (image de [3]).

Le modèle du magnétisme localisé permet d'expliquer le cas des éléments dont la sous-couche incomplète est proche du noyau (exemple du gadolinium en figure 1.4b). Pour ces éléments, le recouvrement des sous-couches incomplètes est impossible. Leurs propriétés magnétiques sont donc peu dépendantes de la configuration du cristal, puisque les sous-couches externes écrantent les influences extérieures. C'est le cas des terres-rares (éléments dont la sous-couche $4f$ est incomplète). Pour celles-ci, les orbitales $4f$, de faible extension spatiale, sont fortement liées au noyau. Il ne peut donc pas y avoir d'interaction directe entre les électrons $4f$ de deux atomes différents. Ce sont alors des électrons de conduction qui vont, par le passage près d'un atome de terre rare, agir localement avec les électrons $4f$. Ce couplage indirect est nommé RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) et peut donner naissance au ferromagnétisme dans les terres-rares si cette interaction est positive [4].

Pour les ferromagnétiques, le couplage d'échange entre moments magnétiques des électrons d'atomes voisins conduit à un alignement préférentiellement parallèle (c'est le cas du fer, nickel et cobalt). Les matériaux dont le couplage préférentiel est antiparallèle sont appelés antiferromagnétiques (cas du chrome). Leur aimantation spontanée est donc nulle.

Lorsque le matériau comporte deux types d'atomes, les moments magnétiques de certains éléments peuvent être parallèles entre eux et antiparallèles à ceux des autres éléments : c'est le ferrimagnétisme (cas du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

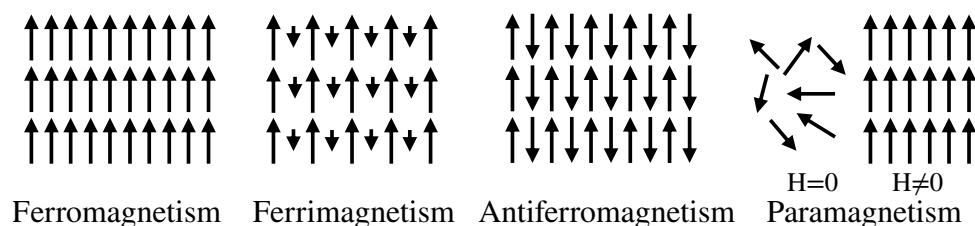


Figure 1.5 – Représentation des moments magnétiques pour les différents types de matériaux existants.

1.1.5 Domaines de Weiss et parois de domaines

Même lorsqu'ils sont monocristallins, les matériaux ferromagnétiques sont divisés en domaines de Weiss (de l'ordre de la dizaine de μm) dont les moments sont dans la même direction (figure 1.6). Ces domaines sont séparés par des parois. Lorsque le matériau n'est pas aimanté, les domaines ont des moments dans des directions aléatoires. Lorsqu'il est soumis à une excitation magnétique, les domaines dans le sens du champ grandissent, au détriment des autres (figure 1.7). À la saturation, il ne subsiste qu'un seul domaine, dans la direction du champ.

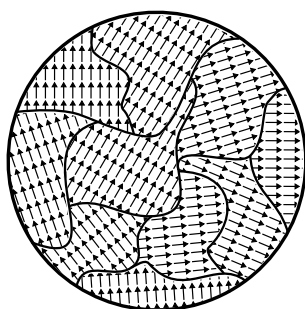


Figure 1.6 – Illustration des domaines de Weiss d'un matériau magnétique.

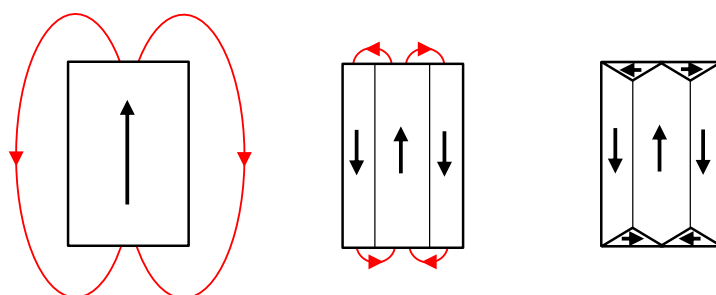


Figure 1.7 – Influence du nombre de domaines de Weiss sur le champ rayonné par un cristal ferromagnétique. Une augmentation du nombre de domaines permet la diminution du champ rayonné, mais les parois étant énergivores, il y a équilibre entre pertes par le rayonnement et par le nombre de parois. Figure adaptée de [5].

Les parois qui séparent les domaines de Weiss permettent de diminuer le champ total rayonné par le matériau (figure 1.7) en fermant les lignes de champ. Cependant, les parois sont coûteuses en énergie et il y a donc compétition entre la diminution de l'énergie due

à la baisse du champ rayonné permise par la création de domaines et le coût des parois de domaines nécessaires à la création de ces domaines. Il existe deux types de parois de domaines : les parois de Néel (où le renversement se fait dans le sens de la normale à la paroi) et les parois de Bloch (où le renversement se fait dans le sens de la paroi). Celles-ci sont représentées en figure 1.8.



Figure 1.8 – Types de parois de domaines : (a) paroi de Néel ; (b) paroi de Bloch.

Ceci permet de comprendre les hystérèses observées en figure 1.2 : à partir d'un matériau ferromagnétique désaimanté, lorsque H augmente, les moments magnétiques vont peu à peu s'aligner dans le sens de l'excitation magnétique, jusqu'à ce qu'ils soient tous parallèles à H : l'aimantation M est alors maximale et égale à l'aimantation à saturation M_s . Partant de ce point, lorsque l'on diminue H , certains moments vont se désaligner progressivement sous l'effet de l'excitation thermique, mais une majorité va rester alignée y compris lorsque l'on aura atteint $H = 0$: on est à l'aimantation rémanente M_r . Pour désaimanter le matériau, il faut alors imposer une excitation opposée à celle précédemment appliquée H_c (champ coercitif), au-delà de laquelle on aimante le matériau dans l'autre sens.

Des recherches sont menées afin de repousser les limites des champs coercitifs, qu'il s'agisse de les minimiser ou de les augmenter. Aujourd'hui, il existe un facteur 10^8 entre les matériaux dits ferromagnétiques doux (faible H_c) et les plus durs (fort H_c) :

- $H_c \lesssim 1 \text{ A.m}^{-1}$: ferromagnétiques les plus doux ; entre autres utilisés lorsqu'il y a des aimantations et désaimantations successives, l'hystérésis étant cause de pertes énergétiques. Leur faible champ coercitif les rend vulnérable à une désaimantation par la température.
- $H_c \gtrsim 10^6 \text{ A.m}^{-1}$: ferromagnétiques durs, souvent utilisés comme aimants permanents. Le grand champ coercitif permettant à l'aimantation rémanente de résister aux attaques extérieures (champ démagnétisant, température...).

1.1.6 Considérations énergétiques et ordres de grandeurs

L'énergie totale d'un objet aimanté peut être écrite sous la forme [6] :

$$\boxed{\text{Énergie d'un matériau aimanté} \quad E = E_{\text{exchange}} + E_{\text{anisotropy}} + E_{\text{Zeeman}} + E_d} \quad (1.6)$$

- $E_{\text{ex}} = A_{\text{ex}} \int \text{grad}^2 (\vec{M}/M_s) dV$ est l'énergie d'échange, créée par l'interaction coulombienne. A_{ex} est la constante d'échange. C'est cette énergie qui est responsable

du couplage préférentiellement parallèle (cas du ferromagnétisme) ou antiparallèle (antiferromagnétisme et ferrimagnétisme) des moments de certains matériaux. Le modèle de Heisenberg de 1928 décrit le couplage entre deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j par l'expression : $W_{i,j} = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, où J_{ex} est appelée intégrale d'échange. Cette dernière dépend des fonctions d'onde électroniques et surtout de leur recouvrement, donc de la distance entre les atomes. Le ferromagnétisme est obtenu pour des intégrales d'échanges positives, comme c'est le cas pour le fer, le cobalt et le nickel (figure 1.9a). Il est par conséquent possible d'obtenir un alliage ferromagnétique à partir de matériaux non ferromagnétiques, comme c'est le cas pour le MnBi, le MnAl ou encore le Mn₃Ge (le manganèse et l'aluminium sont paramagnétiques, le bismuth et le germanium sont diamagnétiques).

- $E_{\text{anisotropy}}$ est l'énergie d'anisotropie $\int K_u \sin^2 \theta dV$, qui traduit l'orientation préférentielle du moment magnétique. Elle peut avoir plusieurs contributions, la principale étant la magnéto-cristalline, due à la structure cristallographique et aux interactions spin-orbite. θ est l'angle entre la direction d'aimantation \vec{M} et un axe dit de facile aimantation (*easy axis*), vers lequel tend naturellement à s'aligner l'aimantation (du fait de la structure du cristal) (figure 1.9b). K_u est la constante d'anisotropie. Les matériaux à forte anisotropie (comme les phases tétraogonales, qui possèdent une élongation ou un écrasement de l'axe c par rapport à une structure cubique) possèdent généralement une grande constante d'anisotropie magnéto-cristalline (on note alors la constante d'anisotropie K_i où i est l'axe du cristal). Il existe également une composante d'anisotropie de forme, issue de la forme du matériau magnétique lui-même à l'échelle macroscopique, une anisotropie de surface, ou même une anisotropie de contrainte (tableau 1.1)
- $E_{\text{Zeeman}} = -\int \vec{M} \cdot \vec{H} dV$ est l'interaction Zeeman, engendrée par l'interaction entre l'aimantation de la particule et une excitation magnétique.
- $E_d = -\frac{\mu_0}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV$ est l'énergie de désaimantation (aussi appelée énergie dipolaire), créée par la particule sur elle-même (\vec{H}_d est le champ démagnétisant).

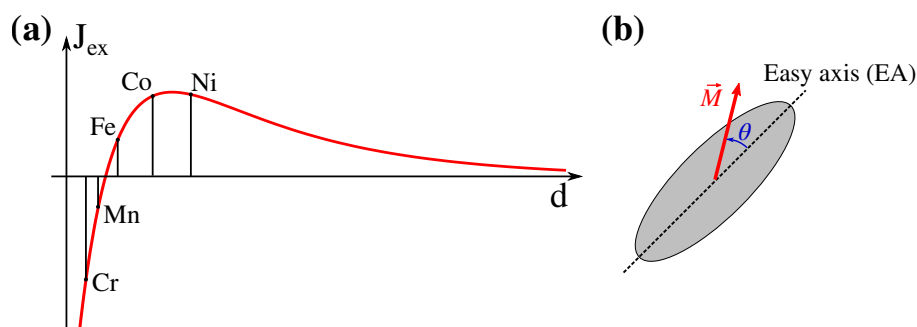


Figure 1.9 – (a) Courbe de Bethe-Slater de l'intégrale d'échange J_{ex} en fonction de la distance d entre les spins. (b) Schéma d'une particule magnétique anisotrope montrant l'axe de facile aimantation, vers lequel le moment tend préférentiellement à s'aligner.

Anisotropy	Energy	Contribution	Order
Magneto-crystalline	Crystal field	K_1	$1-10^7 \text{ J.m}^{-3}$
Shape	Magneto-static	$1/4\mu_0 M_s^2(3\mathcal{D} - 1)$	$10^{-3} - 0.5 \text{ J.m}^{-3}$
Surface		K_s	$10^{-4} - 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$
Stress-induced	Magneto-elastic	$3 \lambda_s \sigma / 2$	$0 - 0.1 \text{ J.m}^{-3}$

Tableau 1.1 – Principales contributions à l'énergie d'anisotropie avec leurs ordres de grandeurs respectives et leur notation. λ_s est la magnéto-striction spontanée, et σ la contrainte [1].

Les rapports d'énergies permettent d'établir les longueurs caractéristiques des matériaux ferromagnétiques. L'énergie de couplage est responsable de l'organisation en domaines de Weiss de moments parallèles. Cette énergie est principalement en compétition avec l'énergie de désaimantation, qui tend à diminuer le champ rayonné. La longueur caractéristique de ce couplage, appelée longueur d'échange l_{ex} , est donc le rapport de ces énergies dans une grandeur homogène à une distance (équation 1.7).

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (1.7)$$

La séparation des domaines de Weiss se fait elle sur une distance D_{dw} qui dépend de la constante d'échange A_{ex} et de la constante d'anisotropie K_u .

$$D_{dw} = \pi \sqrt{\frac{A_{ex}}{K_u}} \quad (1.8)$$

Pour des particules sphériques, il est également possible de définir un rayon critique R_{sd} , en dessous duquel une particule est mono-domaine.

$$R_{sd} \approx 9 \frac{\sqrt{A_{ex} K_u}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.9)$$

Une particule mono-domaine ne se comporte pas nécessairement comme un macro-spin unique pour autant. Il faut pour cela que la particule ait une taille inférieure à la longueur de cohérence R_{coh} . Cette valeur est généralement prise comme $R_{coh} \sim 5l_{ex}$.

Ces grandeurs sont données dans le tableau 1.2 pour différents matériaux.

1.1.7 Effet de la température

Un matériau ferromagnétique soumis à un chauffage peut voir l'agitation thermique dépasser son énergie d'échange, et donc perdre son aimantation : c'est la température de Curie, au-delà de laquelle un ferromagnétique devient paramagnétique. En effet, les

	A_{ex} (pJ.m ⁻¹)	M_s (kA.m ⁻¹)	K_u (kJ.m ⁻³)	l_{ex} (nm)	D_{dw} (nm)	R_{sd} (nm)	R_{coh} (nm)
Co	31	1440	410	3.4	24	56	17
Fe	21	1710	48	2.4	64	10	12
Nd ₂ Fe ₁₄ B	8	1280	4900	1.9	3.9	110	9.5

Tableau 1.2 – Grandeurs caractéristiques pour différents matériaux ferromagnétiques [1].

fluctuations thermiques (qui apportent une énergie $k_B T$) vont progressivement désaligner les moments magnétiques, jusqu'à perte de l'aimantation permanente.

De même, un antiferromagnétique devient paramagnétique au-dessus de la température de Néel. Son aimantation augmente donc s'il est soumis à une excitation magnétique pendant le chauffage.

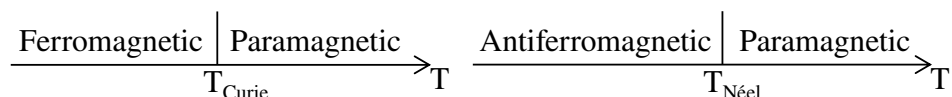


Figure 1.10 – Effet de la température sur les ferromagnétiques et les antiferromagnétiques.

1.1.8 Mécanisme de retournement

1.1.8.1 Modèle de Stoner-Wohlfarth du retournement de l'aimantation d'une particule unique

Pour un unique moment magnétique, le modèle le plus simple de description du retournement est le modèle de Stoner-Wohlfarth [7], qui permet également de décrire des systèmes mono-domaines (systèmes dont l'ensemble des moments se comportent comme un unique macro-spin, et se retournent donc de manière cohérente) plongés dans un champ magnétique appliqué \vec{H} (figure 1.11a). Le système est confiné au plan défini par l'axe de facile aimantation et de l'excitation magnétique, dans lequel reste le moment de la particule, de norme M_s , sans considération des fluctuations thermiques.

L'énergie de la particule consiste donc uniquement en l'énergie d'anisotropie et l'énergie Zeeman (équation 1.10).

$$\boxed{\text{Énergie magnétique d'une particule de Stoner-Wohlfarth}} \quad E = E_{\text{anisotropy}} + E_{\text{Zeeman}} = K_u V \sin^2 \theta - \mu_0 H M_s V \cos(\Psi + \theta) \quad (1.10)$$

Le tracé de cette énergie en fonction de θ pour plusieurs valeurs de H est donné en figure 1.11b. À $H = 0$, le seuil d'énergie à franchir pour le renversement est $K_u \times V$. Dans

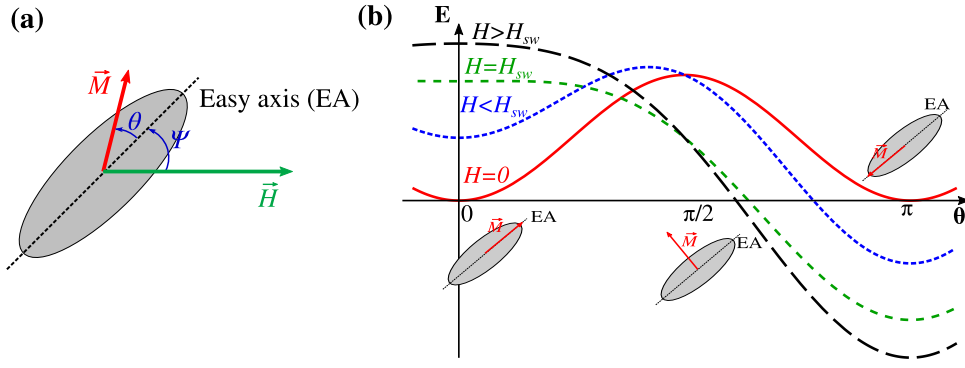


Figure 1.11 – (a) Modèle de Stoner-Wohlfarth de la description du retournement d’une particule anisotrope mono-domaine. (b) Profil d’énergie d’une particule de Stoner-Wohlfarth en fonction de l’angle entre \vec{M} et l’axe de facile aimantation, pour différentes valeurs de champ.

le cas général, le champ à appliquer pour permettre le retournement H_{sw} est obtenu par la minimisation de l’énergie. Une réécriture de l’énergie permet de faire apparaître un champ caractéristique H_a :

$$\frac{E}{2K_u V} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cos(2\theta) - \frac{H}{H_a} \cos(\Psi + \theta) \quad (1.11)$$

Ce champ H_a est appelé champ d’anisotropie (et parfois champ de retournement intrinsèque de la particule) (équation 1.12), et représente le champ caractéristique du retournement.

$$H_a = \frac{2K_u}{\mu_0 M_s} \quad (1.12)$$

Le tracé des courbes d’hystérésis pour une mesure de la composante de M parallèle au champ H (composante $M \cos(\Psi + \theta)$) dépend de l’angle entre EA et le champ (figure 1.12a). Lorsque le champ est appliqué à 90° de l’axe facile (selon l’axe difficile), il n’y a pas d’hystérésis, mais la saturation a lieu au même champ : le champ d’anisotropie. On peut donc exprimer le champ en fonction de sa composante parallèle ($H_{\parallel} = H \cos \Psi$) et orthogonale ($H_{\perp} = H \sin \Psi$) à EA. L’équilibre ayant lieu à $\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0$, on obtient :

$$\frac{H_{\perp}}{H_a \sin \theta} - \frac{H_{\parallel}}{H_a \cos \theta} = 1 \quad (1.13)$$

Le retournement (ayant lieu à $\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 0$) donne une équation paramétrique du champ de retournement $H_{sw\perp} = H_a \sin^3 \theta$ et $H_{sw\parallel} = -H_a \cos^3 \theta$. La représentation de ce champ de retournement se fait donc en représentation 2D par tracé de l’équation $H_{sw\parallel}^{2/3} + H_{sw\perp}^{2/3} = 1$, qui donne une figure appelée astroïde de Stoner-Wohlfarth (figure 1.12b). En dehors de l’astroïde, le minimum d’énergie est lorsque M est dans la direction du champ. À l’intérieur de l’astroïde, il existe un minimum stable et un métastable.

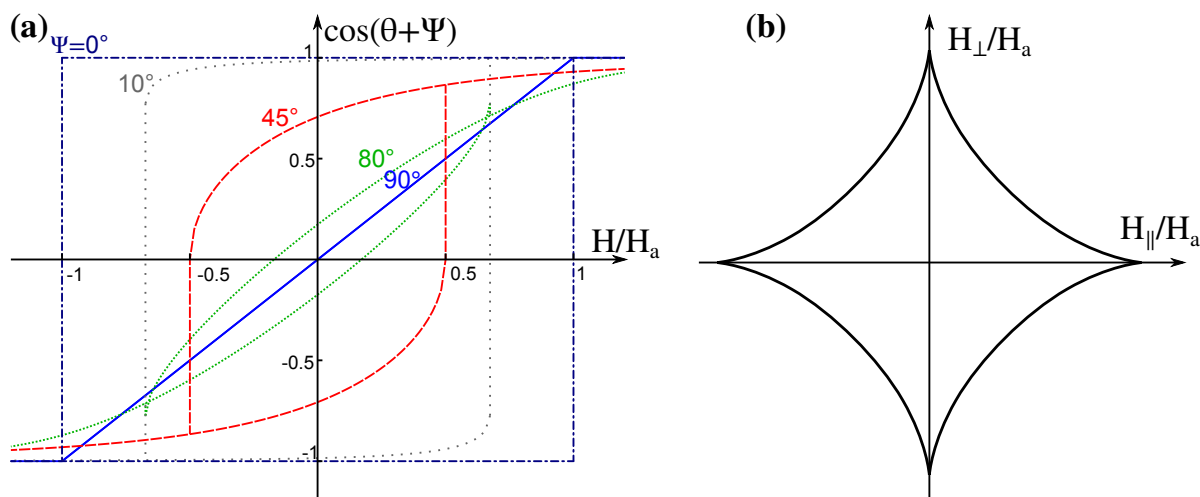


Figure 1.12 – (a) Courbes d’hystérésis de la composante parallèle au champ H du moment, pour différents angles entre H et EA. (b) Astroïde de Stoner-Wohlfarth, représentation du champ de retournement.

1.1.8.2 Retournement d’aimantation d’un objet multi-domaines

Pour un ensemble de plusieurs moments dont l’axe de facile aimantation est distribué aléatoirement, l’énergie d’anisotropie donne toujours l’ordre de grandeur de l’énergie à fournir pour entamer le début du retournement, qui s’effectue de manière non cohérente et fait intervenir la croissance des domaines de Weiss qui sont dans la direction du champ appliqué. Les domaines de Weiss passent généralement par des défauts du cristal, moins bien couplés. Lors du retournement, ces mêmes défauts sont autant de points de départ du renversement, qui s’effectue en plusieurs étapes pour des ferromagnétiques :

1. Nucléation : le retournement commence dans une zone de défaut du cristal.
2. Extension : le retournement sort de la zone de défaut.
3. Propagation : de plus en plus de moments se retournent, entraînés par le couplage d’échange. La paroi de domaine se déplace.
4. (piégeage, éventuellement) : d’autres défauts non retournés peuvent bloquer momentanément (ou définitivement, si l’énergie apportée n’est pas suffisante) la paroi de domaine.

Le champ coercitif est une propriété extrinsèque, difficile à maîtriser puisqu’il dépend des défauts qui jouent à la fois le rôle de site préférentiel de nucléation (favorisant le retournement d’aimantation) et le rôle de barrière à la propagation des parois de domaines (retardant le retournement). Déduire H_c de K_u en utilisant la relation $H_a = 2K_u/(\mu_0 M_s)$, dans les faits, mène à surestimer H_c d’un ordre de grandeur : $H_c \ll H_a$. Ceci constitue

le paradoxe de Brown, et met en évidence que le processus de retournement³ prend naissance sur les défauts magnétiques du matériau (défaut de composition, cristallin, contraintes...) [3]. Le facteur de Kronmüller [8] permet de rendre compte de ces phénomènes en introduisant un facteur phénoménologique α tel que : $H_N = \alpha 2K_u / (\mu_0 M_s) - \mathcal{D}M_s$. On estime que la limite haute réalisable pour les meilleurs aimants de NdFeB obtenus après les optimisations récentes des procédés de fabrication est proche de $\alpha = 0,3$ [2].

1.2 Aimants permanents

Un aimant permanent est un matériau aimanté qui rayonne un champ magnétique intense (une fraction de T) à l'extérieur, et qui oppose une grande résistance à la désaimantation (de l'ordre de 1 T ou plus). Les aimants permanents sont nécessaires au fonctionnement de nombreux appareils du quotidien : ordinateurs, téléphones, moteurs, générateurs, haut-parleurs, disque-durs. La révolution numérique et les changements dus à la transition énergétique entraînent un besoin croissant, et demandent des aimants de plus en plus puissants. En doublant les performances des aimants présents dans une voiture électrique, l'efficacité du moteur pourrait être augmentée de 70% [9].

La plupart des applications nécessitant des champs magnétiques forts ont longtemps utilisé des électro-aimants pour générer des champs magnétiques, qui ne comportaient pas alors les sérieux inconvénients des aimants permanents :

- faible champ rayonné,
- obligation de préparer les aimants sous certaines formes afin d'éviter la désaimantation spontanée,
- température de Curie trop basse,
- sensibilité à l'oxydation.

Cependant, un certain nombre d'avancées, notamment la découverte de nouveaux matériaux, ont permis de pallier certains de ces aspects.

1.2.1 Performances des aimants permanents

La performance d'un aimant se mesure par le travail fourni par unité de volume, caractérisé par le produit énergétique (*energy product*), $(BH)_{\max}$ (kJ.m⁻³), qui traduit à la fois l'intensité de son champ magnétique rayonné et sa résistance à la désaimantation.

Ce produit peut être calculé à partir d'une courbe BH pour une forme donnée en multipliant les valeurs de l'induction B et de l'excitation magnétique H permettant de maximiser

³Le champ de nucléation est un champ qui permet le retournement d'un ou plusieurs moments susceptibles d'entamer le retournement global. On a donc $H_N \geq H_{sw}$. On préférera cependant parler de champ de nucléation lorsqu'on étudie plusieurs moments.

l'aire sous la courbe d'induction dans le second cadran (figure 1.13).

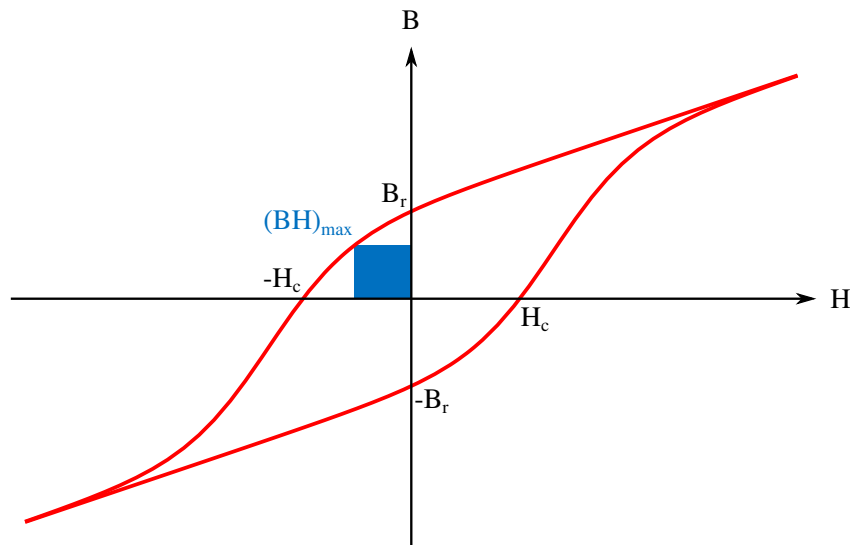


Figure 1.13 – Produit énergétique sur la courbe d'induction. L'aire en bleu est l'aire maximale que l'on peut obtenir pour un rectangle sous la courbe.

Cependant, si depuis le début du 20^e siècle le produit énergétique des aimants fabriqués doublait tous les 12 ans environ avec la découverte puis l'optimisation de nouveaux matériaux, il y a stagnation depuis 1996 (figure 1.14) avec les aimants au néodyme (alliage $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), qui permettent un produit énergétique de près de $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-3}$.

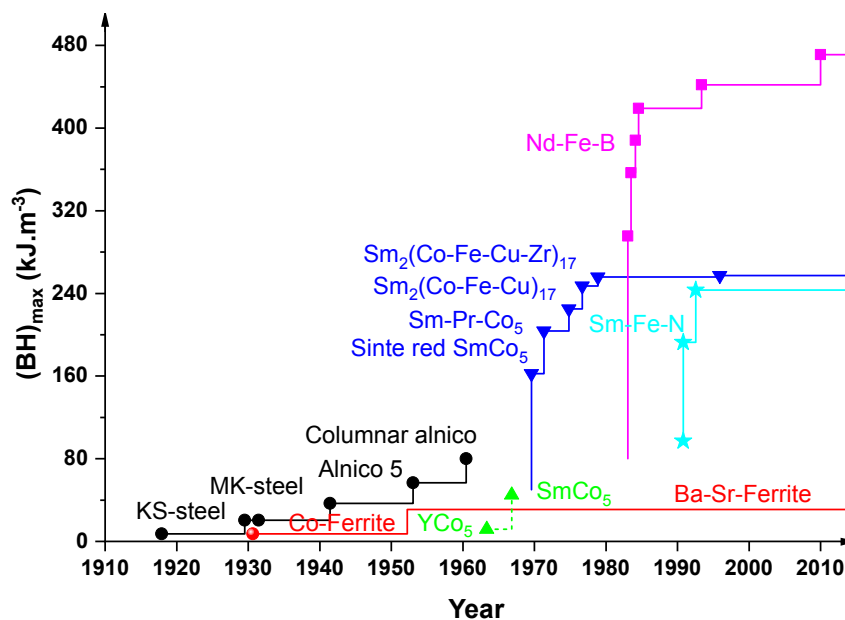


Figure 1.14 – Évolution du produit énergétique en fonction du temps (image de [1]).

Cette stagnation est révélatrice d'un besoin de changement d'approche, pour lequel il est nécessaire de comprendre les facteurs d'influence du produit énergétique.

1.2.2 Facteurs d'influence

Tous les atomes ne sont pas porteurs du même moment magnétique. Les contributions des moments magnétiques (orbital et de spin) dépendent fortement de la composition atomique, dont le nombre d'électrons. La courbe de Slater-Pauling (figure 1.15) est une représentation du moment magnétique par atome en fonction du nombre d'électrons de valence. Il ne suffit pourtant pas de préparer un bloc massif de l'élément le plus haut sur cette courbe ($\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$) : il donne au mieux une idée du moment à saturation du matériau. Mais en l'absence de champ externe, le besoin de minimiser le champ rayonné engendrera un moment rémanent nul. Il est donc nécessaire de bloquer un maximum de moments magnétiques, c'est-à-dire d'augmenter la coercivité.

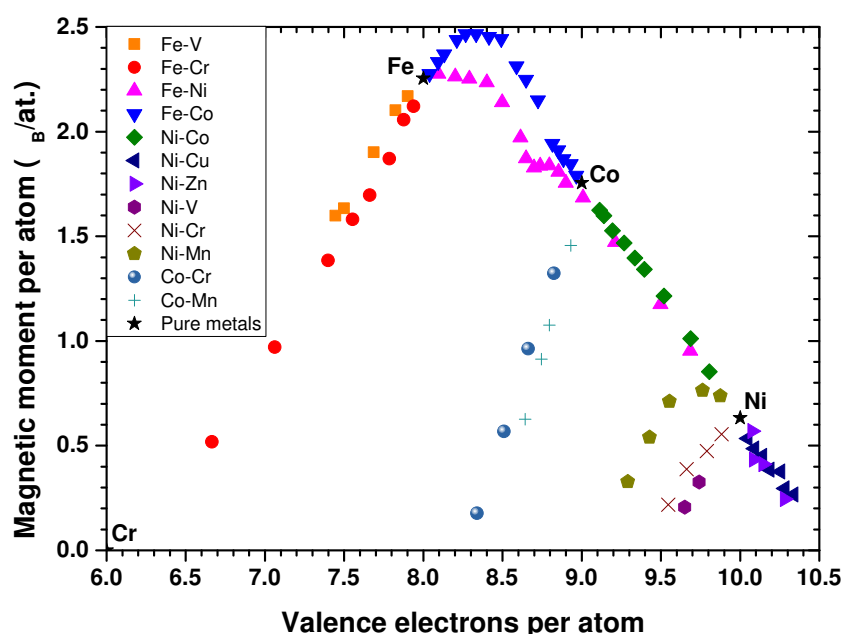


Figure 1.15 – Moment par atome en fonction du nombre d'électrons de valence [1].

Pour cela, on peut tenter de jouer sur chaque étape du retournement présentée précédemment. La plus évidente est de retarder au maximum la nucléation, donc d'utiliser des systèmes à forte anisotropie uniaxiale et de réduire l'influence des défauts. Les défauts sont généralement des sites de nucléation, mais leur présence permet également de ralentir la propagation du retournement en bloquant les parois de domaines.

Le cas du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est un bon exemple d'une telle structuration, d'où son produit énergétique. Tout comme les aimants au SmCo_5 qui les ont précédé, les aimants au néodyme ont une structure granulaire obtenue à l'origine par broyage en grains du composé massif. La durée de broyage permet d'influer sur la taille de ces grains, et donc sur la coercivité (figure 1.16). Des grains trop petits rendent la nucléation trop facile, des grains trop gros n'empêchent plus la propagation du retournement une fois la nucléation effectuée.

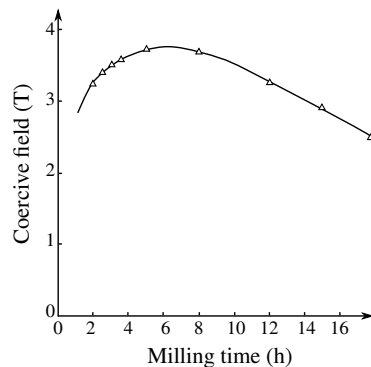


Figure 1.16 – Champ coercitif en fonction du temps de broyage du SmCo_5 [10].

Les progrès du produit énergétique du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ont été réalisés par une optimisation de cette structure microscopique rendue possible par une synthèse par trempe sur roue, broyage et frittage afin d'obtenir des grains de la bonne taille, fortement liés et orientés dans la même direction pour tirer également parti de l'anisotropie de forme (en plus de l'anisotropie magnéto-cristalline du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Au cours de la synthèse, les grains magnétiques sont isolés par une phase secondaire riche en Nd. Le facteur de remplissage f et l'orientation de ces grains ont un effet important sur le produit énergétique (figure 1.17).

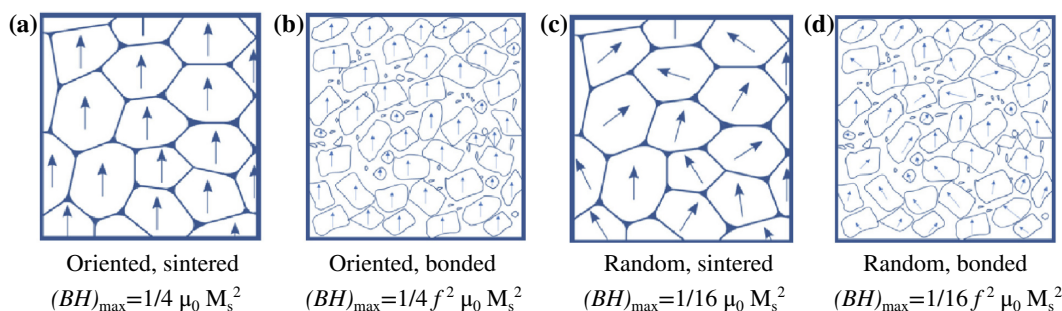


Figure 1.17 – Influence de la microstructure et de la synthèse sur le produit énergétique. (a) Grains orientés obtenus par frittage, (b) grains orientés et liés dans une résine non magnétique, (c) grains orientés aléatoirement obtenus par frittage, (d) grains orientés aléatoirement liés dans une résine non magnétique [11]. f est un facteur de remplissage.

Cette synthèse est aujourd'hui extrêmement bien maîtrisée, et les progrès du produit énergétique sont plus rares et moins impressionnants. Il existe en effet une limite intrinsèque du $(BH)_{\text{max}}$ (notée avec l'indice en majuscule) : $(BH)_{\text{MAX}} = \mu_0 M_s^2 / 4$, atteinte pour un cycle d'hystérésis parfaitement carré (et pour lequel un facteur démagnétisant de 1/2 est utilisé). Cette limite est quasiment atteinte pour les aimants au néodyme [1] : $(BH)_{\text{MAX}} = 512 \text{ kJ.m}^{-3}$.

Les crises successives d'approvisionnement en matières premières sont un des moteurs du développement de nouveaux types d'aimants : l'instabilité politique au Zaïre dans les années 1960 (fournissant alors près de 90% de la production mondiale de Co, nécessaire aux aimants AlNiCo_5), a motivé le recours aux terres rares (avec le NdFeB). De nos jours, la production actuelle en terres rares est de $1,4 \cdot 10^5$ t par an, dont 80% proviennent de Chine

[11]. Cette concentration de la production a entraîné en 2011 une crise des prix, qui, couplée à des considérations écologiques (l'extraction de terres rares est extrêmement polluante), sont autant de raisons supplémentaires du développement d'aimants permanents puissants sans matériaux dits d'intérêt stratégique.

1.3 Aimants nanocomposites

1.3.1 Principe

Dès 1965, Goto *et al.* [12] étudient le couplage de films ferromagnétiques doux placés sur un substrat ferromagnétique dur, permettant d'étudier la distance de cet *exchange-spring coupling*.

Des calculs théoriques de Kneller *et al.* en 1991 [13] mettent à profit cette idée de couplage de phases et montrent qu'il est possible de réaliser de puissants aimants permanents à l'aide d'un assemblage de ferromagnétiques durs et doux couplés par échange, afin de tirer parti du meilleur des deux mondes : la forte anisotropie de la phase dure permettant une grande coercivité, et une phase à forte aimantation, nécessairement plus douce (figure 1.18). Une des grandes difficultés de la préparation de ces *exchange-spring magnets* est le contrôle à l'échelle nanométrique de la structure afin de coupler les deux phases.

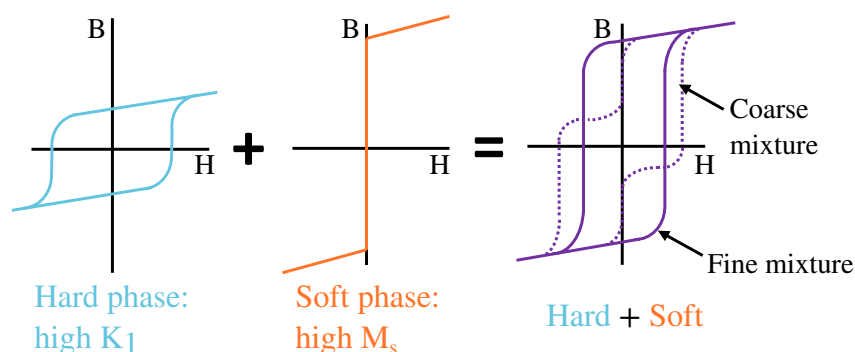


Figure 1.18 – Principe d'un aimant nanocomposite, combinant une phase ferromagnétique dure à forte anisotropie magnéto-cristalline et une phase douce à forte aimantation, dans le cas d'un bon et d'un mauvais couplage.

Partant d'un système unidimensionnel, Kneller *et al.* montrent que les grandeurs caractéristiques importantes sont la taille des parois de domaine et la longueur d'échange : pour que la phase dure « retienne » au maximum le retournement de la phase douce, cette dernière doit être d'une taille inférieure à une taille critique δ_c , correspondant à la plus petite taille de domaine, c'est-à-dire deux fois la largeur d'une paroi de domaine de la phase dure (notée avec un indice h) dans la matrice (notée avec un indice s s'il s'agit de la phase douce) :

$$\delta_c = \pi \sqrt{\frac{A_{ex}}{2K_{u,h}}} \quad (1.14)$$

Des valeurs typiques ($A_{ex,s} = 10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$, $K_{u,h} = 2 \cdot 10^6 \text{ J.m}^3$) donnent une taille critique des inclusions dures d'environ 5 nm. En cas d'inclusions de taille très supérieure à cette taille critique, la courbe de désaimantation sera concave, au lieu de convexe. Dans ce modèle, le matériau de plus grand produit énergétique est constitué en majeure partie de la phase douce afin de maximiser l'aimantation, formant un nanocomposite dur@doux, avec une fraction volumique de phase dure de l'ordre de 9%.

Des calculs ultérieurs de Skomski *et al.* [14] ont montré que le produit énergétique de nanocomposites pourrait atteindre le MJ.m^{-3} , soit deux fois plus que les meilleurs aimants permanents actuellement disponibles. Dans leur étude, le nanocomposite est de type doux@dur. Partant d'une simple inclusion sphérique douce, leur modèle donne une taille d'inclusion critique du même ordre de grandeur que le modèle de Kneller pour maximiser le champ de nucléation (figure 1.19). Aux faibles diamètres, ce champ sera égal au champ d'anisotropie de la matrice dure. Au-delà de la taille critique, une décroissance en $1/D^2$ est attendue. La distance entre inclusions douces est également importante : si elle est trop faible, la coercivité apportée par la matrice est perdue, du fait du couplage entre les inclusions elles-mêmes. La géométrie de l'inclusion a également un rôle important sur le champ de nucléation, les meilleurs résultats étant obtenus pour des inclusions sphériques [15].

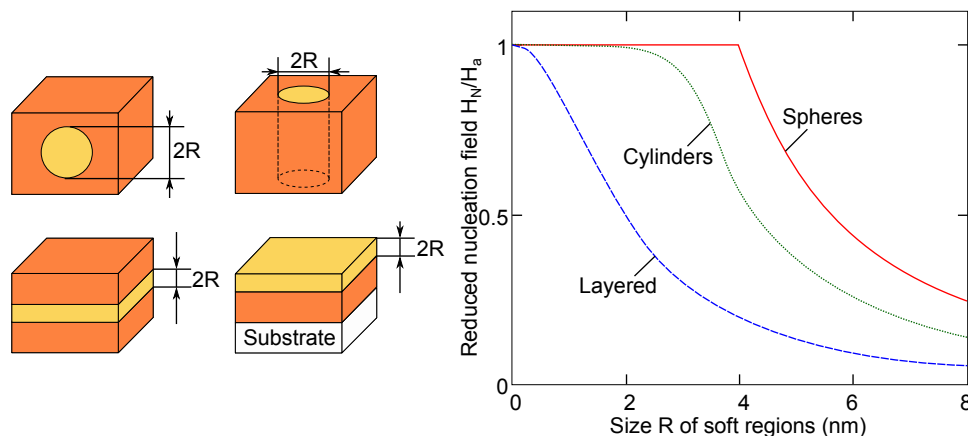


Figure 1.19 – Influence de la géométrie et du rayon de l'inclusion douce sur le champ de nucléation. Pour l'inclusion en couches minces, l'épaisseur est de $2R$. Issu de [15].

Dans le cas d'inclusions douces dans une matrice dure, la fraction f de la phase douce détériore la coercivité, qui devient au mieux $H_c = H_{c,h}(1 - f)$, où $H_{c,h}$ est la coercivité de la phase dure. Il existe donc un maximum du produit énergétique, qui décroît si $H_{c,h} < M_{s,h} - M_{s,s}/2$ ($M_{s,h}$ étant l'aimantation de la phase dure, $M_{s,s}$ celle de la phase douce). Pour un nanocomposite $\text{Fe@Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, la fraction de phase douce peut aller jusqu'à près de 90% selon la forme du cycle et $H_{c,h}$ [15].

1.3.2 Matériaux

Différents candidats pour les phases dures et douces sont présentés dans le tableau 1.3. Les trois premiers matériaux présentent une forte aimantation à saturation, requise pour la phase douce. Les quatre derniers sont des éléments à grande anisotropie magnéto-cristalline pouvant être utilisés en tant que phase dure.

	$\mu_0 M_s$ (T)	K_1 (kJ.m ⁻³)	D_{dw} (nm)
Co	1.81	410	24
Fe	2.15	48	64
Fe ₆₅ Co ₃₅	2.45	18	90
Nd ₂ FeB ₁₄	1.61	4900	3.9
L1 ₀ -FePt	1.43	6600	3.7
L1 ₀ -CoPt	1.00	4900	5.0
SmCo ₅	1.07	1720	3.6

Tableau 1.3 – Liste de divers candidats pour les phases douces et dures avec leurs propriétés [13].

Un aspect important à prendre en compte pour l'étude est le besoin de pouvoir séparer facilement la phase dure de la phase douce. Si le plus grand moment est obtenu pour le Fe₆₅Co₃₅, son utilisation dans une phase dure comportant du Fe ou du Co peut rendre difficile l'analyse des propriétés magnétiques : en réalisant, par exemple, des inclusions douces de Co dans du FePt-L1₀⁴ dur, les analyses magnétiques chimiquement spécifiques à un type d'atome donné permettront de sonder séparément la phase douce (par analyse des atomes de Co) de la phase dure (par analyse des atomes de Fe ou de Pt).

1.3.2.1 Co et alliages Fe_xCo_{1-x}

La grande aimantation à saturation du Fe et du Co rend l'utilisation des alliages de Fe_xCo_{1-x} particulièrement intéressante. Pour $0,50 \leq x \leq 0,65$, ils sont appelés alliages permendurs et sont très utilisés dans des transformateurs ou des générateurs électriques, où la faible coercivité couplée à leur aimantation imbattable (jusqu'à 2,45 T) permet un meilleur rendement (dans un transformateur, les pertes, dites pertes fer, sont proportionnelles à la largeur de l'hystérésis), et leur grande température de Curie ($\sim 900^\circ\text{C}$) permet de conserver leurs propriétés magnétiques dans des systèmes dégageant beaucoup de chaleur. La structure des alliages Fe-Co est chimiquement ordonnée de type B2 (CsCl) pour une teneur en Co comprise entre 25 et 70%, et devient cubique face centrée (*cfc* ou *face-centred cubic*, *fcc*) à plus haute concentration en Co [16]. Pour du Co pur, la phase stable du massif à pression ambiante est la phase hexagonal compact (*hcp*). Cependant, dans des nanoparticules de quelques nanomètres, sa structure *fcc* est plus stable [17, 18] (figure 1.20).

⁴ Un tableau des notations cristallographiques utiles est disponible en annexe A3.

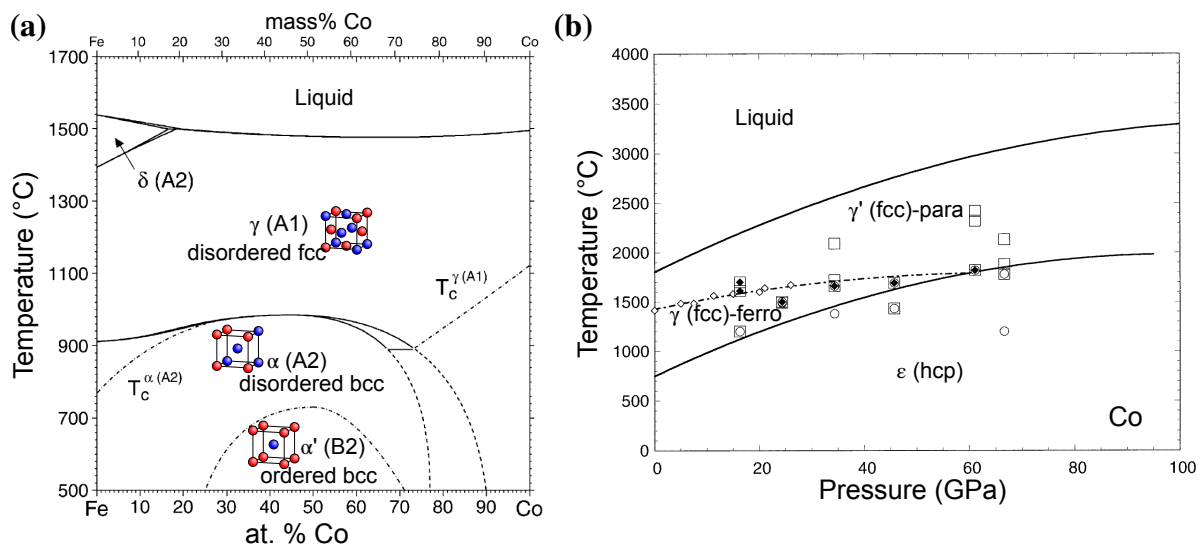


Figure 1.20 – (a) Diagramme de phase Fe-Co en fonction de la température [19, 20]. (b) Diagramme pression-température du Co [21].

1.3.2.2 FePt-L1₀ et autres alliages de Fe_xPt_{1-x}

Les alliages de Fe-Pt sont particulièrement étudiés pour leurs applications dans le domaine du magnétisme, et en particulier la phase tétragonale L1₀. Cette phase a en effet une grande anisotropie magnéto-cristalline, et pourrait être utilisée dans les mémoires magnétiques à haute densité. Contrairement aux composés terres rares-métaux de transition (RE-TM), cette phase est ductile et chimiquement inerte, et permettrait une densité de stockage de 0,15 Tbit/cm² (contre 0,12 actuellement) avec une bonne stabilité.

Le diagramme de phase (figure 1.21) montre qu'immédiatement sous la température de fusion, les alliages de Fe-Pt forment une solution solide A1 *fcc* (de paramètre de maille de 3,82 Å), c'est-à-dire chimiquement désordonnée (et de faible anisotropie). Pour un mélange quasi-équimolaire ($0,35 \leq x \leq 0,55$), la phase L1₀ est la plus stable à des températures inférieures à 1300°C. Dans cette phase, l'empilement d'un seul type d'atome (Fe ou Pt) en alternance conduit à une tétragonalisation de la maille, avec une contraction selon la direction d'empilement (appelée axe *c*), plus courte que les autres directions ($c = 3,72$ Å et $a = b = 3,86$ Å [22]). Cette distorsion conduit à la forte anisotropie uniaxiale magnéto-cristalline.

Pour une teneur en Pt inférieure à 35%, la phase obtenue en dessous de 900°C est une phase *fcc* de type Fe₃Pt-L1₂ ($a = 3,76$ Å), et une teneur en Pt supérieure à 55% mène au FePt₃-L1₂ également *fcc* ($a = 3,87$ Å). Les propriétés magnétiques de ces phases sont regroupées dans le tableau 1.4.

Le broyage et la métallurgie de poudre est difficile à mettre en œuvre, du fait de la ductilité du FePt. Bien que la phase L1₀ soit stable sous les 1300°C, les films de FePt déposés par pulvérisation cathodique (*sputtering*) sous 400°C présentent la phase A1 du fait d'un

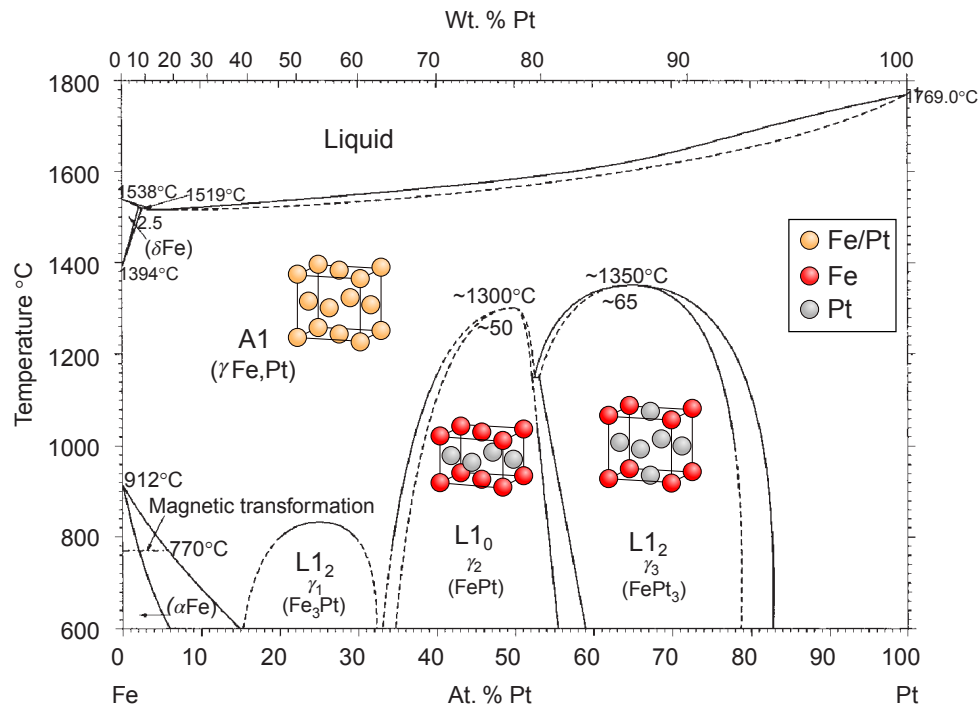


Figure 1.21 – (a) Diagramme de phase Fe-Pt en fonction de la température [23].

	Fe ₃ Pt	FePt	FePt ₃
Disordered	paramagnetic	ferromagnetic $\mu_0 M_s \approx 1.5$ T low anisotropy	ferromagnetic
Ordered	ferromagnetic $\mu_0 M_s \approx 1.7$ T low anisotropy	ferromagnetic $\mu_0 M_s \approx 1.43$ T high anisotropy	T < 160 K : paramagnetic T > 160 K : anti-ferromagnetic

Tableau 1.4 – Propriétés des alliages ordonnés et désordonnés de FePt [24].

blocage cinétique [25]. Les films doivent alors être recuits à une température supérieure à 640°C pour permettre la transition vers la phase L1₀ par diffusion [26], ou déposés sur des substrats chauffés [27].

Un recuit à plus de 640°C peut s'avérer coûteux dans l'industrie, c'est pourquoi d'autres techniques d'obtention de la phase L1₀ à plus basse température ont été étudiées [28] :

- ajout d'un élément chimique supplémentaire (dopage) : Maeda *et al.* [29] ont observé qu'un dopage avec du cuivre permet l'obtention de la phase tétragonale avec un recuit à 300°C seulement, avec une baisse modérée de la coercivité comparé au FePt-L1₀ pur obtenu par recuit à 700°C. Des résultats similaires avec des atomes d'argent ont également été obtenus [30, 31].
- Contrainte mécanique : la tétragonalisation entraîne une augmentation du paramètre de maille a et une diminution du paramètre c . On peut donc raisonnablement

s'attendre à un changement de phase lorsqu'un bloc massif de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ A1 est soumis à une compression dans une direction et/ou un étirement dans les autres directions. Des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique sous haute pression à 400°C ont permis l'obtention de la phase L1_0 sur un substrat de verre [32].

- Irradiation : des déplacements ioniques induits par un bombardement par des ions He^+ à une énergie de 130 keV entraînent un échauffement local qui favorise la mise en ordre L1_0 [33, 34].

Ces méthodes mènent généralement à des films polycristallins dont l'orientation de l'axe c est plus ou moins aléatoire et dépend du substrat. Pour maximiser l'anisotropie magnéto-cristalline, l'orientation de l'axe c sur de grandes distances (*i.e.* la texturation) est essentielle.

La meilleure texturation possible est obtenue en épitaxie (c'est-à-dire quand le FePt ne forme que des cristaux de même orientation, voire un cristal unique). La croissance de films minces en épitaxie de $\text{FePt}(001)$ (axe c hors du plan de dépôt, dans la direction de croissance) peut être obtenue sur $\text{MgO}(100)$ (oxyde de magnésium), mais le $\text{SrTiO}_3(100)$ (titanate de strontium) présente une différence de paramètre de maille moindre (2% contre 8,5% pour le $\text{MgO}(100)$) [28]. Le substrat est alors chauffé pendant ou après le dépôt. Des couches d'amorce de Pt (différence de maille de 2%) permettent également l'épitaxie [35, 36].

L'épitaxie reste cependant complexe à mettre en œuvre : vitesse de dépôt très lente et la contrainte sur le choix du substrat peut être problématique. D'un point de vue magnétique, l'axe c est l'axe de facile aimantation. Pour obtenir une anisotropie uniaxiale, la seule orientation préférentielle des axes c dans une direction suffit. Des méthodes de préparation de FePt-L1_0 texturées ont été développées par dépôts en alternance de couches minces de Fe et de Pt sur un substrat chauffé ou chauffé après dépôt [37, 38, 39]. La finesse des couches minces déposées permet aux atomes de Fe et de Pt de se mettre facilement en ordre grâce à l'énergie thermique, en favorisant un axe c hors du plan de dépôt.

1.3.2.3 CoPt-L1_0 et autres alliages de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Le diagramme de phase du Co-Pt est similaire à celui du Fe-Pt (figure 1.22) : une phase L1_0 tétragonale à forte anisotropie pour des teneurs en Pt comprises entre 40 et 75% ($0,25 \leq x \leq 0,6$) mais le rapport $c/a = 0,97$ ($c = 3,70 \text{ \AA}$ et $a = b = 3,80 \text{ \AA}$ [22]) plus faible que pour le FePt mène à une anisotropie magnéto-cristalline plus petite. Son aimantation est également plus faible que le FePt.

1.3.2.4 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés magnétiques, le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est également un bon candidat pour la phase dure d'un nanocomposite grâce à son anisotropie identique au CoPt-L1_0 .

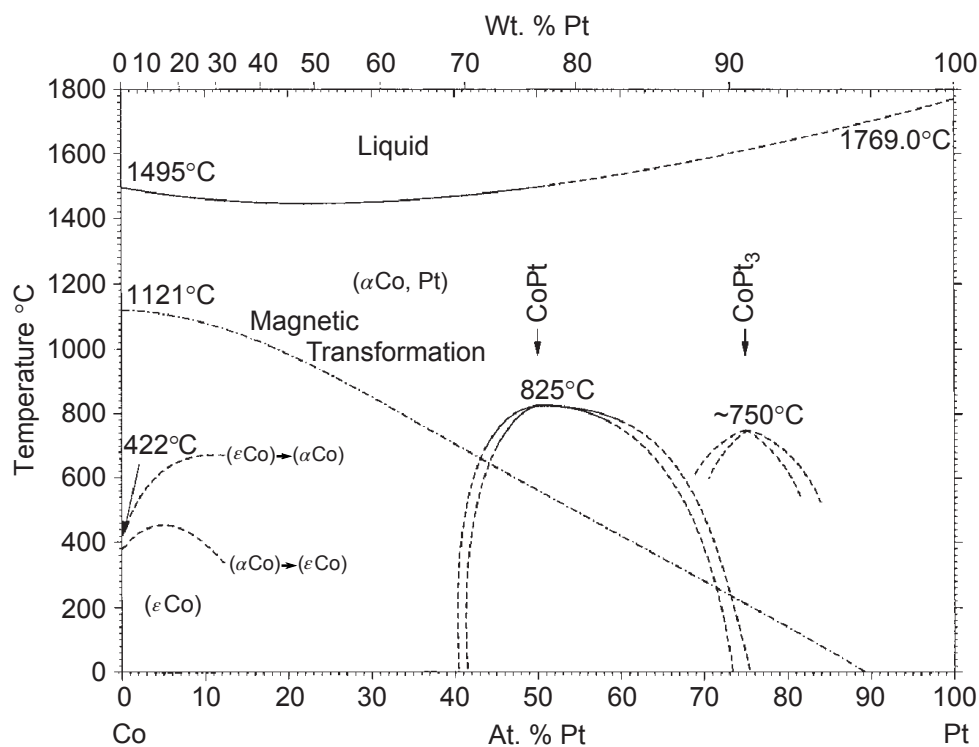


Figure 1.22 – (a) Diagramme de phase Co-Pt en fonction de la température [23].

$L1_0$, créée par la présence du Nd (le Fe apportant sa grande aimantation) (figure 1.23).

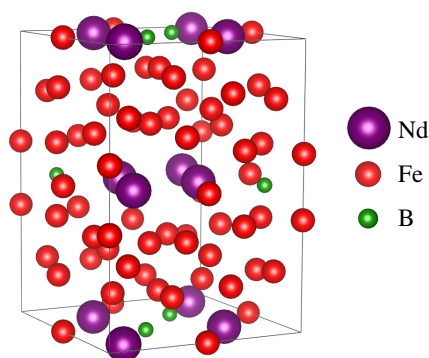


Figure 1.23 – Structure cristalline du $Nd_2Fe_{14}B$ [40]. Visualisation par Vesta [41].

Sa principale faiblesse est sa faible température de Curie (300°C), qui conduit à une forte baisse du champ coercitif au-dessus de la température ambiante.

1.3.3 Synthèse

1.3.4 Films minces et agrégats

1.3.4.1 Du massif au monde nanométrique

Les progrès dans la miniaturisation des dispositifs ont mené à l'étude d'édifices moléculaires de plus en plus petits, réduisant la taille des objets (selon une ou plusieurs dimensions) à

2D (nanofilms ou films minces), 1D (nanofils) ou 0D (agrégats ou nanoparticules), avec respectivement 1, 2 ou 3 dimensions de l'ordre du nanomètre. Les propriétés de tels objets diffèrent généralement de celles des matériaux massifs (*bulk*). La part non négligeable d'atomes en surface (tableau 1.5), sur des arêtes ou des coins modifie radicalement les énergies en jeu, et la structure cristallographique même peut en être changée. Du point de vue magnétique, la brisure de symétrie induite par la ou les longueur(s) nanométrique(s) donne naissance à une anisotropie de forme et de surface.

Radius (nm)	N	N_{surface}	N_{volume}	N_{surface}/N
1	249	170	79	68%
2	1 990	806	1 184	40.5%
10	248 776	22 986	225 790	9.2%
100	$2.5 \cdot 10^8$	$2.36 \cdot 10^6$	$2.48 \cdot 10^8$	0.9%
10^7	10^{23}	$2.3 \cdot 10^{16}$	10^{23}	$10^{-7}\%$

Tableau 1.5 – Nombre d'atomes total N , d'atomes en surface N_{surface} , à l'intérieur N_{volume} et pourcentage d'atomes en surface N_{surface}/N pour des particules sphériques (Au, Ag...) de différents rayons.

Les agrégats sont ainsi des assemblages d'un petit nombre d'atomes (faible devant le nombre d'Avogadro : $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Les propriétés qu'ils présentent en ont fait des systèmes d'étude de choix dans de nombreux domaines : catalyse [42, 43], magnétisme [44, 45], optique [46, 47], biologie [48, 49]... La structure de ces agrégats dépend de leur nombre d'atomes et du besoin plus ou moins grand de réduire le nombre d'atomes en surface afin de minimiser l'énergie de surface. Pour un agrégat dont la maille est *fcc*, cette minimisation engendre des agrégats en forme d'octaèdre (tronqué ou non) ou de tétraèdre [50]. Différentes géométries d'agrégats sont présentées en figure 1.24. Les agrégats préparés à partir de deux matériaux donnent naissance à différentes combinaisons possibles, qui dépendent de la miscibilité des constituants ainsi que de leurs énergies de surface respectives, favorisant parfois des configurations cœur-coquille ou Janus.

1.3.4.2 Superparamagnétisme

La taille de ces nanoparticules étant généralement inférieure au rayon critique mono-domaine R_{sd} , les particules préparées à partir d'un matériau magnétique peuvent présenter une propriété inédite dans le monde macroscopique : le superparamagnétisme. Pour une particule d'anisotropie K_u , l'énergie à fournir ΔE pour le retournement en l'absence de champ externe est d'environ $K_u \times V$. Pour une particule sphérique de 4 nm de diamètre de Fe, cette énergie est de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ⁵. L'énergie thermique à température ambiante (300 K) est, elle, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Cette énergie est donc suffisante pour que la précession des moments de la nanoparticule induisent leur retournement

⁵ Seule l'anisotropie magnéto-cristalline a été prise en compte.

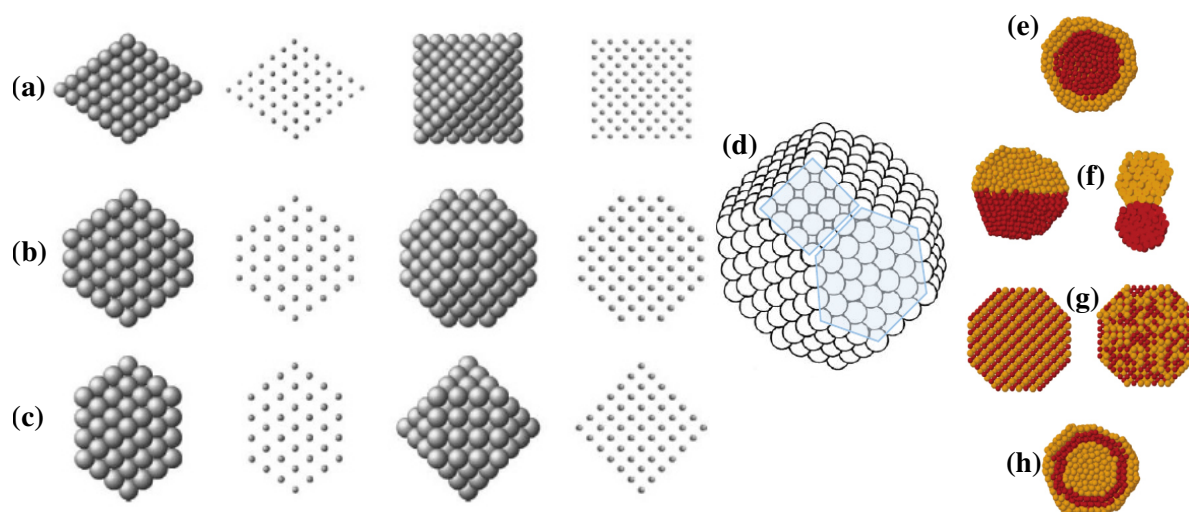


Figure 1.24 – Géométrie d'agrégats. **(a)** Octaèdre, **(b)** Octaèdre tronqué, **(c)** Cubo-octaèdre [51]. **(d)** Grossissement sur un octaèdre tronqué de 4 atomes par arête, mettant en évidence une facette carrée et une facette hexagonale. Alliages bimétalliques : **(e)** Structure cœur-coquille **(f)** Janus **(g)** alliage **(h)** tri-couches [52].

spontané à des temps courts, inférieurs au temps de mesure. Pour une température de fonctionnement et un temps de mesure donnés, la perte de stabilité du moment sous une certaine taille de particule est appelée limite superparamagnétique. Une fois activée thermiquement (c'est-à-dire au-delà d'une température de blocage T_B égale à ΔE)⁶, la période de relaxation τ (inverse de la fréquence d'oscillation) peut s'écrire selon une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1.15)$$

où τ_0 est le temps de relaxation en l'absence de barrière, dont plusieurs modèles permettent le calcul (tels que celui de Néel [53] ou celui de Brown [54]). L'influence de la température sur ce terme est néanmoins négligeable devant le terme exponentiel, ses valeurs étant comprises entre 10^{-9} et 10^{-11} s. Le superparamagnétisme peut cependant être invisible à l'appareil de mesure [55]. En notant le temps de mesure τ_m , différentes situations peuvent subvenir :

- $\tau_m \ll \tau$: les propriétés mesurées sont semblables à celles du massif, le moment de la particule apparaît bloqué.
- $\tau_m \gg \tau$: l'appareil réalise une moyenne spatiale et temporelle du moment de la particule. Si plusieurs particules de directions aléatoires (et non couplées les unes aux autres) sont mesurées, cette moyenne est nulle. L'échantillon est superparamagnétique : ses propriétés sont celles d'un paramagnétique, alors que les

⁶ La température de blocage est donc l'équivalent de la température de Curie à l'échelle nanométrique pour un macro-spin unique.

moments des agrégats sont ferromagnétiquement couplés.

Lorsque $\tau_m \sim \tau$, la situation est intermédiaire. Il est possible de déduire de cette situation des propriétés de l'agrégat. En effet, cette situation survient autour d'une température donnée que l'on peut appeler température de blocage effective : $\tau(T_{B,\text{eff}}) = \tau_m$. Le moment de la particule n'est pas bloqué, mais il reste constant pendant le temps de la mesure. On a alors :

$$T_{B,\text{eff}} = \frac{K_u V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (1.16)$$

Cette température de blocage effective dépend de la taille de la nanoparticule, de son anisotropie et du temps de mesure (des temps de mesures typiques d'analyses magnétiques sont présentés dans le tableau 1.6).

Measure	τ_m
SQUID	1 – 100 s
Mössbauer effect	10^{-8} s
Ferromagnetic resonance	10^{-10} s
Neutrons	10^{-14} s

Tableau 1.6 – Temps de mesures typiques de plusieurs types d'analyses magnétiques [55].

La mesure de cette température donne donc une estimation de l'anisotropie de la particule sondée : pour une analyse SQUID, les valeurs de $\tau_m = 100$ s et $\tau_0 = 10^{-9}$ s donnent :

$$K_u V = 25 k_B T_{B,\text{eff}} \quad (1.17)$$

Pour une assemblée de particules, la distribution de taille ainsi que le couplage entre particules rendent la transition entre le régime bloqué-superparamagnétique plus délicat, chacune des particules ayant sa propre température de blocage.

1.4 Nanocomposites pour le stockage magnétique

Les nouvelles technologies et en particulier le stockage magnétique sont un autre débouché majeur des études sur les nanocomposites. Les technologies actuelles de stockage magnétique font intervenir une large gamme de matériaux magnétiques aux diverses propriétés : une couche de stockage avec une anisotropie suffisante pour éviter les pertes dues aux fluctuations thermiques à température ambiante, une tête de lecture et d'écriture comportant des ferromagnétiques doux, et un moteur à fort produit énergétique pour la rotation du disque. La découverte de la magnéto-résistance géante [56] a permis la transition

du stockage longitudinal au stockage perpendiculaire, qui a mené à une explosion des densités de stockage [57]. Cette densification requiert une anisotropie encore plus grande de la couche de stockage, qui doit supporter le champ démagnétisant [1]. Des progrès constants ont mené à un quasi-doublement des densités de stockage tous les 1 ou 2 ans [58], principalement grâce aux progrès effectués sur la couche de stockage. Dans cette couche, les grains magnétiques sont déjà en dessous de la limite superparamagnétique (avec moins de 9 nm de diamètre) [59] grâce à une couche support à forte anisotropie [25, 1] (figure 1.25).

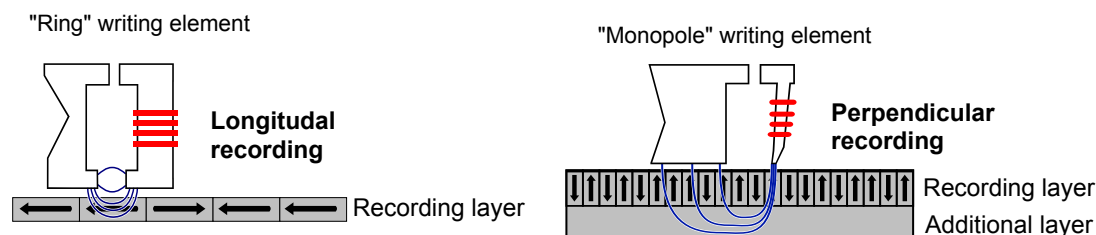


Figure 1.25 – Enregistrement sur support magnétique longitudinal et perpendiculaire.

L'énergie d'anisotropie d'un grain magnétique est proportionnelle à la constante d'anisotropie et au volume $E_a \propto K_u \times V$. L'augmentation de la densité de stockage entraîne une diminution du volume, c'est pourquoi l'anisotropie doit être augmentée pour garantir la stabilité de l'aimantation à température ambiante. L'écriture devient cependant plus difficile et par conséquent plus coûteuse en énergie [60].

Pour faciliter l'écriture, deux voies sont principalement explorées. La première est de décroître temporairement la coercivité, soit par chauffage pendant l'écriture (*heat-assisted magnetic recording*, HAMR) [61, 62, 60], soit par l'utilisation de micro-ondes (*microwave-assisted magnetic recording*, MAMR) [63, 64]. La seconde est l'ajout d'une couche magnétiquement douce au-dessus de la couche de stockage et qui permet l'amorçage du retournement, qui se propage alors jusqu'à la couche dure par couplage d'échange à l'interface (*exchange-coupled composite*, ECC) [65, 66, 67].

Pour cette couche de nucléation, des grains orientés avec un axe facile à 45° peuvent être utilisés, divisant par deux le champ requis pour le renversement d'après le modèle de Stoner–Wohlfarth [68, 25]. Des médias graduels peuvent également être utilisés, doux en surface, près de la tête d'écriture, la coercivité allant croissant en s'en éloignant [69, 70] (figure 1.26). Dans les deux cas, l'énergie minimale pour le retournement est déterminée par la création de la paroi de domaine dans la phase dure [71, 72]. Des études sur de tels matériaux à coercivité graduelle ont déjà été réalisées sur du CoPt [73] et du FePt [70, 74] et ont mis en évidence le besoin d'un contrôle fin de la structure, ainsi que l'importance de la caractérisation de la structure et de ses propriétés magnétiques. Des nanocomposites pourraient être mis à profit, les inclusions douces étant plus concentrées en surface. Dans ce type d'utilisation, les inclusions douces de formes cylindriques ou nanofils semblent les plus adaptés, alignés perpendiculairement à la couche additionnelle afin de faire apparaître

des grains en surface pour le stockage.

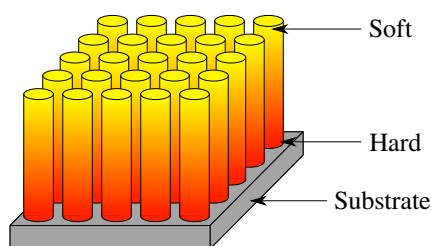


Figure 1.26 – Média à anisotropie perpendiculaire graduelle. Issu de [67].

1.5 État de l'art des nanocomposites magnétiques

Depuis l'élaboration de la théorie, l'attrait des nanocomposites magnétiques ne faiblit pas. Plusieurs techniques d'élaboration et matériaux ont été étudiés.

1.5.0.1 De la micro à la nanostructuration par la métallurgie usuelle

La micro-structuration du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est obtenue par trempe sur roue (*melt spinning*, figure 1.27a), broyage (*ball milling*, figure 1.27b) et frittage (*sintering*). Une amélioration de ces procédés a donc permis les premiers nanocomposites magnétiques, parmi lesquels $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ par Coehroon *et al.* en 1989 [75].

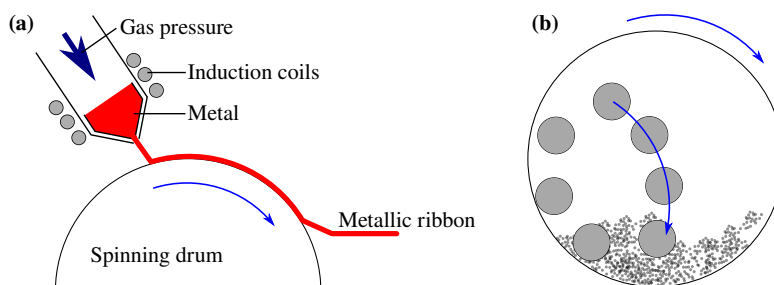


Figure 1.27 – (a) Principe de la trempe sur roue. Le métal dans le creuset est fondu par des bobines d'induction. Un gaz appliqué à l'arrière va forcer la sortie du métal en fusion sur la roue qui va rapidement le refroidir pour former des rubans. La vitesse de refroidissement dépend de la vitesse de rotation de la roue. (b) Broyage par moulin à billes.

La trempe permet en effet, par une variation de la vitesse de la roue, d'obtenir des alliages amorphes ou partiellement cristallisés. Un recuit permet alors d'obtenir une microstructure de grains bien plus petits que ce que ne permettent les méthodes d'autres techniques de métallurgie telles que le coulage, par exemple [76].

Le Fe_3B est un composé métastable à basse température pouvant être synthétisé par la cristallisation de composés amorphes de composition proche de $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$, dont la formation a déjà été étudiée par Koon *et al.* [77]. Sa structure est tétragonale entre 1160 et 1190°C et cubique centré (body-centred cubic, *bcc*) entre 1190 et 1220°C. Sa forte teneur en Fe

pour une anisotropie non négligeable font de la phase tétragonale un bon candidat en phase douce de nanocomposite (tableau 1.7).

Property	Value
$\mu_0 M_s$	1.60 T (298 K)
	1.70 T (4.2 K)
T_c	786 K
$\mu_0 H_a$	0.4 T
D_{dw}	20 nm

Tableau 1.7 – Propriétés de la phase tétragonale Fe_3B [75].

Grâce à un surplus de $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ dans la synthèse du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et à une différence de vitesse de cristallisation (Le Fe_3B se formant plus rapidement, sous forme de flocons), le nanocomposite $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a pu être synthétisé, et ce pour différents teneurs en phase douce Fe_3B . La coercivité de ce nanocomposite en fonction de la composition est présentée en figure 1.28. La composition donnant la plus grande coercivité est $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77,0}\text{B}_{18,5}$ (qui correspond environ à $(\text{Fe}_3\text{B})_{2,8}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{2,3}$) avec 0,36 T, permettant d'obtenir une valeur maximale de produit énergétique de $95 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ (pouvant encore être amélioré par une meilleure aimantation, l'échantillon n'étant pas complètement saturé). La taille des cristallites de Fe_3B a été mesurée à 30 nm environ par Transmission Electron Microscopy (TEM).

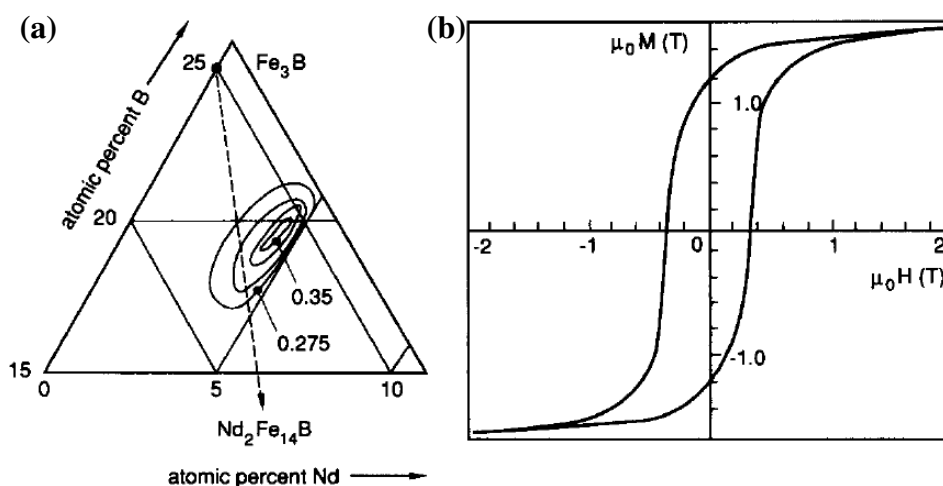


Figure 1.28 – (a) Influence de la composition sur la coercivité du nanocomposite $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. (b) Courbe d'hystérésis de la composition optimale $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77,0}\text{B}_{18,5}$ correspondant environ à $(\text{Fe}_3\text{B})_{2,8}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{2,3}$ [75].

La technique de broyage par moulin à billes (figure 1.27b) également une des premières à avoir permis l'obtention d'aimants microstructurés. Après broyage, une matrice métallique ou un polymère est injectée aux grains afin d'assurer la cohésion (technique de synthèse des aimants liés). Des grains nanométriques peuvent par conséquent être obtenus par un temps de broyage plus long. Ding *et al.* ont ainsi pu obtenir des grains d'environ 5 nm de

SmCo, qui leur ont permis d'accéder, après recuit, à un produit énergétique de 105 kJ.m^{-3} en partant de $\text{Sm}_{0,15}\text{Co}_{0,85}$, et 132 kJ.m^{-3} en partant de $\text{Sm}_{0,13}\text{Co}_{0,87}$ [78]. Plus récemment, Rong *et al.* ont obtenus un nanocomposite de Fe@SmCo par broyage au moulin à billes haute énergie, permettant d'obtenir des particules de Fe de moins 15 nm dans une matrice de SmCo et atteignant $(\text{BH})_{\text{max}} = 153 \text{ kJ.m}^{-3}$ [79].

Même si ces méthodes permettent effectivement d'atteindre des structures nanométriques assez facilement et sans gros investissement supplémentaire, la nanostructuration est assez peu contrôlée : la géométrie, la distribution de taille sont impossibles à étalonner. De plus, l'expérimentateur ne maîtrise que partiellement les fractions de phase douce et dure et leur agencement n'est pas contrôlé. C'est pourquoi d'autres méthodes de préparation de nanocomposites ont été mises aux point, en réalisant les deux phases indépendamment.

1.5.0.2 Synthèse chimique

En 2000, Sun *et al.* obtiennent des nanoparticules de FePt monodisperses [80]. Leur méthode est une synthèse par réduction de précurseurs (l'un apportant le Fe, l'autre le Pt) en phase liquide à haute température, qui permet l'obtention de nanoparticules d'un diamètre choisi entre 3 et 10 nm avec une dispersion de moins de 5%. La composition peut être également contrôlée par modification des fractions des précurseurs. Après leur formation et évaporation du solvant, ces agrégats s'auto-assemblent en un réseau hexagonal, visible par imagerie TEM en figure 1.29(a-d). Un recuit permet alors la transition de la phase A1 vers la phase L1₀, la coercivité augmentant avec la température de recuit. Il s'agit d'une des difficultés majeures de la préparation d'agrégats de FePt : le recuit doit permettre la tétragonalisation, tout en évitant la coalescence des nanoparticules. Le frittage permet une telle transition, mais endommage grandement la nanostructure. Elkins *et al.* ont développé à ces fins une technique utilisant des sels en poudres pour empêcher la coalescence, éliminés ensuite par solubilisation dans l'eau [81]. Des résultats similaires ont été obtenus sur des agrégats de magnétite Fe_3O_4 [82].

Cet auto-assemblage a ensuite été mis à profit afin de réaliser des nanocomposites structurés [83]. Après préparation des nanoparticules de FePt et de Fe_3O_4 , ceux-ci sont mélangés par ultrasons avant évaporation du solvant. Un recuit permet la transition du FePt vers la phase L1₀, le Fe_3O_4 formant la phase douce du nanocomposite. La structuration est nettement visible en TEM (figure 1.29e,f), les nanoparticules de FePt ou de magnétite occupant les sites du réseau hexagonal de manière aléatoire si les particules sont de diamètre proche, de manière plus ordonnée si les tailles sont légèrement différentes (figure 1.29e), une ségrégation étant observée si cet écart est encore augmenté (figure 1.29f).

Un nanocomposite $\text{Fe}_3\text{Pt-FePt}$ a également été préparé par chauffage sous flux d'argon et de dihydrogène de nanoparticules de Fe_3O_4 et $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$. La coercivité de ce composé a été mesurée jusqu'à 2 T pour une teneur initiale en Fe_3O_4 de 20%. Des structures

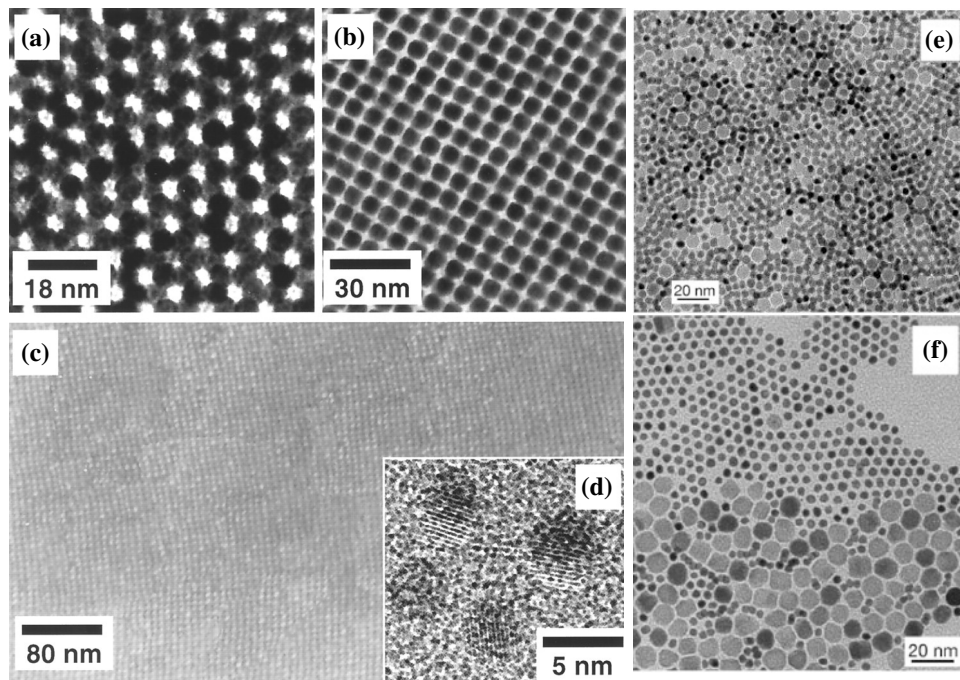


Figure 1.29 – Images TEM de nanoparticules auto-assemblées **(a,b)** $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ de 6 nm. **(c,d)** $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ de 4 nm [80]. **(e)** $\text{Fe}_3\text{O}_4(8 \text{ nm})@\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}(4 \text{ nm})$ **(f)** $\text{Fe}_3\text{O}_4(12 \text{ nm})@\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}(4 \text{ nm})$ [83]

cœur-coquille dur@doux ont également été préparées, avec un cœur de 8 nm de diamètre de FePt-L1_0 , entouré d'une coquille de Co de 4 nm [84].

Les méthodes chimiques ont cependant un succès plus limité dans la préparation d'agrégats et nanocomposites comportant des terres rares, du fait de leur structure complexe et du risque d'oxydation [85].

1.5.0.3 Synthèse par procédés physiques

Les premiers nanocomposites par voie physique ont été réalisés par pulvérisation cathodique, les phases dure et douce étant déposées sous formes de couches minces. Les sandwichs de Fe dans du NdFeB sont parmi les premiers étudiés [86, 87].

La synthèse de nanoparticules vient plus tardivement et fait intervenir une source de nanoparticules qui peut permettre un tri en masse des agrégats formés, ainsi que le dépôt de couches minces permettant de former la matrice. Une telle source est décrite en partie 2.1 et ne sera donc pas décrite plus en détail ici. L'addition d'un générateur de champ magnétique près du substrat permet de déposer des agrégats selon une orientation spécifique [88]. Les dépôts par voie physique présentent le grand avantage d'obtenir directement les agrégats isolés sur une surface. En 2014, Balasubramanian *et al.* ont préparé un nanocomposite dur@doux d'agrégats de HfCo_7 de 12,7 nm dans une matrice de $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ [89]. Le dépôt des agrégats sous champ permet le dépôt avec alignement de leur axe de facile aimantation, qui apporte sa forte anisotropie au composite (figure 1.30).

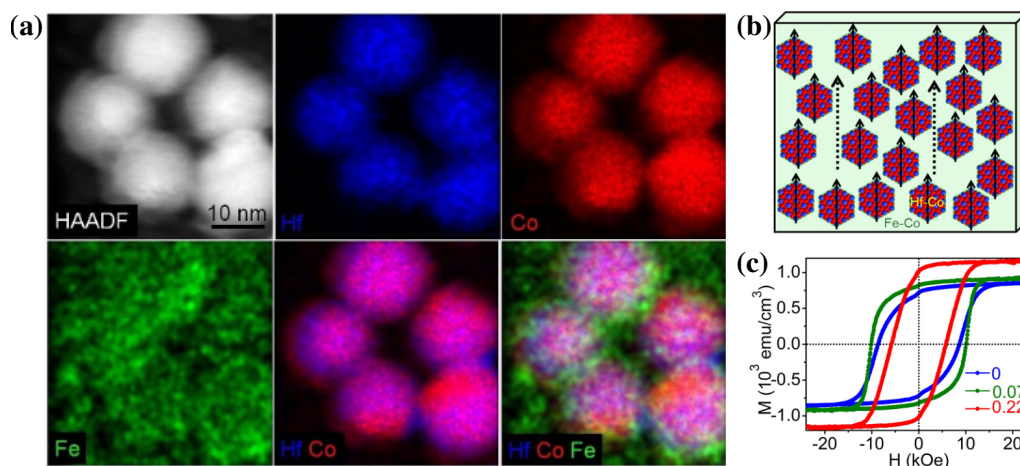


Figure 1.30 – (a) Images HAADF et EDS aux seuils Hf, Co et Fe d'un nanocomposite 0,22% Fe₆₅Co₃₅. (b) Schéma du nanocomposite HfCo₇@Fe₆₅Co₃₅ dont les axes de facile aimantation sont alignés. (c) Courbes MH à 300 K de ces nanocomposites pour différentes teneurs en Fe₆₅Co₃₅ [89].

1.6 Nanocomposites de cette étude : Co@FePt

Dans cette étude, la phase douce utilisée consiste en des agrégats de Co d'environ 8 nm de diamètre dans une matrice dure de FePt-L1₀, permettant une caractérisation structurale et magnétique indépendante des phases dures et douces lors d'analyses chimiquement spécifiques. Notons cependant que le besoin d'élément cher tel que le Pt diminue fortement l'intérêt de tels nanocomposites pour la fabrication d'aimants massifs. Toutefois, dans des applications de micro-technologies où les coûts de fabrication sont prédominants (plus que le prix des matériaux de base), les films de FePt présentent un grand intérêt comparés aux films comportant des terres-rares. Des nanocomposites Co@FePt d'une teneur en Co de 50% (proportions atomiques) permettraient une hausse jusqu'à 28% du produit énergétique comparé au FePt-L1₀ seul. Dans ce type de nanocomposites Co@FePt-L1₀, les inclusions de Co ne doivent pas dépasser une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres [90].

Une des difficultés majeures est le contrôle de la diffusion pendant le recuit qui doit permettre à la matrice la transition vers la phase L1₀ : l'interdiffusion entre la matrice et les agrégats peut engendrer une variation de taille des agrégats, une interface diffuse provoquant des couches magnétiquement mortes, ou même dissoudre complètement les agrégats en un alliage uniforme.

2 Techniques Expérimentales

2.1	Préparation d'échantillons au PLYRA	36
2.2	Magnétométrie SQUID	40
2.2.1	Quantification du flux magnétique	40
2.2.2	Effet Josephson	41
2.3	Techniques synchrotron	43
2.3.1	XANES et EXAFS	44
2.3.1.1	EXAFS	45
2.3.1.2	Analyse	46
2.3.2	XMCD	48
2.3.2.1	Principe	48
2.3.2.2	Analyse	49
2.3.2.3	Programmes d'analyse Python	51
2.3.3	XLD	52
2.3.4	Détails expérimentaux d'acquisition	52
2.3.4.1	ID12-ESRF	53
2.3.4.2	DEIMOS-SOLEIL	53
2.4	Techniques de Microscopie Électronique en Transmission	54
2.4.0.1	Principe	54
2.4.0.2	Composants	55
2.4.0.3	Interaction électrons-matière	57
2.4.0.4	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)	58
2.4.0.5	Détails expérimentaux	59
2.5	Magnétométrie à effet Kerr	60
2.6	Spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford	61
2.7	Microscopie à force atomique	62

2.1 Préparation d'échantillons au PLYRA

La Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA) est un ensemble d'installations permettant la préparation et la caractérisation *in-situ* d'échantillons contenant des agrégats. Il existe plusieurs installations ayant chacune leurs spécificités⁷. Celle décrite ci-dessous est la source n°3, où tous les échantillons étudiés lors de cette thèse ont été préparés.

Cette source utilise la technique de dépôt des agrégats en faisceau de faible énergie (Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD)). Les agrégats y sont triés en masse et déposés dans une chambre de dépôt sous ultra-haut vide (Ultra-High Vacuum (UHV), pression inférieure à 10^{-9} mbar). Un canon à électrons (*electron gun*) permet le dépôt de couches minces indépendamment du faisceau d'agrégats. La source permet également des recuits et des caractérisations *in-situ*.

Un schéma global de l'installation est présenté en figure 2.1.

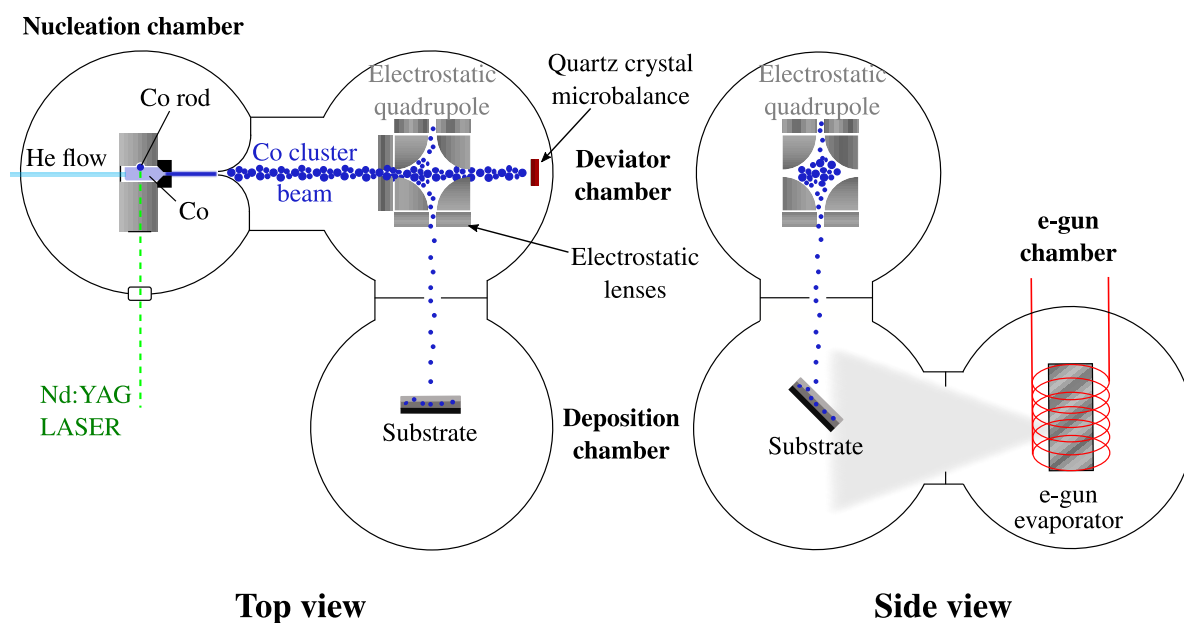


Figure 2.1 – Schéma du PLYRA.

Chambre de nucléation

Un bloc source (figure 2.2) est disposé dans la chambre de nucléation. Le barreau du matériau dont on veut faire des agrégats (Co ou $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ dans notre cas) est animé d'un mouvement hélicoïdal grâce à un moteur. Un faisceau LASER Nd :YAG pulsé de fréquence 20 Hz et de longueur d'onde de 532 nm est focalisé sur le barreau à l'aide d'une lentille, ce qui va arracher des atomes. Le plasma ainsi produit est ensuite refroidi et entraîné par un flux d'hélium (injecté à une pression d'environ 30 mbar) jusqu'au déviateur, passant

⁷ Lien vers le site de la plateforme : <http://plyra.univ-lyon1.fr/>.

par la buse de sortie, ce qui provoque une détente supersonique [91, 92, 93]. Le faisceau passe ensuite par l'écorceur (*skimmer*) jusqu'au déviateur.

La pression dans la chambre de nucléation est dans la gamme des 10^{-7} mbar en vide résiduel (sans injection de gaz), 10^{-5} mbar en utilisation (avec flux d'hélium).

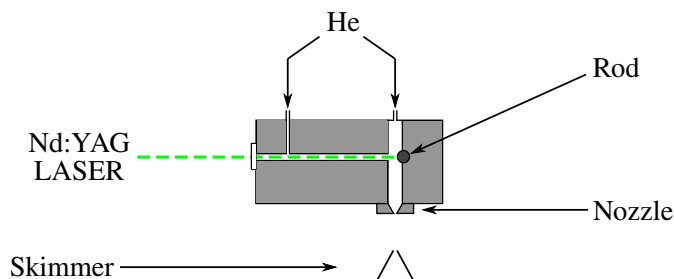


Figure 2.2 – Bloc source de la chambre de nucléation. Le barreau effectue un mouvement hélicoïdal, ce qui permet une abrasion uniforme.

Chambre de déviation

La chambre de déviation permet le tri en masse des agrégats chargés par un quadrupôle électrostatique. Les agrégats neutres (plus de 90% des agrégats formés) n'étant pas affectés, ils traversent le quadrupôle jusqu'à une micro-balance à quartz, qui donne une première information sur le taux d'agrégats formés. Ces balances fonctionnent grâce à l'effet piézoélectrique : soumis à un courant, le quartz oscille à une certaine fréquence. Le dépôt de matériau sur le quartz va changer cette fréquence (selon la masse et l'impédance acoustique du matériau déposé). Connaissant les paramètres du matériau, il est possible d'en déduire l'épaisseur déposée.

Le quadrupôle consiste en quatre électrodes hyperboliques soumises à une tension $\pm U$ (figure 2.3) associées à des lentilles électrostatiques qui permettent de sélectionner une catégorie d'agrégats vérifiant l'équation 2.1.

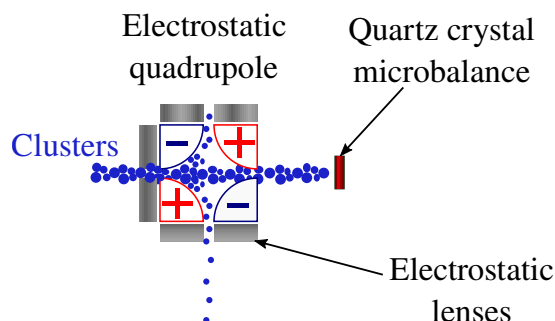


Figure 2.3 – Déviateur électrostatique, lentilles magnétiques et micro-balance à quartz.

$$E_{\text{électrostatique}} = E_{\text{cinétique}} \quad \text{soit} \quad qU = mv^2/2 \quad (2.1)$$

Où m est la masse de l'agrégat, q sa charge électrique, et v sa vitesse. Les agrégats ionisés étant fortement minoritaires, les agrégats doublement ionisés sont négligeables. On peut donc considérer que $q = e$. De plus, des mesures sur des agrégats de Pt ont révélé que la vitesse restait à peu près constante, autour de 550 m.s^{-1} [94]. Une sélection en énergie cinétique permet donc une sélection en masse (équation 2.2).

$$m = 2eU/v^2 \quad (2.2)$$

On parle donc d'agrégats de 600 V (par exemple) pour parler d'une certaine taille.

Des plaques déviatrices verticales et horizontales créant un champ électrique permettent de recentrer le faisceau avant entrée dans la chambre de dépôt.

La pression dans la chambre de déviation est de 10^{-8} mbar en vide résiduel (sans injection d'hélium), 10^{-7} mbar en utilisation.

Chambre de dépôt

La chambre de dépôt permet le dépôt sur substrat des agrégats et des couches minces créées par le canon à électrons. Elle est équipée d'un manipulateur qui permet de régler les positions x , y et z ainsi que l'angle θ . À une position (x,y,z) donnée, l'angle permet de mettre face au jet d'agrégat un substrat normal au jet (90°), ou un substrat à 45° du jet et à 45° du faisceau d'évaporation issu du canon à électrons et qui permet donc le dépôt de couches minces (position représentée en figure 2.1, seule position utilisée dans notre étude), ou des cages de Faraday à 45° et 90° . Ces cages permettent la mesure du taux d'agrégats : les agrégats étant chargés, ces cages faites de cuivre de 25 mm^2 sont reliées à un micro-ampèremètre qui permet de compter le nombre d'agrégats déposés par unité de temps ($1 \text{ A} = 1 \text{ C.s}^{-1}$). À noter qu'en raison de la taille du jet d'agrégats réduite par un diaphragme à la rentrée de la chambre UHV, il est impossible de mesurer le taux d'agrégats et de déposer sur le substrat en même temps.

Une micro-balance à quartz est également présente pour mesurer l'épaisseur des couches minces créées par le canon à électrons à l'ångström près.

La pression dans la chambre de dépôt est de 10^{-10} mbar en vide résiduel, 10^{-8} mbar en utilisation.

Chambre d'évaporation

La chambre d'évaporation abrite 4 creusets pouvant contenir divers matériaux (généralement des éléments purs⁸ tels que Co, Fe, Pt, Nb, Gd ou des oxydes MgO, SiO₂...). Un canon à électrons situé au-dessus bombarde le creuset contenant le matériau

⁸ Un alliage risquerait d'évaporer préférentiellement certains atomes.

que l'on veut évaporer. Le faisceau atomique arrive ensuite jusqu'à la chambre de dépôt située au-dessus pour dépôt sur le substrat (voir la vue de côté de la figure 2.1).

L'utilisation de ce canon est totalement indépendante de la création d'agrégats. Il est donc possible de réaliser des échantillons en co-dépôt ou des dépôts séquencés (figure 2.4).

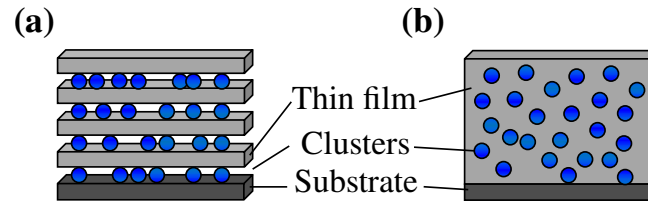


Figure 2.4 – Types de dépôt possibles : (a) dépôt séquencé (en couches); (b) co-dépôt.

Le vide dans la chambre d'évaporation est de 10^{-10} mbar en vide résiduel.

Préparation des échantillons

Sauf mention contraire, les échantillons sont préparés sur des substrats de Si(100) avec couche d'oxyde natif (SiO_2). Le substrat est monté sur un porte-échantillon, puis mis dans un sas d'introduction. Grâce à un système de cannes de transfert magnétiques, le porte-échantillon avec le substrat est déplacé dans une chambre appelée orienteur, dont la pression est de l'ordre de 10^{-9} mbar, puis dans la chambre de dépôt.

Deux types principaux d'échantillons ont été préparés : des nanocomposites (NC, notés Co@FePt), et des nanofilms (NF, notés CoFePt). Dans le premier cas, les inclusions de Co sont des agrégats. Dans le second, le cobalt est déposé en couches minces par évaporation au canon à électrons (figure 2.5).

Pour les NC, sur le substrat, des agrégats de Co (600 V dans la plupart des cas) sont déposés (la quantité déposée dépend de la concentration en Co voulue dans l'échantillon). Puis, après coupure du faisceau d'agrégats, des couches minces de Fe (d'une épaisseur de 11,5 Å) puis de Pt (14 Å) sont déposées alternativement par évaporation au canon à électrons. Ces 3 étapes sont répétées 6 fois au total.

Pour les NF, tous les matériaux (Fe, Co et Pt) sont déposés en couches minces.

La quantité de Co déposée a été calculée afin de pouvoir exprimer le pourcentage en Co (en pourcentage atomique) dans chacun des échantillons.

Les échantillons peuvent ensuite être recuits *ex-situ* sous vide, dans un four à lampe.

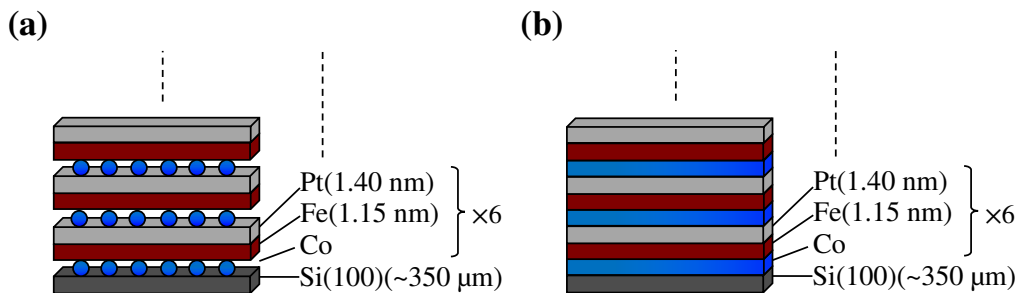


Figure 2.5 – Types d'échantillons réalisés : (a) nanocomposite (NC) Co@FePt ; (b) nanofilm (NF) CoFePt.

2.2 Magnétométrie SQUID

Un magnétomètre Superconducting quantum interference device (SQUID) est un appareil de mesure du flux magnétique $\Phi = \iint \vec{B} \cdot d\vec{S}$, qui permet de déduire le moment magnétique de l'échantillon. Le SQUID est rendu possible par deux phénomènes : la quantification du flux à travers une boucle supraconductrice, et l'effet Josephson.

2.2.1 Quantification du flux magnétique

Dans un supraconducteur, les électrons se lient en paires de Cooper du fait de l'interaction avec les phonons du métal à basse température [95]. Ce regroupement⁹ permet un abaissement de l'énergie globale : les électrons (spin 1/2) étant des fermions (particules de spins demi-entier), ils ne peuvent occuper le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli) et remplissent la densité d'état en partant des niveaux d'énergies les plus bas. Par appariement, le spin de la paire devient entier, ce sont donc des bosons. N'étant donc plus soumis au principe d'exclusion, les paires peuvent toutes rester au niveau fondamental, formant un condensat de Bose-Einstein. Une unique fonction d'onde de la forme $\psi = \psi_0 e^{i\varphi}$ permet alors de décrire l'état de ce condensat. Le courant électrique dans cette boucle peut être calculé à partir de cette fonction d'onde (équation 2.3).

$$I = \frac{h}{m} \left(\vec{\text{grad}} \varphi - \frac{2e\vec{A}}{h} \right) \psi_0^2 \quad (2.3)$$

Cette équation fait apparaître l'influence des électrons de la boucle par le gradient de la phase et du module de leur fonction d'onde, mais aussi une contribution du potentiel vecteur \vec{A} , nulle en l'absence de champ ou de courant supplémentaire.

⁹ Le terme de « regroupement » peut être trompeur : les électrons appariés ne sont pas proches spatialement du fait de la répulsion coulombienne, mais se déplacent ensemble. Les électrons d'une même paire sont séparés de plusieurs nm.

Dans un conducteur parfait comme un supraconducteur, le courant ne circule qu'en surface. On a donc dans le matériau supraconducteur $I = 0$. Par conséquent, l'équation 2.3 donne 2.4.

$$2e \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = h \oint \text{grad } \varphi \cdot d\vec{l} \quad (2.4)$$

Or, d'après le théorème de Stokes : $\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint \text{rot } \vec{A} \cdot d\vec{S}$ où la surface d'intégration est délimitée par la boucle. Dans notre cas, on a de plus $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$, par conséquent $\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \Phi$.

D'autre part, on a nécessairement une périodicité de la fonction d'onde (même valeur lorsque l'on a parcouru toute la boucle et que l'on est revenu à son point de départ), par conséquent l'intégrale sur la boucle est un entier naturel n . D'où l'équation 2.5.

$$\Phi = nh/2e = n\pi\hbar/e \quad (2.5)$$

Le flux à travers cette boucle est donc quantifié : $\Phi = n\Phi_0$ avec $\Phi_0 = \pi\hbar/e \approx 2 \cdot 10^{-15}$ Wb.

2.2.2 Effet Josephson

L'effet Josephson, prédit en 1962 [96], consiste en l'apparition d'un courant à travers deux supraconducteurs séparés par une fine couche d'isolant ou de métal non supraconducteur (dispositif appelé jonction Josephson, figure 2.6). Ce courant est dû au passage d'un supraconducteur à l'autre par effet tunnel, ce qui crée un courant I non nul, y compris lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux supraconducteurs. En effet, Josephson démontre que le courant à travers cette jonction est $I = I_0 \sin \delta$, avec $\delta = \phi_1 - \phi_2$, ϕ étant la phase des condensats dans chacun des supraconducteurs. L'ajout d'une différence de potentiel V entre les deux supraconducteurs entraîne une variation de δ (équation 2.6) [97].

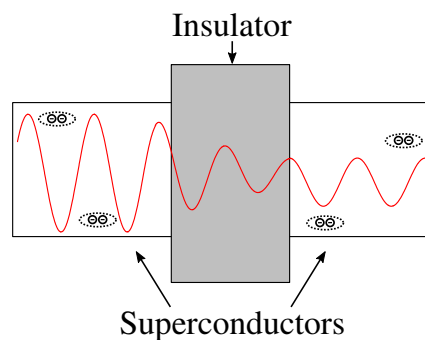


Figure 2.6 – Principe d'une jonction Josephson. Deux supraconducteurs sont séparés par un isolant (ou un métal non supraconducteur). Les paires de Cooper peuvent passer d'un supraconducteur à l'autre par effet tunnel, créant un courant électrique.

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2Ve}{\hbar} = \frac{2\pi V}{\Phi_0} \quad (2.6)$$

Cette différence de phase peut donc s'écrire sous la forme $\delta = \delta_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int V(t)dt$. Dans le cas d'un courant permanent ($V(t) = V_0$), on obtient $\delta = \delta_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} V_0 t$. Le courant oscille donc entre $\pm I_0$ à une fréquence $f = V_0/\Phi_0$ [98].

Dans le cas d'un SQUID DC (*direct current*), deux jonctions Josephson identiques sont utilisées sur une même boucle supraconductrice (2.7a)¹⁰. Tout comme dans le cas d'une unique jonction Josephson, l'équation 2.4 est toujours vérifiée. En traduisant les gradients ici, on obtient [99] :

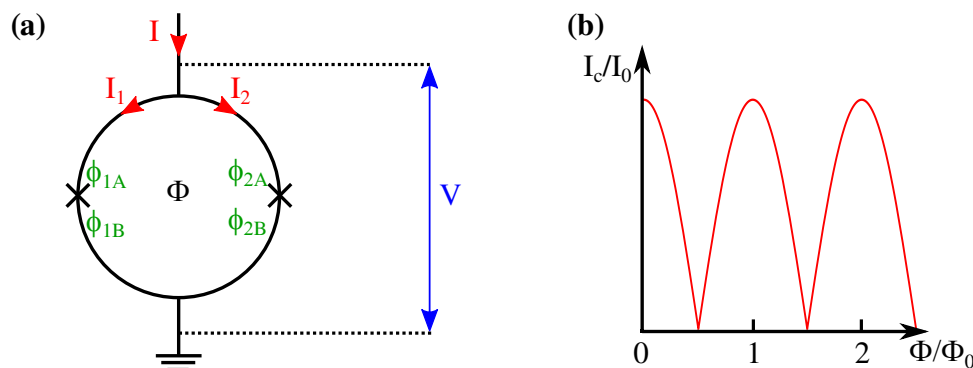


Figure 2.7 – (a) Représentation schématique d'un DC-SQUID comportant deux jonctions Josephson identiques. (b) Courant critique en fonction du flux traversant la boucle.

$$(\varphi_{1B} - \varphi_{1A}) + (\varphi_{2B} - \varphi_{2A}) = \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (2.7)$$

De plus, $I = I_1 + I_2$, donc $I = I_0 [\sin(\varphi_{1B} - \varphi_{1A}) + \sin(\varphi_{2B} - \varphi_{2A})] = I_0 \cos \delta \cos(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0})$. Le courant critique maximal I_c pouvant traverser le SQUID sans différence de potentiel est donc :

$$I_c = I_0 \left| \cos \left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (2.8)$$

Ce courant est représenté en figure 2.7b. La mesure du courant permet donc d'accéder à la valeur du flux traversant la boucle Φ , avec une grande précision du fait de la valeur très faible de Φ_0 . La dimension de la boucle supraconductrice étant connue (et étalonnée), on peut en déduire le champ induit B , puis l'aimantation M .

¹⁰ Il existe également un type de SQUID à une jonction Josephson, le SQUID RF (*radiofrequency*), moins courant que le DC.

Le SQUID utilisé dans cette thèse est celui du Centre de Magnétométrie de Lyon : un DC-SQUID MPMS-XL5 de *Quantum Design*. Sa sensibilité de base permet la mesure d'échantillons de faible moment (de l'ordre de 10^{-5} A.m⁻¹). Un système de Reciprocating Sample Option (RSO) fait osciller l'échantillon autour des points de mesures, ce qui permet une sensibilité de 10^{-6} A.m⁻¹.

2.3 Techniques synchrotron

Lorsque des particules chargées subissent un changement de vitesse (comme lorsqu'elles sont forcées à tourner sous l'effet d'un champ magnétique, par force de Lorentz), elles émettent des photons qui sont d'autant plus énergétiques que la particule va vite. Quand ce changement de vitesse se fait orthogonalement à leur vitesse actuelle ($\vec{a} \perp \vec{v}$), on parle de rayonnement synchrotron. Ce rayonnement a été découvert en 1947 dans un laboratoire de *General Electric*, à New York [100]. Le synchrotron faisait alors une trentaine de centimètres de diamètre et le champ magnétique était de moins de 1 T.

De nos jours, dans un accélérateur comme l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) ou la Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE (SOLEIL), des électrons sont injectés dans un accélérateur linéaire (Linear particle accelerator (LINAC)) depuis lequel ils rejoignent un second accélérateur circulaire, le *booster*. Lorsque leur énergie est suffisante (quelques GeV), ils sont ensuite envoyés dans l'anneau de stockage (*storage ring*) (figure 2.8), qui fait parfois plusieurs centaines de mètres de diamètre (113 m pour SOLEIL, 269 m pour l'ESRF). Plusieurs injections depuis le LINAC et le *booster* sont nécessaires pour atteindre un courant suffisant dans l'anneau de stockage (quelques centaines de mA).

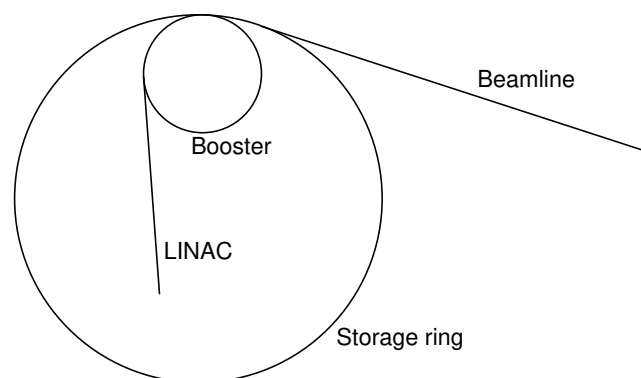


Figure 2.8 – Schéma de principe d'un accélérateur synchrotron. Une seule beamline est représentée ici pour la clarté. Dans la réalité, de nombreuses lignes de lumière sont disposées tangentes à l'anneau de stockage.

Des aimants de courbures (*bending magnets*) et des onduleurs (également appelés *insertion devices*) disposés dans l'anneau de stockage permettent l'émission de rayonnement synchrotron, récupéré dans des lignes de lumières (*beamline*) où divers dispositifs optiques

(monochromateurs, polariseurs, lentilles...) permettent l'utilisation des rayons X produits. Le changement de trajectoire rapide des électrons par les onduleurs permet l'émission de nombreux photons (figure 2.9).

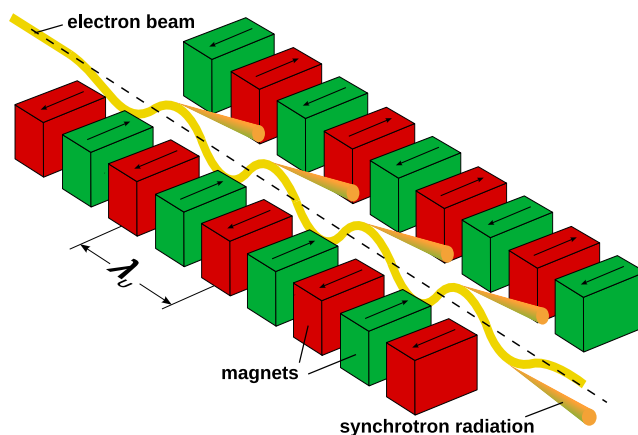


Figure 2.9 – Schéma de principe d'un onduleur. Les électrons entrent en haut à gauche et sont déviés de nombreuses fois par les aimants. À chaque déviation, des photons sont émis (© Arpad Horvath, Bastian Holst, [CC BY-SA 3.0](#)).

Le rayonnement synchrotron, de par sa brillance exceptionnelle¹¹ et sa large gamme d'énergies possibles, permet des études dans une large plage de domaines scientifiques : structure de la matière condensée, chimie, biologie, magnétisme...

2.3.1 XANES et EXAFS

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement X, l'intensité du faisceau incident I_0 décroît exponentiellement avec l'épaisseur du matériau x selon la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 e^{-\mu x}$, où μ est le coefficient d'absorption. Pour un échantillon de faible épaisseur comme dans le cas de couches minces (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur), on mesure l'intensité de la fluorescence due aux désexcitations des atomes photo-ionisés : $I_f = \varepsilon_f I_0 (1 - e^{-\mu x})$, où ε_f est le rendement de fluorescence.

Lorsque l'énergie de ce rayonnement est proche des énergies d'absorption d'atomes constitutifs du matériau traversé (figure 2.10), des raies d'absorptions caractéristiques aux atomes sont observées.

Aux énergies du seuil d'absorption des électrons de cœur (comme le seuil K pour le Co et Fe et L_3 pour le Pt), des phénomènes d'interférences entre électrons éjectés ont lieu, faisant apparaître des oscillations dans le spectre d'absorption X (X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS)). Ces oscillations peuvent nous donner de nombreuses informations sur la structure du matériau. On décompose le signal d'absorption X en deux parties

¹¹ La brillance est définie par : nombre de photons/s/mrad²/mm²/0,1% de la bande passante.

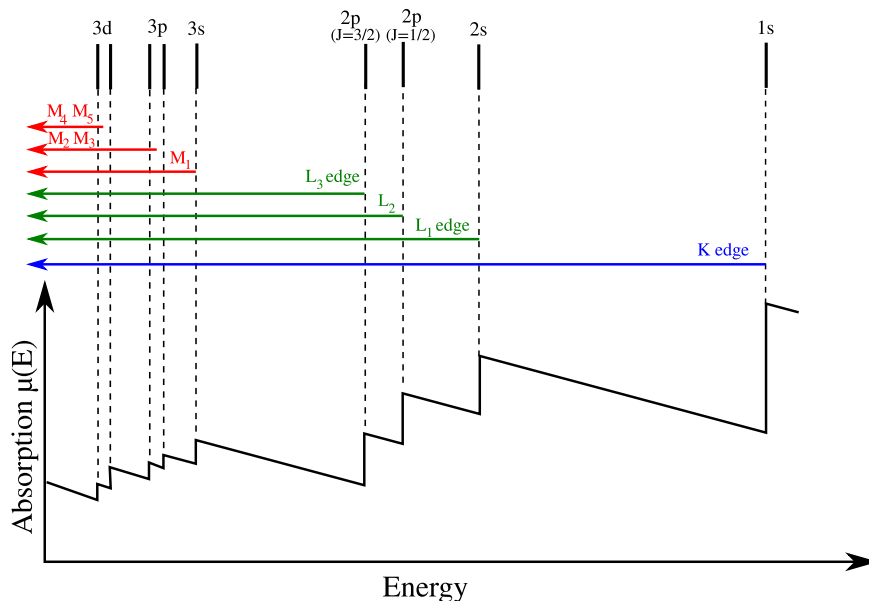


Figure 2.10 – Courbe d'absorption mettant en évidence les différents seuils d'absorption (Adapté de Atenderholt, [CC BY-SA 3.0](#)).

(figure 2.11) : le X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES), qui est la partie près du seuil et qui donne des informations sur les atomes environnants l'atome absorbeur par contribution des diffusions multiples (qui renseigne donc sur la structure électronique et l'oxydation), et l'Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS), partie du signal au-delà du XANES, issu des diffusions simples et donne des informations sur la structure locale, les distances inter-atomiques et la composition.

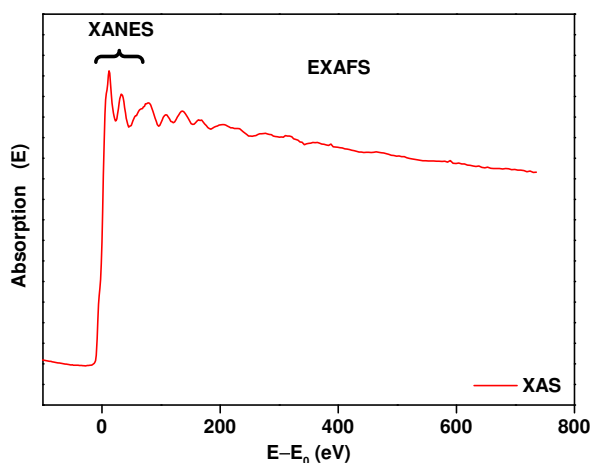


Figure 2.11 – Courbe d'absorption X mettant en évidence le XANES et l'EXAFS.

2.3.1.1 EXAFS

L'EXAFS permet l'étude de l'ordre à courte distance. La formule 2.9 indique l'expression de la fonction EXAFS : $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$ (où μ est le coefficient d'absorption, μ_0 l'absorption due aux ions libres et $\Delta\mu_0(E_0)$ est la hauteur du seuil E_0) [101].

Formule de l'EXAFS

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i^2(k) F_j(k) 3 \cos^2 \theta_j e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \times \frac{\sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))}{r_j^2 k} \quad (2.9)$$

avec :

- N_j : coordinance d'atomes de type j de l'atome i
- S_i^2 : facteur de réduction dû aux effets multi-électroniques
- F_j ; amplitude de rétro-diffusion
- θ_j : l'angle entre le champ électrique et l'axe atome absorbeur-atome diffuseur j
- σ : coefficient de Debye-Waller (dû au désordre et aux vibrations thermiques)
- $k = \sqrt{\frac{2m_e e}{\hbar^2} (E - E_0)}$: vecteur d'onde du photo-électron
- r_j : distance entre atome j et absorbeur i
- $\lambda(k)$: libre parcours moyen du photo-électron (de l'ordre de quelques Å)
- ϕ_{ij} : déphasage induit par le potentiel de l'atome absorbeur

2.3.1.2 Analyse

L'analyse d'un signal EXAFS comporte plusieurs étapes nécessitant différents outils. Les logiciels utilisés ici sont des logiciels libres regroupés en un pack nommé Demeter [102]¹² :

- Hephaestus est une base de données comportant les informations tabulées pour la spectroscopie d'absorptions X.
- Athena est utilisée pour le traitement des données brutes et la fusion des données issues des acquisitions.
- Artemis est le logiciel d'ajustement de courbe pour les différents paramètres EXAFS d'une modélisation, qui utilise FEFF6 [104].

Les étapes sont les suivantes :

Avec le logiciel Athena :

1. Soustraction pré-seuil : retrait des pentes pré et post seuil (figure 2.12a).
2. Normalisation du signal (figure 2.12b).
3. Retrait du signal de fond et extraction de la fonction EXAFS : $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_i(E)}{\Delta\mu_i(E_0)}$ et passage en nombre d'onde $k = \sqrt{\frac{2m_e e}{\hbar^2} (E - E_0)}$ (figure 2.12c)

¹² Une liste comparative de logiciels d'analyse d'EXAFS et XANES est donnée en annexe de [103].

4. Pour traiter les valeurs à grand nombre d'onde, on multiplie parfois la fonction EXAFS par un facteur k^p , où p est compris entre 0 et 3 (figure 2.12d).
5. Une transformation de Fourier de $k^p\chi(k)$ permet d'obtenir la pseudo-fonction de distribution radiale¹³ (figure 2.12e).

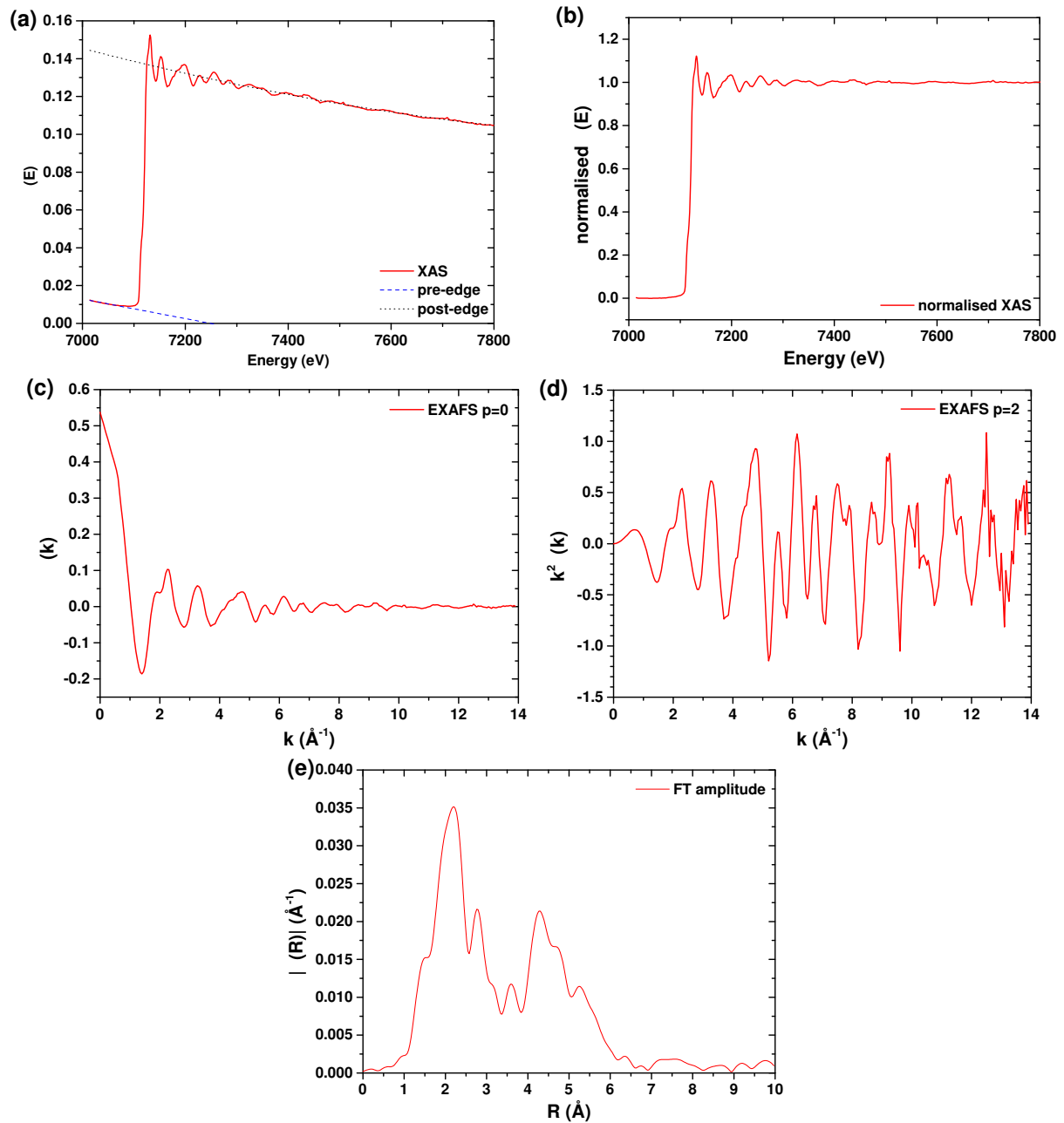


Figure 2.12 – Étapes d'analyse d'un signal d'absorption X. (a) Signal brut d'absorption X $\mu(E)$; (b) Signal sans pente et normalisé; (c) Fonction EXAFS $\chi(k)$ sans bruit de fond; (d) Signal pondéré par k^2 permettant aux pics à grand k de ressortir; (e) amplitude de la Transformée de Fourier (TF) de $\chi(k)$: fonction de distribution radiale $R(\text{\AA})$.

¹³ La fonction obtenue n'est pas réellement une fonction de distribution, entre autres parce que la position des pics ne correspond pas aux distances inter-atomiques : il y a un léger décalage dépendant du type d'atome [103].

Le logiciel Artemis nous permet de calculer les fonctions $\chi(k)$ et $\mu(E)$ pour des cristaux donnés, par des calculs *ab-initio* utilisant le logiciel FEFF6. En ajustant les différents paramètres de chemin (E_0 , N_j , R , σ ...) grâce à un ajustement (*fit*), il est possible de déterminer la structure probable de l'échantillon en la comparant à une structure cristallographique. Cette analyse se fait sur une fenêtre paramétrable du signal qui permet de choisir le nombre de couches atomiques entourant l'atome absorbeur sur lequel le fit est réalisé.

2.3.2 XMCD

2.3.2.1 Principe

La technique de dichroïsme circulaire (X-Ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)) fait intervenir des rayons X polarisés circulairement et donne des renseignements sur le magnétisme de l'échantillon. Le signal XMCD est la différence entre le coefficient d'absorption des X polarisés droits (μ^R) et gauches (μ^L) : $\text{XMCD} = \mu^R(E) - \mu^L(E)$ tout en gardant l'aimantation de l'échantillon parallèle ou antiparallèle à la direction de propagation des X. C'est donc l'équivalent de l'effet Kerr ou Faraday dans le domaine des X, ce qui permet une sélectivité à la fois chimique et de seuil. Ce signal est dû aux transitions des électrons de cœur vers les niveaux vides au-dessus du niveau de Fermi par interaction dipolaire ou quadrupolaire avec les X [105].

Les propriétés magnétiques des éléments $3d$ (tels que Fe et Co) sont principalement déterminées par leurs électrons $3d$. Cette couche est progressivement remplie (le remplissage se faisant d'abord avec des électrons parallèles, un par case quantique, l'appariement ne se faisant que quand il n'y a plus de case vide), réduisant le nombre de trous ($3d$ holes) disponibles. Le moment magnétique de spin μ_S , créé par l'interaction d'échange, est la différence entre les électrons de spin *up* et *down* : $\mu_S = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow)$. L'interaction orbite-cristal mène en général au *quenching* du moment orbital μ_L dans les éléments $3d$ à l'état solide. Le spin est quant à lui faiblement lié à l'orbite et garde une valeur importante (l'interaction spin-orbite est de l'ordre de 50 meV contre 1 eV pour l'interaction d'échange). Pour le Co, les valeurs de μ_S et μ_L sont respectivement de $1,64\mu_B$ et $0,14\mu_B$ [106]. Sonder ces couches $3d$ permet donc de comprendre les propriétés magnétiques de ces éléments. On excite donc des électrons des couches inférieures vers cette couche $3d$.

La différence d'absorption selon la polarisation a été prédite dès 1975 par le calcul pour des échantillons de Ni [107], puis confirmé expérimentalement en 1987 sur du Fe [108]. Le principe peut être expliqué par un modèle simple en deux étapes décrit par Stöhr et Nakajima [109] pour les seuils $L_{2,3}$. La première étape est l'excitation d'un électron de cœur ($2p_{1/2}$ ou $2p_{3/2}$) par un photon de la gamme des X polarisé circulairement, vers un état vide de la couche $3d$ (figure 2.13). Ce photon est donc porteur d'un moment $\pm\hbar$. La

conservation du moment cinétique implique que ce moment est entièrement transféré à l'électron excité pendant l'absorption : une partie de ce moment est transférée au moment de spin par couplage spin-orbite. Par conséquent, des photoélectrons de spins opposés sont créés selon la polarisation des X car les électrons $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ ont un couplage spin-orbite opposé ($l + s$ pour les L_3 , $l - s$ pour les L_2).

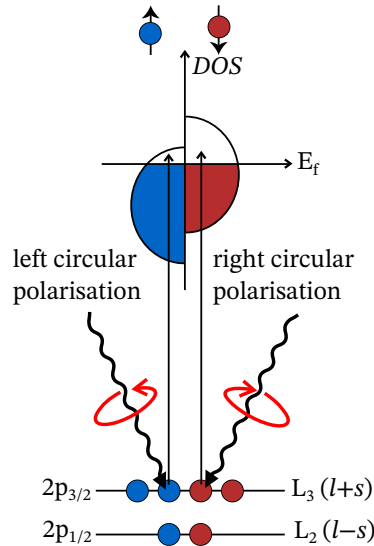


Figure 2.13 – Origine du signal XMCD par le modèle en deux étapes. Figure adaptée de [109].

La deuxième étape fait intervenir les propriétés magnétiques de l'échantillon : le XANES nous renseigne sur les trous d de la densité d'état. Pour un matériau non-magnétique, cette densité est répartie de manière égale entre les spins *up* et *down*. Le XAS sera donc le même pour les deux polarisations. Dans le cas d'un matériau magnétique, le couplage d'échange crée une asymétrie dans la densité d'état, ce qui change les probabilités d'absorption des X selon leur polarisation et donne naissance à un signal XMCD.

Le photoélectron excité est porteur d'un moment de spin et d'un moment orbital, chacun pouvant donner naissance au phénomène de dichroïsme. Cependant, comme il existe toujours une paire de photoélectrons de spins opposés, la somme des contributions de tous les électrons pouvant être excités depuis un niveau dégénéré de cœur nous donne un renseignement sur le moment orbital. À l'inverse, la différence nous renseignera sur le moment de spin [110].

2.3.2.2 Analyse

La théorie permettant l'exploitation quantitative de l'XMCD (appelée règles de somme) a été élaborée en 1992 par Thole *et al.* [111] pour le moment orbital $\mu_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_Z \rangle$, puis en 1993 par [112] pour le moment de spin $\mu_S = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_Z \rangle = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow)$. Elles ont

depuis été vérifiées expérimentalement de nombreuses fois [113, 114, 115, 20], la première dès 1995 par Chen *et al.* [116]. Dans le cas où la majorité des transitions sont $p \rightarrow d$, les équations de ces règles sont données en équation 2.10.

Règles de somme

$$\begin{aligned}\mu_L &= -\frac{4}{3} \frac{\int_{L_{2,3}} (\mu^R - \mu^L) d\omega}{\int_{L_{2,3}} (\mu^R + \mu^L) d\omega} n_h \\ \mu_S^{\text{eff}} &= -\frac{2 \int_{L_3} (\mu^R - \mu^L) d\omega - 4 \int_{L_2} (\mu^R - \mu^L) d\omega}{\int_{L_{2,3}} (\mu^R + \mu^L) d\omega} n_h \\ \mu_S^{\text{eff}} &= \mu_S + 7\mu_T\end{aligned}\quad (2.10)$$

Où n_h est le nombre de trous d (10 moins le nombre d'électrons $3d$). Ce nombre, obtenu par intégration de l'intensité de la *white line* du XAS (pic de très forte absorption au seuil) ou par calcul théorique, est accessible dans la littérature [114, 117, 113]. Le moment de spin μ_S n'est pas directement accessible, puisqu'étant lié au moment lié au moment dipolaire magnétique μ_T , indicateur de l'asphéricité du moment de spin (dû à une anisotropie de distribution de charge ou au couplage spin-orbite). Si dans les systèmes cubiques le terme μ_T peut être ignoré, il est fortement présent dans les phases à forte anisotropie telles que les phases L1₀-FePt et L1₀-CoPt [118]. On n'a alors accès qu'au moment de spin effectif μ_S^{eff} .

En pratique, après acquisition de données XMCD sur une ligne telle que DEIMOS, le traitement se fait à l'aide des équations 2.11.

Règles de somme en pratique

$$\begin{aligned}n_h &\propto I_{L_3} + I_{L_2} \\ C &= n_h / (I_{L_3} + I_{L_2}) \\ \mu_L &= -2C(\Delta I_{L_3} + \Delta I_{L_2})/3 \\ \mu_S^{\text{eff}} &= -C(\Delta I_{L_3} - 2\Delta I_{L_2})\end{aligned}\quad (2.11)$$

Avec $I_{L_3} + I_{L_2}$ l'intégrale entre la courbe de XAS et le continuum (voir figure 2.14), et $\Delta I_{L_{2,3}}$ l'intégrale du pic $L_{2,3}$ de l'XMCD. Le rapport μ_L/μ_S^{eff} est donc indépendant de C et de n_h (équation 2.12).

$$\frac{\mu_L}{\mu_S^{\text{eff}}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta I_{L_3} + \Delta I_{L_2}}{\Delta I_{L_3} - 2\Delta I_{L_2}} \quad (2.12)$$

La première étape est la fusion des données des spectres identiques (μ^R et μ^L), et la normalisation afin que le début de spectre soit à 0 et la fin de spectre à 1. Puis on calcule les fonctions XAS = $\mu^R + \mu^L$ et XMCD = $\mu^R - \mu^L$ et la fonction continuum. Cette dernière correspond aux sauts de seuils $L_{2,3}$ et doit donc être retirée du XAS.

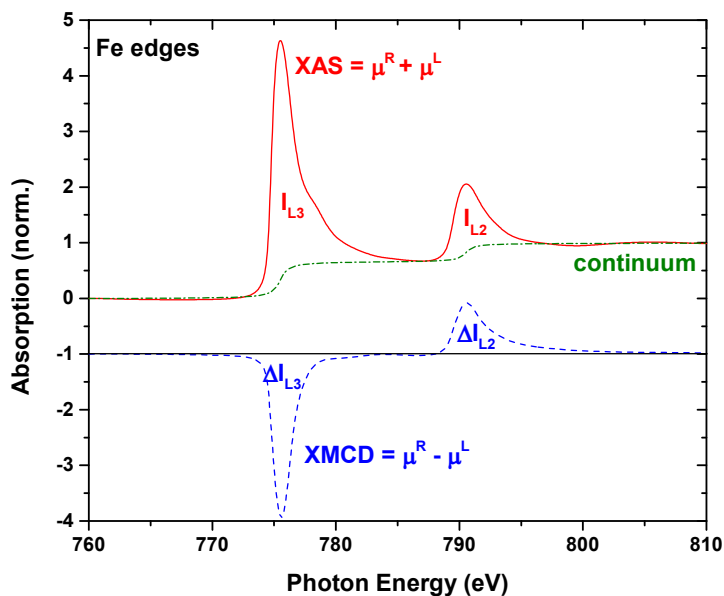


Figure 2.14 – Grandeurs utiles au calcul des règles de somme.

Elle peut être modélisée par une double fonction arctangente où les sauts sont les pics $L_{2,3}$. L'application des formules 2.11 permet alors de calculer les moments magnétiques.

2.3.2.3 Programmes d'analyse Python

Deux programmes en Python¹⁴ ont été conçus afin d'appliquer automatiquement les règles de somme aux fichiers de XAS brut et de calculer les cycles d'aimantation.

Le code de calcul des règles de sommes fonctionne de la manière suivante :

1. import des différents fichiers bruts de XAS (énergie, signal Total Electron Yield TEY, et signal de fluorescence),
2. détection automatique du seuil à partir de l'énergie initiale du spectre, et assignation des nombres de trous $3d$ et des valeurs tabulées des pics $L_{2,3}$,
3. normalisation des signaux à 0 au début et 1 à la fin (par une moyenne sur dix points de mesure),
4. fusion des spectres identiques (4 spectres identiques correspondant aux champs +H, -H, -H, +H avec respectivement les polarisations circulaires droite, gauche, gauche, droite puis inversement) afin de n'obtenir que le XAS droit et le XAS gauche,
5. moyenne des XAS droit et XAS gauche pour obtenir le signal XAS total et différence pour obtenir le signal XMCD,

¹⁴ Les programmes développés sont disponibles sur : <https://github.com/charlesp42>

6. détection de la position réelle des pics $L_{2,3}$ autour des positions tabulées, puis calcul du minimum inter-pics,
7. calcul de la fonction continuum en ajustant les sauts aux positions des pics $L_{2,3}$ et différence XAS-continuum afin d'obtenir la fonction *holes*,
8. intégrations et application des règles de somme puis affichage des résultats.

Pour le calcul des cycles d'aimantation, après import des fichiers, les signaux identiques sont également fusionnés puis une interpolation est appliquée sur les points proches du champ nul et très différents d'une moyenne glissante, afin de supprimer les points bruités (figure 2.15). Le champ coercitif est ensuite calculé.

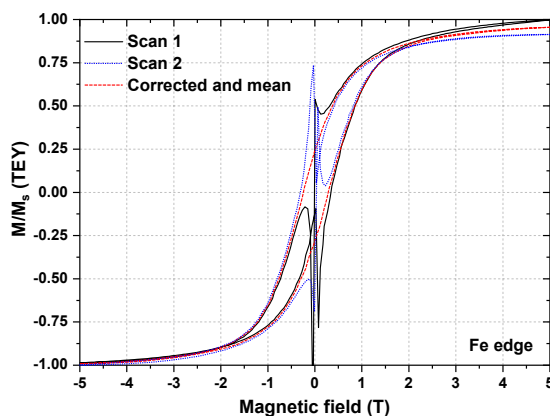


Figure 2.15 – Exemple de correction d'une hystérèse au seuil Fe, enregistrée en TEY.

2.3.3 XLD

Le signal de dichroïsme linéaire (X-Ray Linear Dichroism ,XLD) est la différence entre le coefficient d'absorption des X polarisés parallèlement (μ^{\parallel}) et perpendiculairement (μ^{\perp}) à la surface de l'échantillon : $XLD = \mu^{\parallel}(E) - \mu^{\perp}(E)$ tout en gardant l'aimantation de l'échantillon parallèle ou antiparallèle à la direction de propagation des X.

Le signal XLD est un indicateur de l'anisotropie locale de l'échantillon analysé, par sondage des états p vacants [119]. L'analyse a consisté ici en une comparaison à des échantillons de référence.

2.3.4 Détails expérimentaux d'acquisition

Les spectres XMCD présentés ici ont été acquis sur les lignes ID12 de l'ESRF et DEIMOS de SOLEIL. La première permet des spectres aux énergies comprises entre 2 et 15 keV (X « durs ») et sonde donc les seuils K du cobalt et du fer (resp. 7,1 et 7,7 keV). Les règles de somme, prévues pour les transitions $p \rightarrow d$ ne permettent donc pas de remonter aux moments ici (les seuils L du platine étant compris entre 11 et 14 keV, il est possible d'appliquer les règles de somme [120]). Seuls les cycles, le XANES et le XLD ont donc été

mesurés.

La ligne DEIMOS de SOLEIL fonctionne aux énergies comprises entre 350 et 2500 eV (X « mous »), ce qui permet d'appliquer les règles de somme au fer et au cobalt.

2.3.4.1 ID12-ESRF

La source des rayons X est de type Advanced Planar Polarised Light Emitter II (APPLE-II) avec un monochromateur à deux cristaux de Si(111). Les spectres ont été acquis en fluorescence (Fluorescence Yield, FY), la rétro-diffusion étant captée par des photodiodes au Si. La taille du faisceau est de $100 \times 20 \mu\text{m}^2$

Le signal XLD est obtenu en faisant la différence entre les spectres d'absorption avec les X parallèles ou quasi perpendiculaires (80°) à la surface de l'échantillon. Afin de minimiser d'éventuels défauts expérimentaux, l'orientation des échantillons est gardée constante. Une lame quart-d'onde de 0,9 mm d'épaisseur en diamant permet le changement de polarisation des X de circulaire en deux polarisations linéaires orthogonales en chaque point analysé. Les mesures ont été réalisées à 295 K sous un champ magnétique externe de 4 T créé par un solénoïde supraconducteur. L'angle entre ce champ et la surface de l'échantillon est de 10° [121, 105].

Les spectres XMCD ont été obtenus en faisant la différence entre deux spectres XANES consécutifs réalisés avec des X de polarisations opposées. Les mesures ont été réalisées pour les directions parallèle et antiparallèle du champ magnétique par rapport au rayon X incident. Les courbes d'aimantation ont été obtenues en traçant l'intensité du signal XMCD en fonction du champ magnétique appliqué au seuil [122].

2.3.4.2 DEIMOS-SOLEIL

La source des rayons X comporte un APPLE-II et un Electro Magnet/Permanent magnet Helical Undulator (EMPHU). Le monochromateur est équipé de deux réseaux plans de type Variable Groove Depth (VGD) et Alternate Multi Layer (AML), chacun optimisé pour une gamme d'énergies. La taille du faisceau est de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Le champ magnétique externe est fourni par un aimant supraconducteur permettant un champ de ± 7 T le long du faisceau des X, ou ± 2 T perpendiculairement au faisceau. Les mesures peuvent être réalisées à des températures comprises entre 1,5 et 370 K [123, 124].

La détection se fait en absorption en Total Electron Yield (TEY) ou en transmission en fluorescence (FY). Le TEY consiste en la mesure des électrons arrachés à l'échantillon par les X (principalement des électrons Auger). Elle est donc limitée par la distance parcourue par les électrons, et ne peut donc pas sonder plus de quelques nanomètres pour les métaux $3d$ [125, 126] (figure 2.16). En revanche, le signal de fluorescence ayant une longueur de pénétration bien plus importante que celle des X « mous », un phénomène de saturation peut apparaître, ce qui fait que le FY n'est plus proportionnel à la section

efficace d'absorption [127, 116].

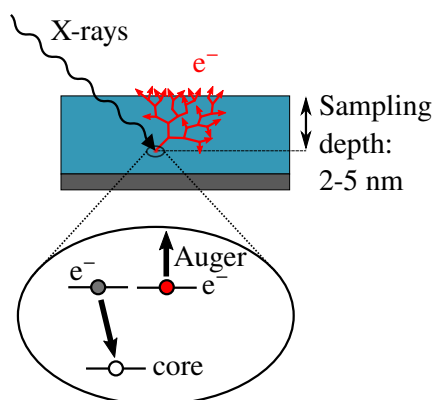


Figure 2.16 – Principe d'émission d'électrons Auger, utilisés en TEY.

2.4 Techniques de Microscopie Électronique en Transmission

2.4.0.1 Principe

Un microscope a principalement trois buts :

- le grandissement : donner une image agrandie de l'objet observé,
- la résolution : permettre la séparation des détails de l'image,
- le contraste : rendre visible des détails par rapport au fond.

Le grandissement et la résolution sont limités par la longueur d'onde : pour des objets plus petits que cette longueur, le phénomène de diffraction devient prépondérant. Les taches de diffraction (taches d'Airy) de deux objets proches se recouvrent trop, ce qui ne permet plus la séparation (critère d'Abbe). Les observations aux échelles nanométriques ne sont donc plus possibles avec la lumière visible.

Un microscope électronique utilise les électrons au lieu de la lumière en utilisant leur propriété ondulatoire : leur longueur d'onde de De Broglie $\lambda_e = h/m_e v$ où la vitesse est fournie par l'accélération par un potentiel V : $e \times V = \frac{1}{2} m v^2$. Par conséquent $\lambda_e = h/\sqrt{2meV}$. Pour des tensions classiquement utilisées dans un TEM (comprises entre 20 et 1000 kV), λ_e est compris entre 0,9 et 8,6 pm. À 200 kV, cette longueur d'onde est donc 10^5 fois plus petite que celle de la lumière visible [128].

Un TEM comprend trois composants principaux : une source d'électrons, des lentilles électromagnétiques et un détecteur. L'échantillon à observer est placé sur le trajet des électrons. Le faisceau d'électrons est produit par le canon à électrons, focalisé par les lentilles, et interagit avec l'échantillon qui va modifier son trajet. Le faisceau est alors

agrandi par d'autres lentilles, puis détecté ou projeté (sur un écran fluorescent, par exemple). Pour permettre au faisceau de traverser l'échantillon, celui-ci doit donc être suffisamment fin (généralement moins de 100 nm). Le microscope peut également être utilisé en mode Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) : dans ce cas, le faisceau est focalisé en un point de l'échantillon et le point de focalisation est déplacé le long de l'échantillon pour obtenir l'image globale. Dans ces deux cas, l'image obtenue sera sombre aux endroits où le faisceau est le plus absorbé (transmission en champ clair, Bright-Field (BF)) et plus le numéro atomique est élevé, plus les électrons seront absorbés et l'atome apparaîtra foncé. À l'inverse, en champ sombre (Dark-Field (DF)), le faisceau simplement transmis n'est pas capté afin de n'enregistrer que les électrons diffusés par l'échantillon. Un anneau de phase (*phase ring*) est placé sur le trajet des électrons afin que le cône de lumière ne parvienne pas au détecteur. L'ajout de l'échantillon va permettre aux électrons diffusés d'atteindre le détecteur, ce qui permet de recréer une image par déplacement du faisceau (figure 2.17).

Dans tous les cas, l'image obtenue dépendra de l'épaisseur, de la structure et de la nature chimique de l'échantillon traversé.

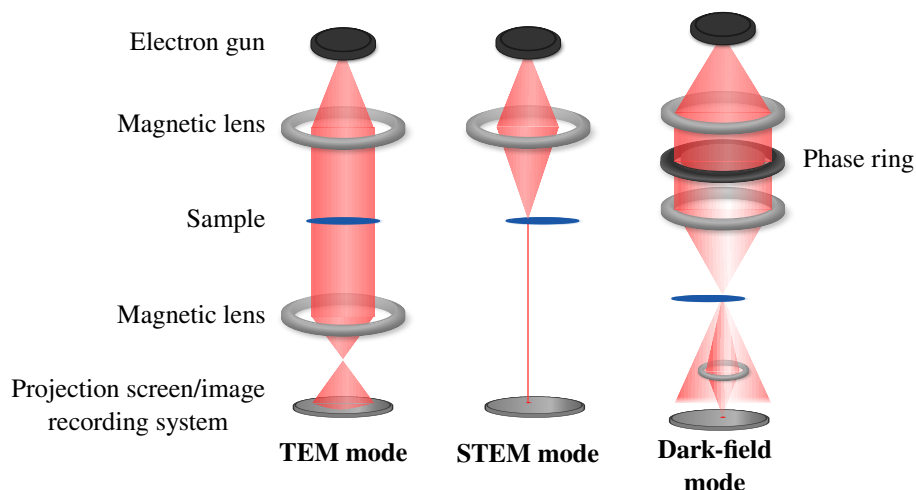


Figure 2.17 – Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission en mode TEM, STEM et champ sombre. En STEM et DF, le faisceau est déplacé pour obtenir une image complète de l'échantillon.

Le TEM peut également être utilisé en mode diffraction : dans ce cas les électrons seront diffractés dans certaines directions, puis récupérés grâce aux lentilles afin de former l'image diffractée de l'échantillon.

2.4.0.2 Composants

Le canon à électrons consiste en une source d'électrons (appelée cathode) et d'une zone permettant l'accélération des électrons produits. Il existe différents types de sources :

- L'émission thermo-ionique : un filament de tungstène monté sur une céramique est

porté à une température élevée (plus de 2700 K) grâce à un fort courant continu, afin que les vibrations dues à l'agitation thermique permettent une émission d'électrons par le tungstène (effet thermo-ionique). Ce filament doit être régulièrement changé. Même en l'absence de courant, cette émission est très faible, mais bien présente dès que la température est supérieure au zéro absolu.

- L'émission Schottky : elle ajoute à l'effet thermo-ionique un potentiel électrostatique permettant d'abaisser le potentiel à franchir pour arracher les électrons, et donc le courant nécessaire à l'émission.
- L'émission de champ : si la barrière de potentiel à franchir pour arracher les électrons est suffisamment fine (par un fort potentiel électrostatique ajouté), les électrons peuvent traverser la barrière par effet tunnel. Un courant n'est alors plus nécessaire : on obtient un *cold field emission gun* [129].

La source est montée dans un cylindre doté d'un orifice au bout appelé cylindre de Wehnelt permettant une première focalisation des électrons. L'accélération est ensuite créée par une différence de potentiel.

De la même manière que dans un microscope optique, les lentilles permettent de faire converger ou diverger le faisceau de photons vers l'axe optique, les lentilles d'un TEM permettent de faire converger ou diverger le faisceau d'électrons. On ne peut cependant pas utiliser le phénomène de réfraction par des solides, les électrons étant fortement absorbés. Ces lentilles peuvent être de deux sortes :

- Lentilles électrostatiques : par création d'un potentiel électrostatique, les électrons sont déviés puisqu'ils sont électriquement chargés.
- Lentilles magnétiques : les électrons étant en mouvement, le champ magnétique créé par ces lentilles va dévier les électrons par la force de Lorentz.

De nos jours, les lentilles magnétiques sont les seules utilisées dans les microscopes électroniques puisqu'elles ne nécessitent pas de haute tension et donc d'isolants haute tension pour fonctionner [129].

Il est possible d'observer ensuite l'image (sur un écran fluorescent) ou de l'enregistrer grâce à une caméra.

Dans la pratique, un TEM comporte de nombreux autres composants, présentés sur la figure 2.18.

Le grandissement et le pouvoir de résolution sont limités par les aberrations induites par les lentilles, qui floutent l'image obtenue. L'ajout de dispositifs de correction de ces

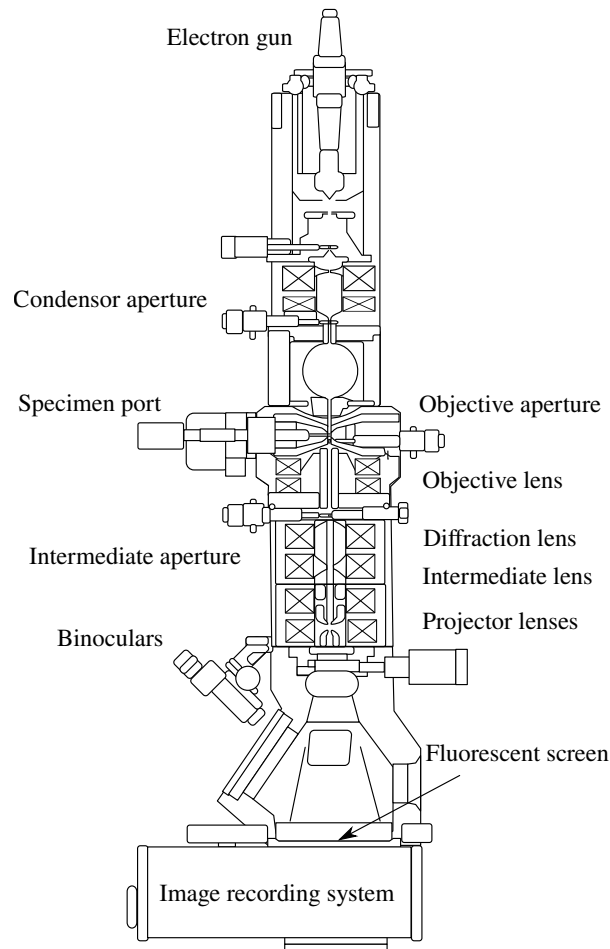


Figure 2.18 – Schéma d'un microscope électronique en transmission commercial avec ses différents composants (Adapté de Gringer, CC BY-SA 3.0).

aberrations permet de gagner encore une décade en pouvoir de séparation, permettant à certains TEM d'obtenir une résolution sub-nanométrique [130]. Certains TEM permettent également diverses expériences *in-situ* dans le microscope : recuit sous vide ou sous gaz choisis, application d'un champ électrique, observation de liquides. Le TEM est alors qualifié d'environnemental : Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM).

2.4.0.3 Interaction électrons-matière

Un TEM permet davantage que de l'observation : l'interaction électrons-matière donne lieu à de nombreux phénomènes qui permettent de remonter à différentes propriétés de l'échantillon (figure 2.19).

Lorsque les électrons rencontrent un obstacle, les électrons peuvent passer à travers le matériau (transmission), ou interagir avec la matière, de manière élastique (l'énergie avant interaction est la même qu'après interaction) ou inélastique (il y a transmission d'une partie de l'énergie incidente au matériau). Le faisceau transmis est celui utilisé par le microscope électronique en mode TEM ou STEM. Les autres électrons sont alors bloqués

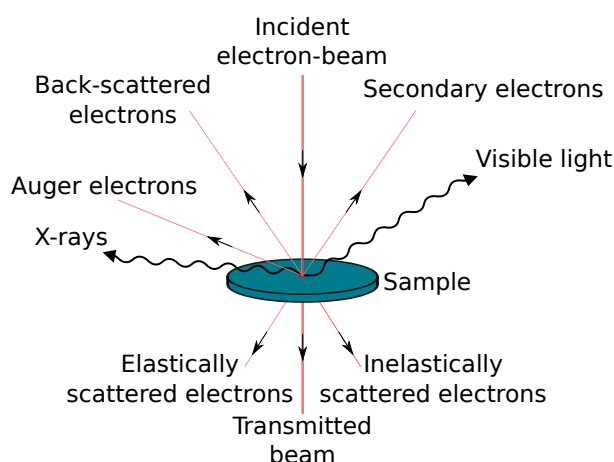


Figure 2.19 – Schéma des différents effets de l'interaction électrons-matière.

par un diaphragme situé après l'objectif (*bright-field mode*).

Dans le cas où il y a diffusion élastique, les électrons sont déviés par interaction coulombienne par le noyau. Ce sont ces électrons qui sont utilisés en mode diffraction du TEM. Les électrons peuvent même être rétro-diffusés dans le demi espace du faisceau incidents (*back-scattered electrons*).

Les interactions inélastiques sont celles qui donnent lieu à la plus grande diversité de phénomènes. L'électron incident peut être ralenti par les atomes constitutifs du matériau, auquel cas il y aura émission de photons X par rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*). Il peut également y avoir ionisation (avec émission d'électrons secondaires), ou élévation de l'énergie de certains électrons du matériau vers un niveau plus haut, puis désexcitation pour retrouver un état plus stable, en émettant un électron Auger ou un photon X. Ce dernier est caractéristique de l'atome et permet la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)).

2.4.0.4 Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) est une technique d'analyse de l'énergie des X issus de l'excitation des atomes de l'échantillon par les électrons du faisceau incident puis de leur désexcitation. Ces X sont révélateurs de la nature chimique de l'élément désexcité. Les éléments les plus lourds peuvent présenter de nombreux pics, ce qui peut compliquer l'analyse des spectres. De plus, les éléments proches tels que le support de l'échantillon (généralement en cuivre) peuvent également émettre à cause d'une mauvaise focalisation du faisceau ou des aberrations sphériques. Il faut également ajouter à cela un signal de fond continu dû au rayonnement de freinage.

Le nombre de photons X détectés correspondants à un élément A donné N_A est proportionnel à la concentration en cet élément dans l'échantillon n_A , à l'épaisseur

de l'échantillon t , mais également au nombre d'électrons incidents N_e , à la section efficace d'absorption de l'élément σ_A (puisque tout électron incident ne provoque pas une émission de photon), au rendement de fluorescence ω_A (l'émission de X étant en compétition avec l'émission d'électrons Auger) et à l'efficacité du détecteur η , comme le montre l'équation 2.13.

$$N_A = n_A t \sigma_A \omega_A N_e \eta \quad (2.13)$$

Le rapport de deux éléments A et B permet donc de s'affranchir des conditions de manipulation (équation 2.14). La fraction entre parenthèses est appelée k-facteur de l'élément A par rapport à B . Si son calcul théorique est possible, il est le plus souvent obtenu grâce à un étalonnage sur un échantillon de référence [131, 129]. L'analyse quantitative se fait ensuite par intégration des pics d'absorption du spectre.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{N_A}{N_B} \left(\frac{\sigma_B \omega_B}{\sigma_A \omega_A} \right) \quad (2.14)$$

2.4.0.5 Détails expérimentaux

Les expériences de microscopie électronique « classiques » ont été réalisées sur un TEM JEOL 2100. Celui-ci est équipé d'une pièce polaire avec système de basculement élevé (*high tilt*) de 0,25 nm de résolution. La taille de sonde minimale est de l'ordre de 1 nm. Un dispositif STEM permet l'acquisition d'images en champs clair et sombre annulaire. Le microscope est aligné à 80, 120 et 200 kV et équipé d'une caméra CCD Orius SC1000 Bottom Mount (Gatan).

Les images obtenues en ETEM ont été obtenues grâce au TITAN ETEM du Consortium Lyon Saint-Étienne de Microscopie (Lyon), et au SUPER TEM du Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (Paris).

Le TITAN ETEM a été construit par FEI Company sur une base TITAN G2 80 – 300 kV, et adapté pour travailler sous pression de gaz (3 entrées) jusqu'à 20 mbar (au niveau de la lentille-objectif). Il est équipé d'un spectromètre de masse et d'un nettoyeur plasma. Il dispose d'un mode STEM permettant l'imagerie atomique garantie à 0,136 nm en mode HAADF, ADF et *bright field*. La pièce polaire est de type *large gap* et permet une grande latitude d'inclinaison pour la tomographie ($> \pm 70^\circ$). L'aberration sphérique est ajustable grâce à un correcteur de Cs de type objectif (pour l'imagerie Haute Résolution).

Le SUPER TEM est un microscope JEOL ARM 80 – 200 kV équipé d'un *cold field emission gun* et de deux correcteurs d'aberrations pour la lentille objectif et le système condenseur. Un correcteur STEM est installé avec des détecteurs EDX à grand angle solide.

2.5 Magnétométrie à effet Kerr

L'effet Kerr magnéto-optique (Magneto-Optical Kerr Effect (MOKE)) fait partie des interactions entre une onde électromagnétique incidente polarisée (généralement rectiligne) et un matériau magnétique. Dans le cas de l'effet Faraday, c'est le faisceau transmis dont la polarisation change. Dans le cas de l'effet Kerr, c'est le faisceau réfléchi (figure 2.20).

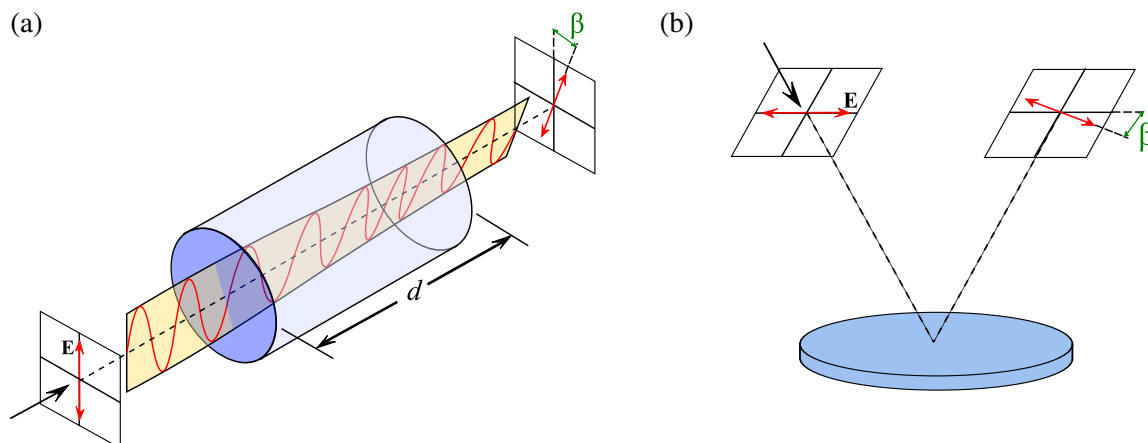


Figure 2.20 – Schémas de (a) l'effet Faraday et de (b) l'effet Kerr magnéto-optique. Le matériau magnétique est représenté en bleu. La polarisation (rectiligne) est déviée après interaction d'un angle β avec la direction de polarisation initiale.

Pour ces deux effets, on peut définir plusieurs configurations selon la direction d'aimantation de l'échantillon analysé (polaire, transverse ou longitudinal).

En 1845, Faraday découvre que lorsque l'on soumet un bloc de verre à un champ magnétique, une lumière polarisée le traversant verra son axe de polarisation dévié proportionnellement à la longueur du matériau et au champ magnétique. De manière plus générale, l'angle de rotation est proportionnel au chemin optique, faisant intervenir une grandeur ν appelée constante de Verdet, qui dépend de la longueur d'onde (équation 2.15).

Effet Faraday

$$\beta = \nu \int \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{l} \quad (2.15)$$

Pour un matériau aimanté uniformément de longueur traversée d , on obtient simplement $\beta = \nu B d$.

La découverte de l'effet Kerr a eu lieu plus tard, en 1877. C'est une technique permettant l'analyse de matériaux de fort couplage spin-orbite tels que les métaux de transitions $3d$ avec une précision allant jusqu'à la monocouche atomique [132]. Les équations permettant de déduire l'angle de rotation en fonction du moment du matériau dépendent entre autre de la configuration (polaire, transverse ou longitudinale), de la réflectivité du matériau

ainsi que d'une constante magnéto-optique dépendant elle-même de la longueur d'onde [133].

Un système de scan-MOKE (S-MOKE) en configuration polaire a été développé à l'Institut Néel par Dias *et al.* [134] et il nous a été possible de l'utiliser afin d'analyser nos échantillons. Il permet de scanner les cycles MH sur l'échantillon, grâce à une bobine en cuivre en surface et qui permet d'aimanter localement avant la mesure. Cette bobine a un diamètre intérieur (respectivement extérieur) de ~ 3 (10) mm et reste à une distance de $100 \mu\text{m}$ de l'échantillon. Elle est parcourue par un courant bipolaire d'impulsion d'environ $16 \mu\text{s}$, avec un délai de 10 ms entre les impulsions positives et négatives. Un moteur permet de déplacer dans le plan l'échantillon avec un pas minimum de $2 \mu\text{m}$ (figure 2.21).

Sur nos échantillons, les cycles MH ont été mesurés tous les $500 \mu\text{m}$ dans les deux directions de la surface de nos échantillons.

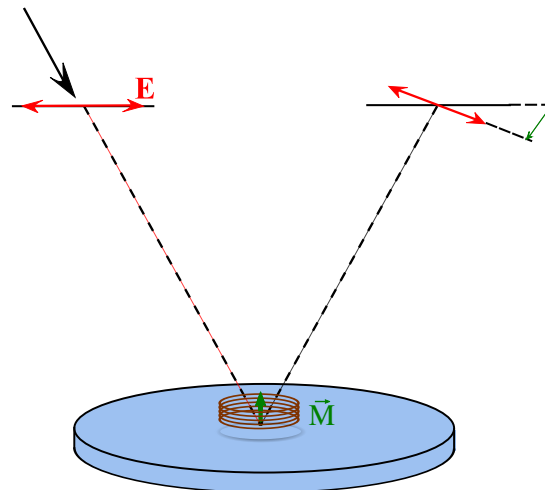


Figure 2.21 – Scanning-MOKE. La bobine et le faisceau restent fixes. Seul l'échantillon est déplacé dans le plan. La bobine permet l'aimantation hors-plan avant mesure.

2.6 Spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford

La Spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)) est une technique d'analyse consistant en l'envoi de particules α (noyaux d'hélium 4, He^{2+}) sur un échantillon, et en l'analyse des particules rétro-diffusées (He^+ , He^{2+}). Ce type d'expérience est issu des recherches de Geiger et Marsden en 1913, qui ont permis de confirmer le modèle atomique de Rutherford (noyau central positif entouré d'un nuage électronique) plutôt que celui de Thomson (mélange de charges positives et négatives). Au cours de cette expérience historique, des particules α sont envoyées sur une feuille d'or de quelques μm d'épaisseur. Un écran phosphorescent disposé derrière permet de visualiser les zones d'arrivée des particules α .

Dans la théorie de Thomson, peu de déviation de noyaux aurait été observée à cause de la grande vitesse des particules α envoyées. Leur observation fut que des particules α furent

renvoyées dans de nombreuses directions : des forces électrostatiques bien plus grandes que celles prévues par le modèle de Thomson ont même renvoyées certaines particules vers la source. La majorité étant cependant non déviées, montrant que les atomes sont essentiellement constitués de vide.

Les particules α de quelques MeV d'énergie sont produites par un accélérateur de type Van de Graaf. La détection se fait à un angle de 160° du faisceau incident. L'énergie des particules rétro-diffusées dépend de la composition et de la structure des couches sondées. Il est important de noter qu'il s'agit d'une technique d'analyse destructive, des atomes de l'échantillon étant éjectés par le bombardement α .

L'analyse se fait par l'attribution des pics d'émission par l'élément chimique associé d'après des valeurs tabulées ou par ajustement de simulations grâce à des logiciels tels que SIMNRA [135]. Qualitativement, les masses importantes sortiront aux hautes énergies, et plus un atome sera lourd, plus son rendement sera important [136].

2.7 Microscopie à force atomique

Depuis son invention en 1985 [137], la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy (AFM)) s'est imposée comme une technique incontournable de l'analyse de surfaces. Basée sur un principe proche de la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy (STM)) inventée l'année précédente, elle permet d'analyser toute surface, et plus seulement celles de matériaux conducteurs. Si au début, sa résolution n'est « que » de quelques nm, les idées visionnaires de ses inventeurs ont vite permis des améliorations, portant la résolution jusqu'à l'angström [138].

Un microscope à force atomique est composé d'une pointe de quelques μm au bout d'un levier (*cantilever*) que l'on approche de la surface à étudier. La surface de l'autre côté du levier est réfléchissante, ce qui permet à un faisceau LASER d'être réfléchi puis capté par des photodiodes (figure 2.22). La pointe est déplacée à la surface de l'échantillon. Les atomes vont alors la dévier, et par conséquent le lieu de détection du faisceau LASER sur les photodiodes.

Lors de l'approche de la pointe de la surface, les forces à longues distances sont d'abord attractives du fait de l'interaction électrostatique dipôle-dipôle induit (forces de van der Waals). En dessous d'une certaine distance (de l'ordre de quelques Å), la force devient fortement répulsive, la pointe ne pouvant pénétrer la surface. Ce potentiel est appelé potentiel de Lennard-Jones (figure 2.23).

La qualité de la pointe est déterminante pour la résolution. La plupart sont en silicium ou en nitrure de silicium (Si_3N_4). Certaines pointes sont dotées d'une unique molécule en bout de pointe pour améliorer la résolution. Dans tous les cas, l'image obtenue n'est pas une image parfaite de la surface atomique, mais une convolution de celle-ci par la taille de

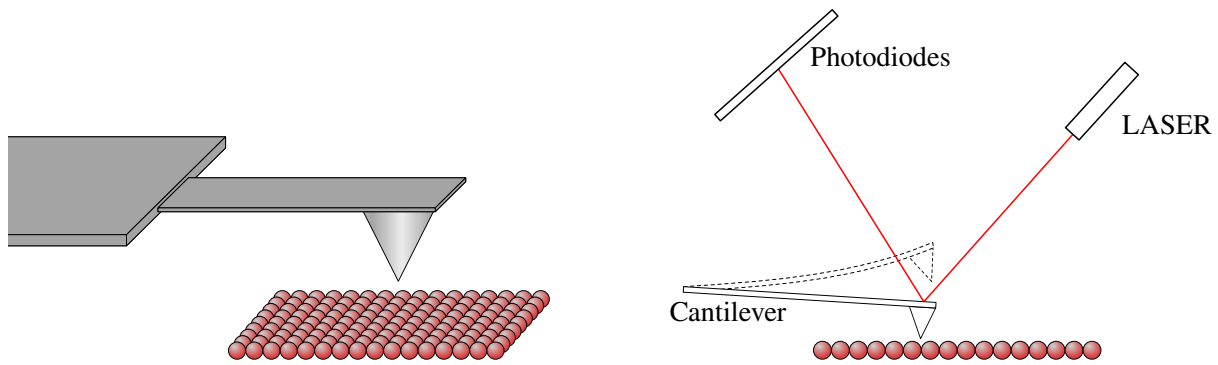


Figure 2.22 – Principe de fonctionnement de l'AFM.

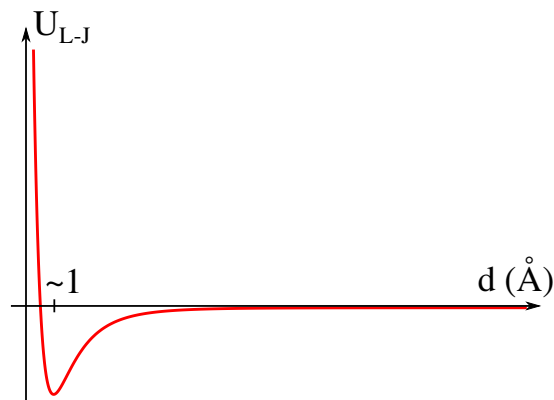


Figure 2.23 – Potentiel de Lennard-Jones U_{L-J} des interactions pointe-surface en fonction de leur distance d .

la pointe, qui s'endommage au cours de l'utilisation.

Si le mode contact est le plus simple à comprendre (le levier étant simplement déplacé le long de l'échantillon), le mode le plus utilisé est le mode contact intermittent (*tapping mode*), où le levier est forcé à osciller verticalement à sa fréquence de résonance (autour de 60 Hz). Ce mode permet d'améliorer la résolution tout en ralentissant la détérioration de la pointe.

3 Profil Chimique des Nanocomposites & Structure

3.1	Composition chimique et distribution de taille	66
3.1.1	Composition chimique par RBS	66
3.1.2	Distribution de taille d'agrégats <i>as-prepared</i>	68
3.1.3	Distance entre agrégats de Co et état du film <i>as-prepared</i>	70
3.2	Recuit de la matrice pour l'obtention de la phase FePt-L1 ₀	71
3.3	Analyse AFM de la surface d'un NC	73
3.4	Analyse E-TEM d'un sandwich FePt/Co (agrégats)/FePt	73
3.5	EXAFS	77
3.5.1	Analyse sur les distances radiales comprises entre 1,5 et 5,5 Å	77
3.5.1.1	Analyses qualitatives	77
3.5.1.2	Influence de l'angle d'incidence des X	78
3.5.1.3	Fits	80
3.5.2	Analyse sur les premiers voisins (entre 1,5 et 3,0 Å)	81
3.6	Simulation de diffusion d'agrégat en matrice	84
3.6.1	Principe de la simulation	84
3.6.2	Limites de cette modélisation	85
3.7	XANES et XLD aux seuils <i>K</i> du Fe et du Co	87
3.8	Analyse du gradient de composition	88
3.8.1	Étalonnage AFM de la concentration en agrégats	88
3.8.2	Analyse EXAFS en balayage	89
3.8.2.1	Profil chimique	90
3.8.2.2	Analyse qualitative	90
3.8.2.3	Analyse quantitative EXAFS	92
3.9	Analyse EXAFS de NC et NF 10% Co	94
3.10	Analyse de lames minces	97
3.10.1	Diffraction d'électrons	97
3.10.2	Cartographies EDX	98
3.10.3	Lame non recuite	100
3.10.4	Lame recuite	102
3.10.5	Analyse en chauffage E-TEM	105
3.10.5.1	Première lame recuite <i>in-situ</i>	105
3.10.5.2	Seconde lame recuite <i>in-situ</i>	106
3.10.5.3	Comparaison à une modélisation simple de diffusion	111
3.11	Conclusion	111

Les propriétés des nanocomposites dépendent à la fois de leur composition et de leur structure (microstructure et structure cristallographique), tant de la matrice que des inclusions de cobalt. La phase dure nécessite de rester dans des proportions proches de 50-50% pour le fer et le platine afin de pouvoir obtenir la phase dure $L1_0$ après recuit ($L1_0$ pour une teneur en Fe comprise entre 34 et 57% environ). Pour les nano-inclusions, la taille est primordiale : les agrégats se comportent généralement très différemment du *bulk*. Dans le cas du massif, les termes de volume l'emportent sur les considérations de surface. Ce n'est pas le cas pour des agrégats où les atomes sont majoritairement en surface. Mais le pourcentage d'atomes en surface dépend de la taille des agrégats. De plus, dans le cas de matériaux tels que le cobalt, la phase cristallographique peut ne pas être la même à faible dimensionnalité. Pour des nanocomposites, il faut en plus que le diamètre des agrégats ne dépasse pas une taille de la dizaine de nanomètres (qui correspond à la taille du plus petit *nucleus* de domaine renversé), pour éviter une nucléation trop facile.

3.1 Composition chimique et distribution de taille

3.1.1 Composition chimique par RBS

La composition chimique des échantillons a été analysée par RBS. Trois échantillons ont été analysés : un échantillon de FePt ne contenant pas de Co, un échantillon de 30% Co NC et un échantillon de 30% Co NF.

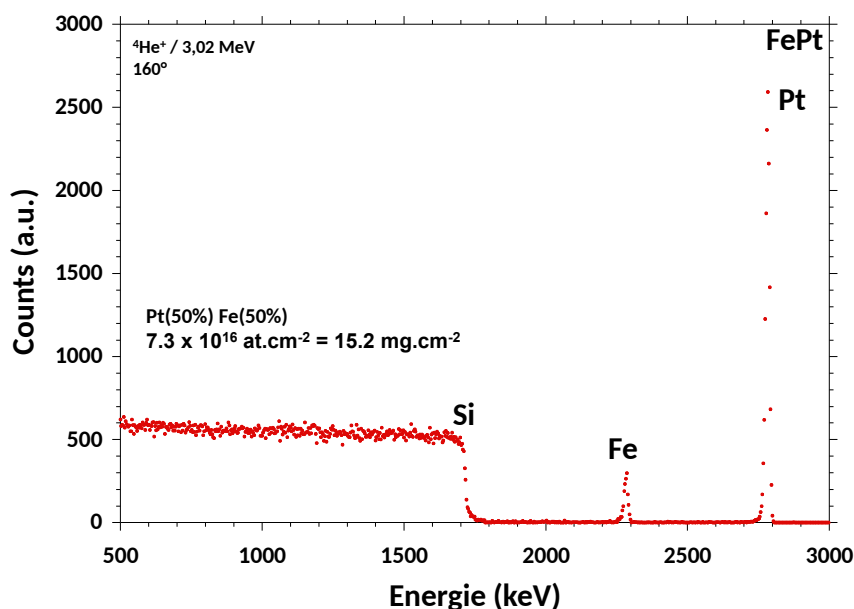


Figure 3.1 – Spectre RBS de l'échantillon de FePt.

Le spectre de l'échantillon de FePt (figure 3.1) montre une bonne stœchiométrie 50-50 entre le fer et le platine. La couche d'oxyde natif SiO_2 n'est pas visible, son énergie étant inférieure à 500 keV pour une épaisseur de moins de $1 \mu\text{m}$ [136].

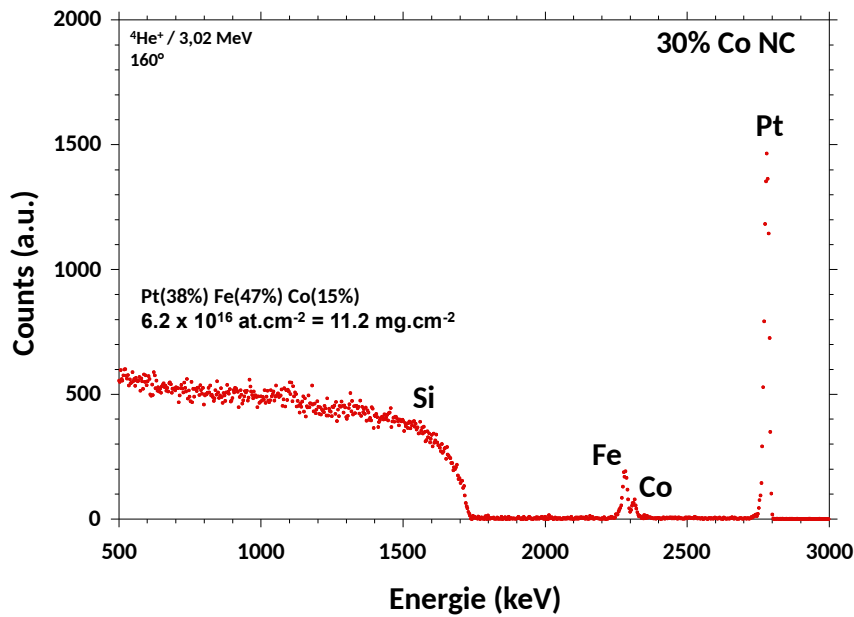


Figure 3.2 – Spectre RBS de l'échantillon de 30% Co NC.

Pour l'échantillon 30% Co NC (figure 3.2), la stœchiométrie 50-50 entre fer et platine ne semble pas vérifiée. Cependant, les pics du Co et du Fe étant très proches, il est difficile de les distinguer : la somme des deux étant de 62%, il est probable qu'une partie du Co ait été détecté comme étant du Fe par le logiciel d'analyse. On peut néanmoins voir que le pourcentage de Pt est proche de la valeur attendue de 35%.

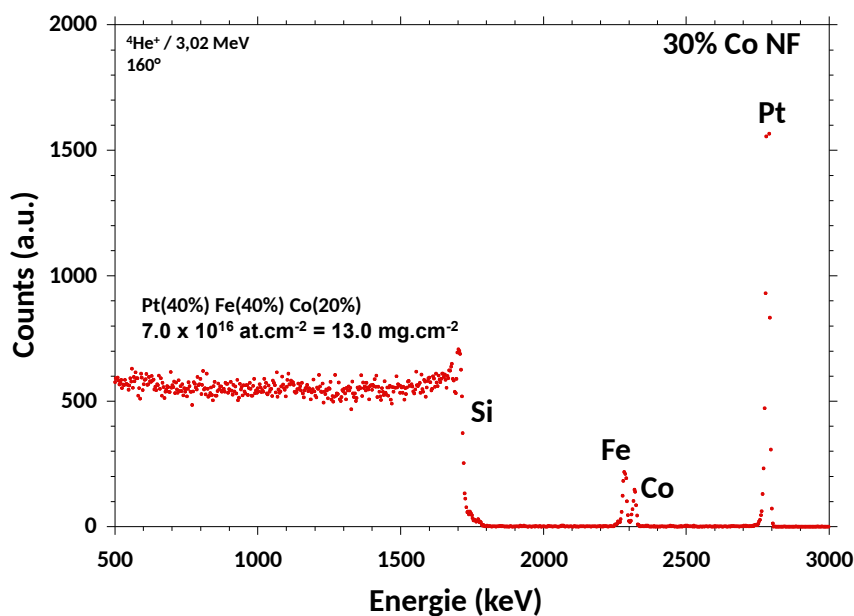


Figure 3.3 – Spectre RBS de l'échantillon de 30% Co NF.

L'échantillon de 30% Co NF (figure 3.3) présente bien une quantité identique de Fe et Pt, mais un pourcentage légèrement inférieur à ce qui était attendu pour le Co (20% au lieu de 30%).

3.1.2 Distribution de taille d'agrégats *as-prepared*

Les agrégats sont sélectionnés en masse, et seules les particules chargées positivement et de masse adéquate sont conservées, les autres étant éliminées à l'aide d'un diaphragme, ou non déviées. Les agrégats étant majoritairement neutres (environ 2/3) et la distance entre le substrat et la source relativement grande (2 m), le taux de dépôt d'agrégats triés est faible en comparaison à d'autres systèmes sans tri, typiquement de l'ordre de 1 nm/h.

Un grand nombre d'images TEM ont été réalisées puis traitées pour obtenir une distribution de taille précise des agrégats de Co 600 V avant recuit. Les agrégats ont été déposés sur une grille TEM en cuivre, puis recouverts d'environ 30 Å de carbone amorphe afin de les protéger de l'oxydation.

L'analyse de ces images a été réalisée grâce au logiciel ImageJ¹⁵ par le biais d'une macro créée pendant cette thèse. Une des difficultés d'analyse réside dans la formation de dimères voire trimères (regroupement de 2 ou 3 agrégats). Il est nécessaire de différencier un agrégat plus gros d'un regroupement de plusieurs petits afin d'obtenir la distribution la plus représentative du dépôt. Pour cela, après binarisation¹⁶ de l'image, un algorithme de segmentation par ligne de partage des eaux (*watershed*) est appliqué, puis une analyse des particules est lancée. Les résultats de chaque image sont alors compilés puis un ajustement de courbe par une gaussienne est opéré afin d'obtenir le diamètre moyen et l'écart-type σ (figure 3.4).

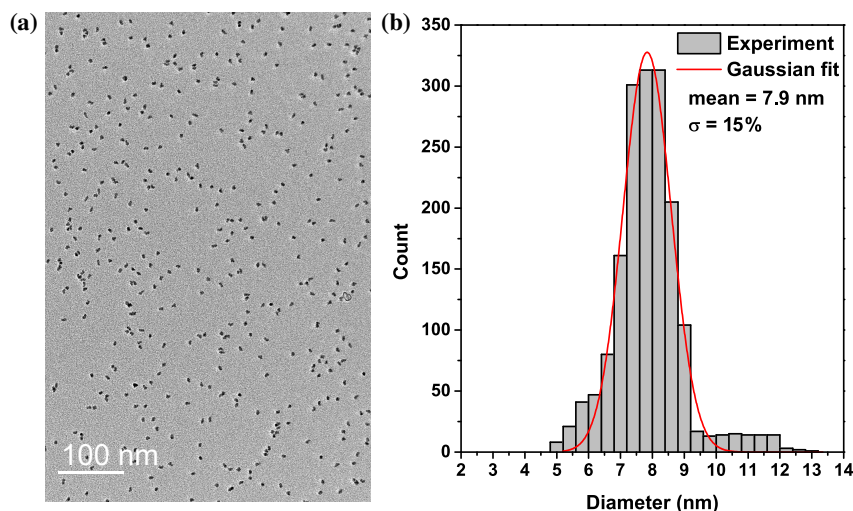


Figure 3.4 – (a) Image TEM d'agrégats de Co 600 V sur grille de Cu et (b) distribution de taille associée avec ajustement gaussien.

Une analyse identique a été réalisée sur des agrégats de $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ de 300 et 600 V. Les résultats sont donnés en figures 3.5 et 3.6 et regroupés dans le tableau 3.1.

¹⁵ <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>

¹⁶ La binarisation de l'image constitue une source d'incertitude supplémentaire du diamètre mesuré des agrégats : selon le seuil de délimitation, le diamètre ne sera pas le même.

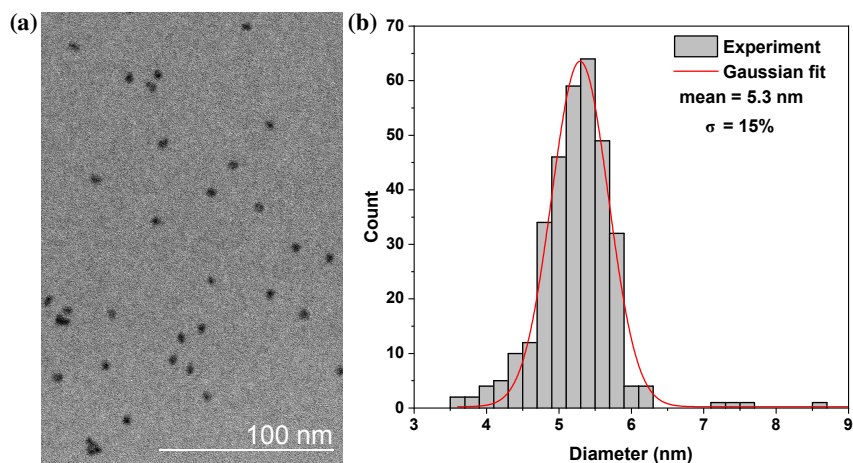


Figure 3.5 – (a) Image TEM d’agrégats de FeCo 300 V sur grille de Cu et (b) distribution de taille associée avec ajustement gaussien.

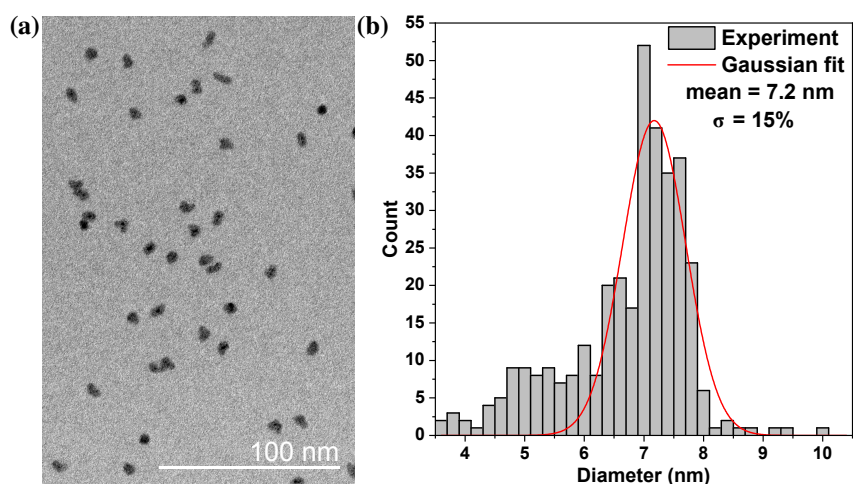


Figure 3.6 – (a) Image TEM d’agrégats de FeCo 600 V sur grille de Cu et (b) distribution de taille associée avec ajustement gaussien.

Cluster	Diameter (nm)	σ (%)
Co 600 V	7.9 ± 0.1	15
FeCo 300 V	5.3 ± 0.1	15
FeCo 600 V	7.2 ± 0.1	15

Tableau 3.1 – Caractéristiques des agrégats préparés.

Les agrégats de Co sont ceux qui ont le plus été utilisés au cours de cette thèse. Leur taille à 600 V est d’environ 7,9 nm de diamètre. Les agrégats de cobalt formés par la technique de LECBD au PLYRA adoptent une structure *fcc* [17, 18], contrairement au massif qui est *hcp* à température ambiante [21]. La forme la plus stable pour des agrégats *fcc* de cette taille est un octaèdre tronqué [139, 50]. Pour le diamètre observé en TEM, cet octaèdre tronqué, lorsque ses facettes sont complètes, comporte environ 11 atomes par arête (figure 3.7). Un tel agrégat comporte environ 17 561 atomes, dont 17% sont en surface.

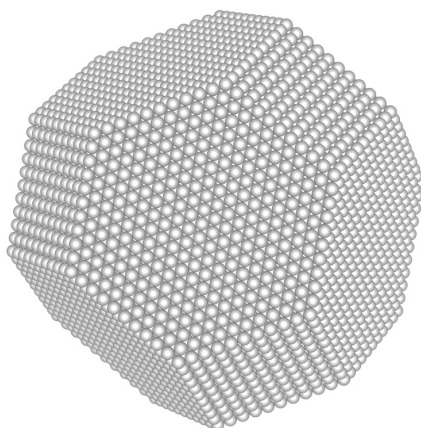


Figure 3.7 – Agrégat *fcc* en octaèdre tronqué de 11 atomes par arête.

3.1.3 Distance entre agrégats de Co et état du film *as-prepared*

Les plus fortes concentrations en Co des NC préparés (30% Co) requièrent une forte teneur en agrégats. Afin d'observer si la distance entre agrégats est trop faible et s'ils risquent une coalescence, un échantillon Pt/Co (agrégats)/Pt a été préparé (avec une épaisseur par couche de Pt d'environ 1,4 nm). Le Pt a été utilisé (plutôt que le Fe) afin d'avoir un meilleur contraste (proportionnel au numéro atomique Z [129]) avec les agrégats de Co ($Z_{\text{Fe}} = 26$, $Z_{\text{Co}} = 27$, $Z_{\text{Pt}} = 78$).

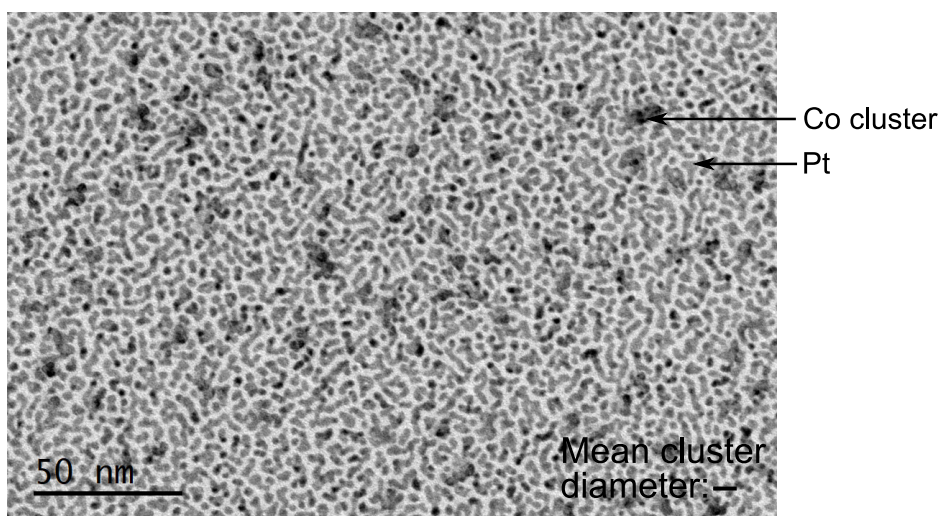


Figure 3.8 – (a) Image TEM d'agrégats de Pt/agrégats de Co 600 V/Pt sur grille de Cu, avec une densité d'agrégats équivalente à une couche de NC 30% Co. Les agrégats apparaissent en plus sombre.

Sur l'image TEM (figure 3.8), les agrégats apparaissent en sombre, le Pt en gris plus clair. La distance entre les agrégats est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Sur le substrat de C amorphe utilisé ici, le Pt n'est pas sous la forme de couches minces continues, mais sous la forme de serpents. Ces structures témoignent du démouillage des films obtenus par évaporation au canon à électrons qui ne forment pas des couches minces

uniformes, mais se structurent en gouttelettes pour réduire leur tension superficielle, ne formant des films que lorsque suffisamment de matière est déposée pour que les gouttelettes coalescent. De telles structures sont couramment observées dans les dépôts de couches minces par évaporation sur substrats amorphes [140]. La situation est différente pour un dépôt sur Si.

Une analyse systématique de nombreux clichés est impossible du fait du contraste assez faible entre le Pt et les agrégats, qui rendent la binarisation de l'image difficile. La distance entre agrégats observée est cependant de l'ordre de la dizaine de nanomètres, suffisante pour éviter leur coalescence à cette concentration.

3.2 Recuit de la matrice pour l'obtention de la phase FePt-L1₀

Le recuit des échantillons a pour but d'obtenir la phase ferromagnétique dure chimiquement ordonnée FePt-L1₀ à partir des couches minces de Fe et de Pt obtenues par évaporation au canon à électrons. Des études ont montré que cette phase était obtenue pour des recuits à des températures proches de 700°C [141, 37, 39]. Différents recuits ont été réalisés sur un échantillon de FePt. Les échantillons ont tous été recuits pendant 20 min à des températures T_a différentes, puis analysés par Diffraction de Rayons X (DRX) (figure 3.9). Les pics (001), (200) et (002), caractéristiques de la phase L1₀, apparaissent pour des recuits à des températures supérieures à 650°C. En dessous, seule la phase A1 *fcc* est obtenue.

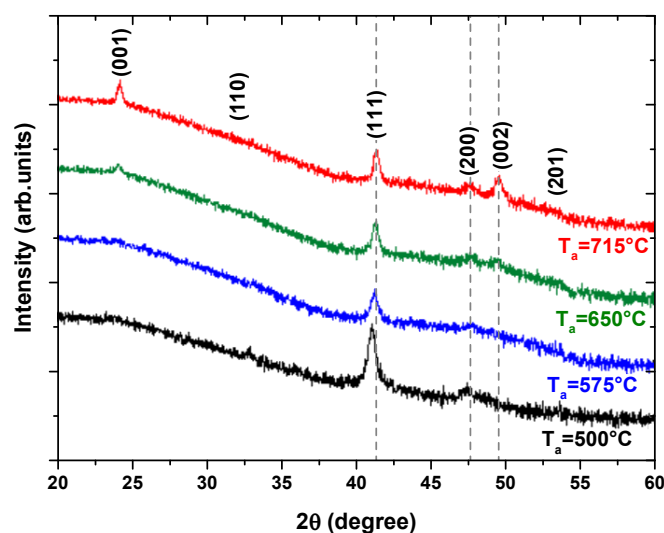


Figure 3.9 – Diffractogrammes de rayons X à 2θ d'échantillons de FePt recuits pendant 20 min à différentes températures T_a . Les pics (001), (200) et (002) indiquent la présence de la phase L1₀, et apparaissent pour des recuits à des températures supérieures à 650°C.

On peut cependant remarquer que le rapport d'intensités (001)/(110) est plus élevé que celui attendu pour un matériau polycristallin dont les cristallites ont des directions

aléatoires (pour lequel ce rapport est proche de 1). Cela pourrait indiquer que, par rapport à un système où les axes c sont aléatoirement orientés, il y a une orientation préférentielle perpendiculairement au plan de l'échantillon. Cet effet d'un dépôt initial en couches minces pour favoriser une texturation a été observé par Zeng *et al.* sur des couches de FePt et CoPt [37]. L'obtention de la phase L1₀ y est décrite en trois étapes :

1. Nucléation de cristallites A1 *fcc* (chimiquement désordonnée), au cours des premières secondes du recuit.
2. Transition désordre-ordre A1 vers L1₀, sur une durée de plusieurs minutes. Dans le cas du FePt, cette étape commence au bout de quelques secondes (contre quelques minutes dans le cas du CoPt), ce qui explique que l'on observe peu de pics de la phase désordonnée, excepté pour le recuit à 500°C : le pic (111) est légèrement décalé vers les angles plus faibles, ce qui est un signe de la présence de la phase A1. Pour la longueur d'onde utilisée ($\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$), le pic A1(111) est tabulé à $2\theta = 40,2^\circ$, alors que le L1₀(111) est à $2\theta = 41,0^\circ$.
3. Croissance des cristallites L1₀ et coalescence. Le film développe graduellement une texturation (111) afin de diminuer l'énergie de surface, le (111) étant le plan le plus compact.

D'après leur interprétation, la diffusion atomique permet un ré-arrangement des atomes proches qui forment des cristallites dont l'orientation c est hors-plan et autour desquels les cristaux grandissent.

Cette interprétation est cependant à nuancer au vu de la grande intensité du pic (111), montrant une forte dispersion angulaire. Cette dispersion est très probablement augmentée en présence d'agrégats de Co (figure 3.10).

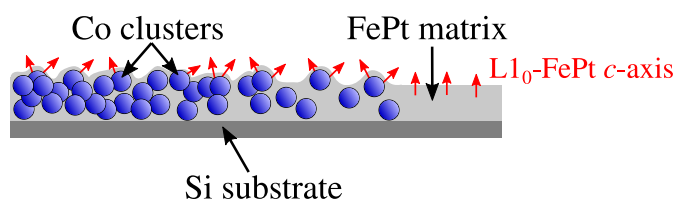


Figure 3.10 – Schéma de l'influence de la présence d'agrégats de Co sur la dispersion de l'axe c de la matrice de FePt.

La formule de Scherrer¹⁷ [142] permet de relier la largeur des pics à la taille approximative des cristallites τ . Dans notre cas l'analyse a été réalisée en sonde perpendiculaire à l'échantillon. La taille calculée sera donc au maximum l'épaisseur de la couche déposée. Cette taille est d'environ 20 nm, plus grande que les valeurs obtenues par Zeng *et al.* à 6,7 nm pour un recuit de 5 min d'une couche de 24 nm d'épaisseur.

¹⁷ $\tau \approx \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$, λ étant la longueur d'onde des X, et B la largeur à mi-hauteur du pic en θ_B .

3.3 Analyse AFM de la surface d'un NC

Les mesures AFM sont un moyen simple d'observer l'effet des inclusions d'agrégats sur la rugosité de l'échantillon, et donc si celles-ci sont susceptibles d'augmenter la dispersion de l'axe c de la matrice $L1_0$. Une cartographie AFM d'un NC 30% Co recuit est visible en figure 3.11. La rugosité (moyenne quadratique) mesurée est de 2,3 nm. Les protubérances visibles sont d'une hauteur d'environ 10 nm, qui correspond au diamètre des agrégats.

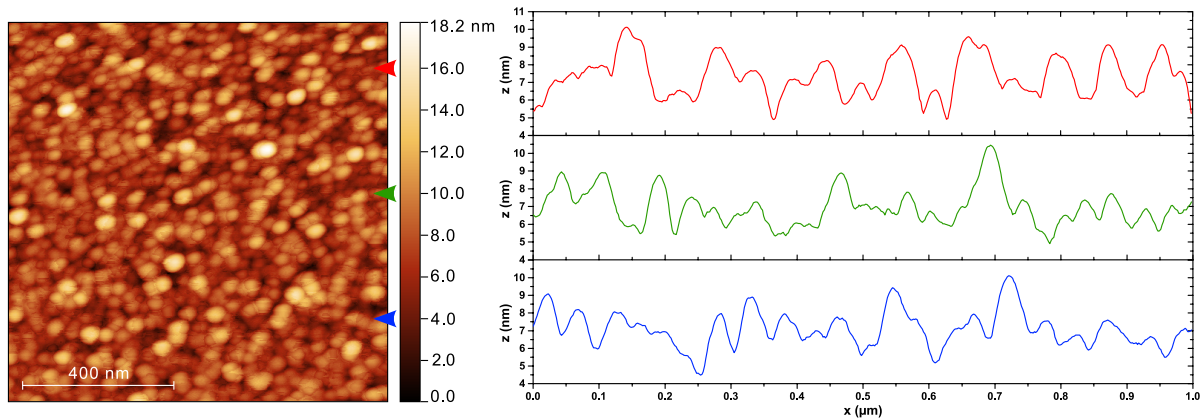


Figure 3.11 – Cartographie AFM de la surface d'un NC 30% Co recuit et lignes de profils extraites aux abscisses indiquées par des flèches.

3.4 Analyse E-TEM d'un sandwich FePt/Co (agrégats)/FePt

Plusieurs analyses sur TEM environnemental ont été réalisées dans le but de suivre l'évolution de l'interdiffusion entre le Co et la matrice pendant le recuit permettant de former la phase FePt- $L1_0$. La première a été effectuée sur un échantillon spécialement préparé, plus fin et ne comportant qu'une tri-couche Co@FePt (pour permettre au faisceau d'électrons de traverser l'échantillon) et d'une concentration en agrégats suffisamment faible pour permettre de les distinguer, à environ 1 000 agrégats/ μm^2 (figure 3.12a). Les échantillons standards ont une densité surfacique en agrégats bien plus élevée : à 10, 20 et 30% en Co, elle est respectivement de 6 000 ; 11 000 ou 17 000 agrégats/ μm^2 .

L'échantillon a été préparé par dépôt directement sur une membrane chauffante ETEM (Protochips fusion, figure 3.12b). Ces membranes sont constituées de fenêtres de nitrure de silicium Si_3N_4 (sur laquelle est effectuée le dépôt), reliées à des connecteurs permettant le passage d'un courant qui chauffe l'échantillon par effet Joule. Un étalonnage du constructeur permet la traduction des consignes de température en consignes de courant. Ces analyses ont été réalisées au Consortium Lyon Saint-Étienne de Microscopie (CLYM) avec l'aide de Thierry Épicier et Matthieu Bugnet.

Des images TEM haute résolution ont été enregistrées sur l'échantillon non recuit et

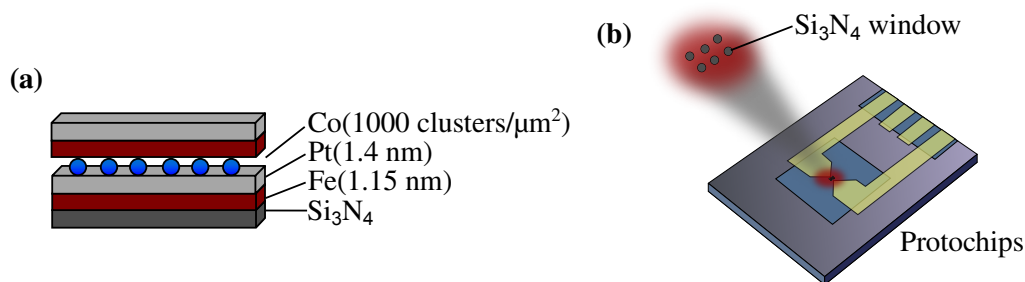


Figure 3.12 – (a) Schéma de l'échantillon analysé en E-TEM au CLYM. Le faisceau d'électrons vient du dessus de l'échantillon et traverse les couches. (b) Schéma d'une Protochips fusion.

mettent en évidence des structures en îlots et canaux autour des agrégats de cobalt (figure 3.13 et image STEM-ADF du non recuit en figure 3.15). Des structures similaires à celles observées sur l'échantillon de Pt/Co (agrégats)/Pt sont visibles (partie 3.1.3), mais le contraste est déjà bien plus faible grâce à l'épaisseur ajoutée par les couches de Fe.

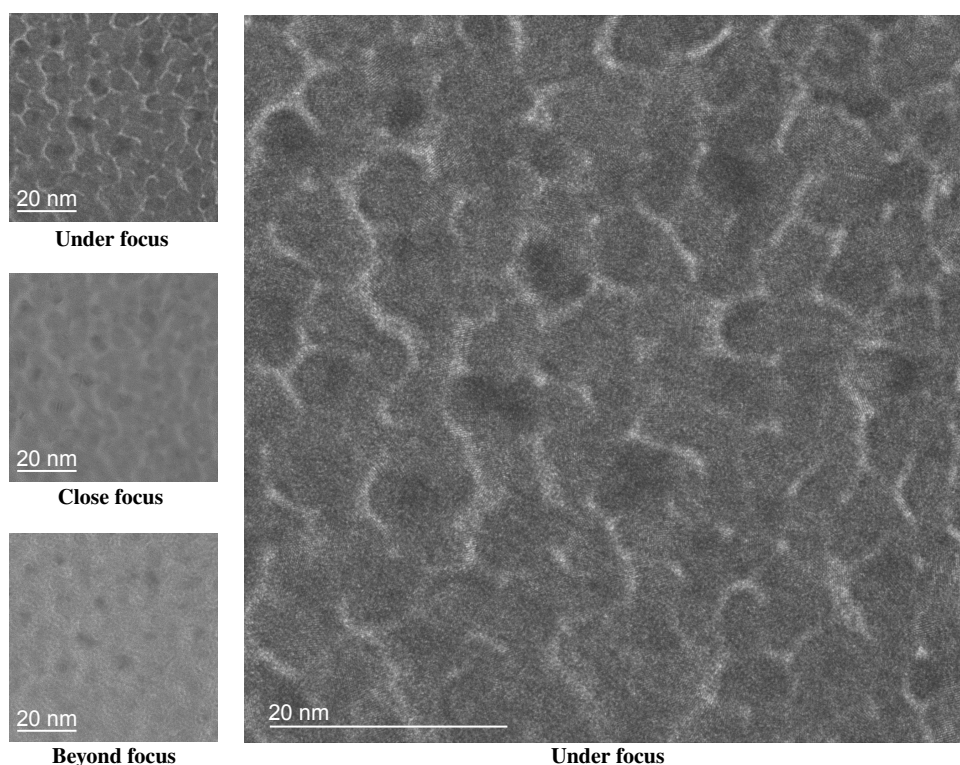


Figure 3.13 – Images TEM à différentes focalisations. Les agrégats (plus sombres) et des plans atomiques sont visibles.

L'échantillon a été recuit progressivement sous vide (pression de l'ordre de 10^{-8} mbar) avec une rampe à $50^\circ\text{C}/\text{min}$ (les recuits dans le four du PLYRA sont faits avec une rampe à environ $100^\circ\text{C}/\text{min}$). À 700°C , un palier de 20 min est effectué avant redescente à température ambiante. Pendant la montée en température et le palier, une image a été enregistrée toutes les 5 s. Les images TEM montrent la formation de nombreuses zones ordonnées où les plans atomiques ressortent clairement (figure 3.14). En prenant la

transformée de Fourier de ces images, (figure 3.14) il est possible de repérer l'apparition de phases cristallographiques.

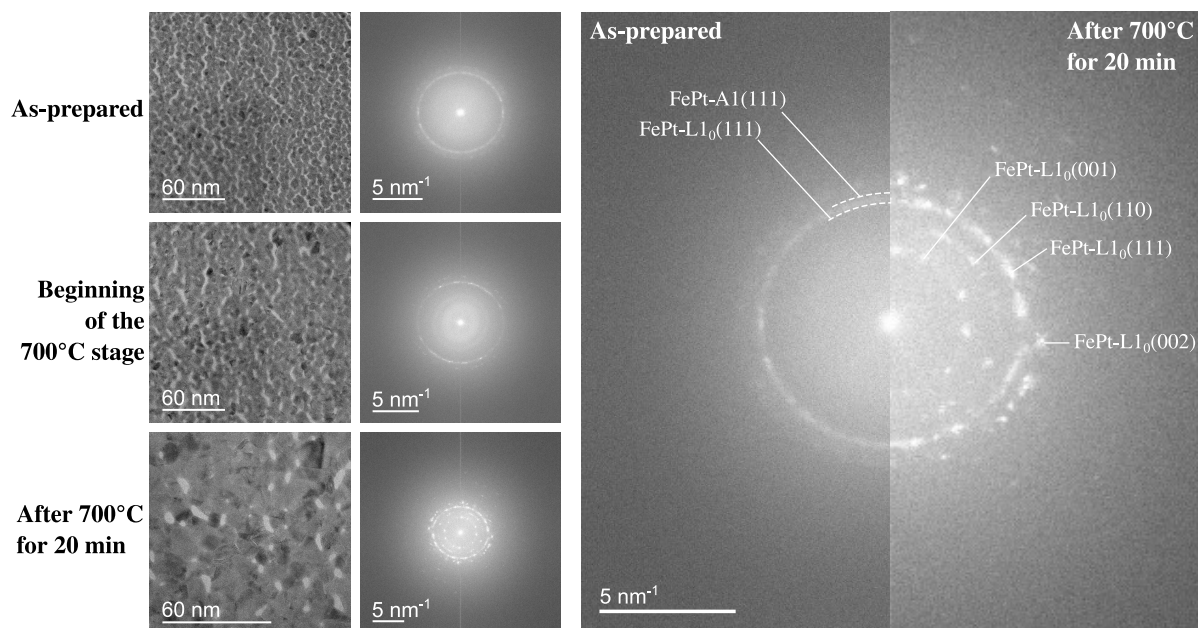


Figure 3.14 – Images TEM des échantillons et TF avant, pendant et après recuit à 700°C, et zoom sur les deux premières TF.

La TF du cliché de diffraction de l'échantillon encore non recuit ne montre qu'un seul anneau à 2,21 Å, qui correspond au plan (111) de la phase A1 désordonnée (tabulé à 2,24 Å, soit une différence de 1,7% de la valeur mesurée). La présence de cet anneau montre que la température de dépôt des couches minces est suffisante pour entamer la nucléation des zones A1, mais pas pour permettre le début de transition vers la phase tétragonale. L'anneau est assez diffus, ce qui montre la présence, en plus de la phase cristalline A1, de FePt amorphe.

Après recuit, 4 distances inter-réticulaires sont visibles, pouvant être attribuées à la phase L1₀ (tableau 3.2). Le premier plan de la phase L1₀ qui apparaît est le plan (002), 10 min après début du recuit, à une température de 550°C. Un faible halo lumineux est cependant visible auparavant à la même position.

Phase(plan)	Measured d (Å)	Reported d values (Å)	Difference (%)
L1 ₀ -FePt(001)	3.70	3.71	0.2
L1 ₀ -FePt(110)	2.66	2.73	2.5
L1 ₀ -FePt(111)	2.20	2.20	0
L1 ₀ -FePt(002)	1.87	1.86	-1.1

Tableau 3.2 – Distances inter-réticulaires de l'échantillon observé en E-TEM après recuit à 700°C. Les valeurs tabulées sont extraites des fiches JCPDS.

Un second recuit jusqu'à 975°C a ensuite été réalisé pour observer le comportement

de l'échantillon à plus haute température. Ce recuit a été stoppé après 30 s suite au démouillage total des couches minces, et la formation de zones sans film.

Des analyses EDX ont été réalisées sur cet échantillon avant recuit, après le recuit à 700°C, et après le recuit à 975°C (figure 3.15).

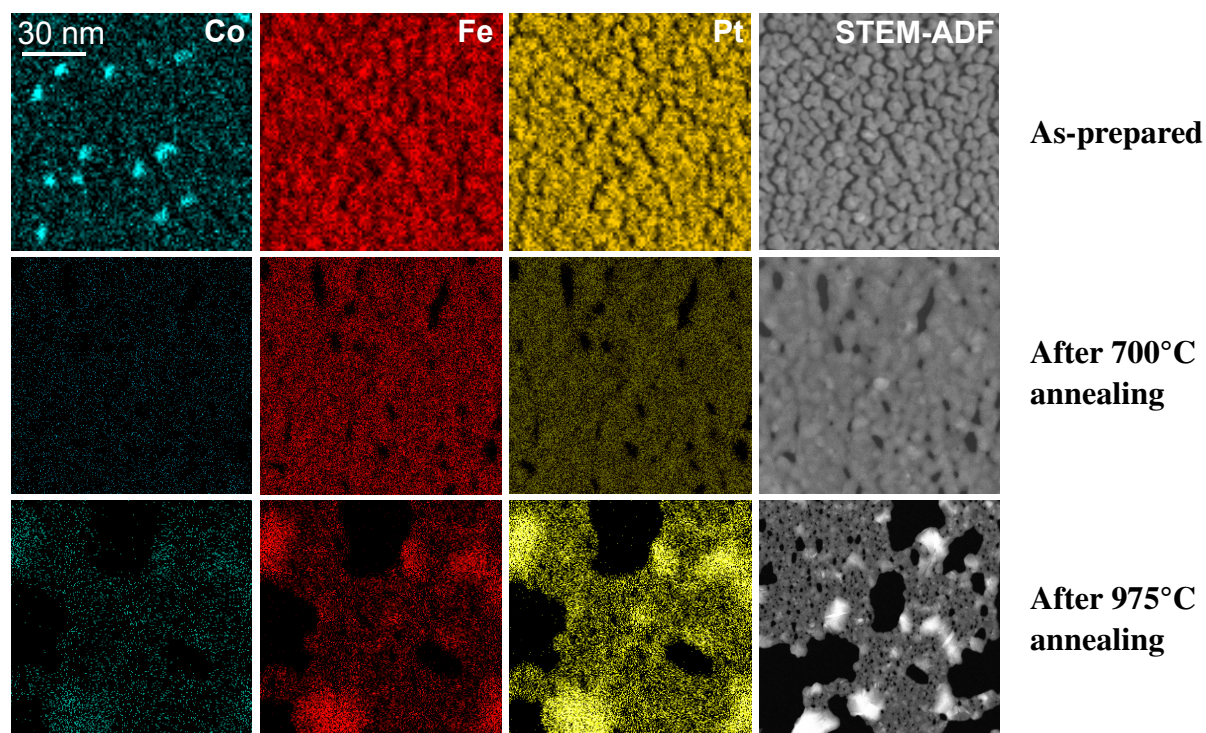


Figure 3.15 – Cartographies EDX Co (raie K_{α_1}), Fe (K_{α_1}) et Pt (L_{α_1}) ainsi que l'image STEM-ADF pour l'échantillon non recuit, après recuit à 700°C, et après recuit à 975°C.

Avant recuit, les agrégats de Co sont bien visibles, leur taille étant cohérente avec celle observée sur les grilles de Cu (environ 8 nm). Les couches de Fe et Pt sont assez homogènes malgré leur structure en « nuages », d'une taille de quelques dizaines de nanomètres.

Après le recuit à 700°C, les agrégats de Co ne sont plus visibles : l'homogénéisation semble totale. On observe également un début de démouillage des couches de FePt. Les conclusions pouvant être tirées de ces observations ne peuvent cependant pas être directement appliquées aux échantillons nanocomposites classiques, pour plusieurs raisons :

- Il n'y a en effet qu'une seule couche d'agrégats de Co, très faiblement concentrée (6 fois moins qu'un NC 5% Co, 17 fois moins qu'un 30% Co). L'objectif était en effet de permettre au faisceau d'électrons de traverser l'échantillon et de pouvoir distinguer clairement les agrégats.
- La rampe de montée en température est deux fois plus lente que celle effectuée dans le four classique. Une fois la température d'activation de la diffusion dépassée, le temps supplémentaire de montée est un temps supplémentaire de recuit.
- À cela il faut ajouter une difficulté inhérente à l'EDX : les raies K_{α_1} du Fe et du

Co étant très proches (resp. 6,4 et 6,9 keV), il est possible qu'une partie du Co soit détectée comme étant du Fe.

L'analyse ETEM a donc permis de montrer que l'apparition de la phase $L1_0$ se situe au plus tard après 10 min du début de recuit. Elle pose cependant la question de la persistance d'agrégats de Co après recuit et l'interdiffusion agrégats-matrice. En particulier, sur les échantillons à forte teneur en Co, si une homogénéisation complète a lieu après recuit, l'alliage obtenu est susceptible de ne plus être dans le domaine de stabilité de la phase $L1_0$.

3.5 EXAFS

Des analyses d'EXAFS ont été réalisées à l'ESRF aux seuils K du fer et du cobalt et L_3 du platine, avec l'aide de Isabelle Kieffer et Olivier Proux (ligne de lumière BM30-FAME). En plus des échantillons NC et NF à 30% Co et d'un échantillon de FePt ($FePt-L1_0$) tous recuits à 700°C pendant 20 min, des films de référence ont été passés afin d'étalonner le facteur de relaxation des électrons des atomes diffuseurs S_i^2 à chaque élément [101], ainsi que l'énergie d'absorption E_0 . Ces paramètres ont été gardés constants pour un même seuil (tableau 3.3).

Edge	S_i^2	E_0 (keV)
Fe- K	0.73	7.112
Co- K	0.70	7.709
Pt- L_3	0.84	11.564

Tableau 3.3 – Paramètres S_i^2 et E_0 à chaque seuil.

Le principe de l'analyse réalisée est décrit en section 2.3.1.

L'analyse a été réalisée sur deux plages de valeurs : une sur de nombreux voisins, afin d'en déduire les paramètres de phase aux trois seuils, et une seconde uniquement au seuil du Co et sur les premiers voisins de l'atome absorbeur pour obtenir les caractéristiques des atomes autour des agrégats.

3.5.1 Analyse sur les distances radiales comprises entre 1,5 et 5,5 Å

La première analyse a été réalisée sur des distances radiales couvrant plusieurs couches de voisins autour de l'atome absorbeur, typiquement entre 1,5 et 5,5 Å.

3.5.1.1 Analyses qualitatives

Une comparaison de l'amplitude et la partie réelle de la TF de l'EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co aux 3 seuils est présentée en figure 3.16. L'amplitude donne

des informations qualitatives sur l'environnement de l'atome absorbeur. Aux seuils du Co et du Pt, NC et NF sont très proches, avec toutefois une amplitude plus faible du NC.

Entre NC et NF, la différence est particulièrement importante au seuil du Fe : après le pic principal à 2,4 Å (qui correspond aux liaisons Fe-Fe), le second pic (à 3 Å dû aux liaisons Fe-Pt) est plus marqué pour le NC que pour le NF. Cette hausse indique que les atomes de Pt sont davantage situés à cette distance de l'atome absorbeur, et donc une meilleure structuration du NC.

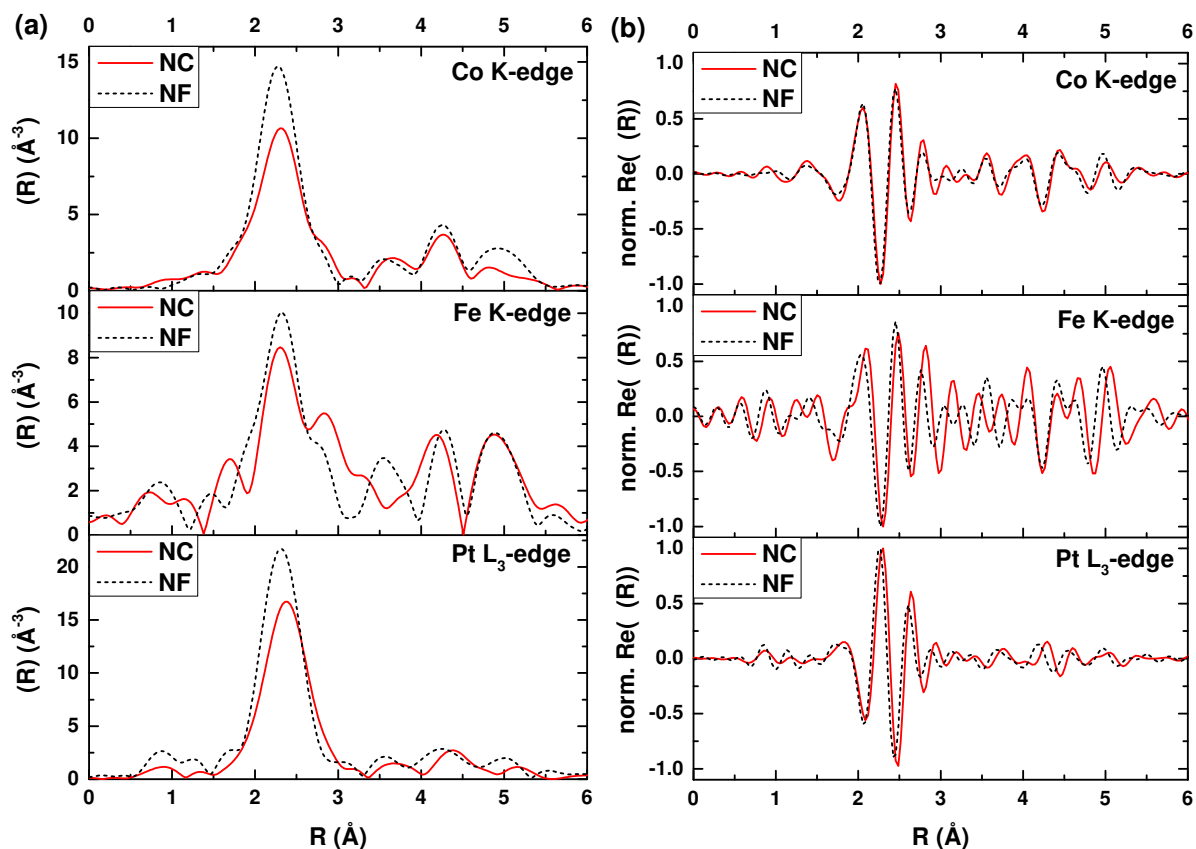


Figure 3.16 – Comparaison de (a) l'amplitude et (b) la partie réelle de la TF de l'EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co aux 3 seuils.

Au seuil du Fe, la comparaison à l'échantillon du FePt-L₁₀ est particulièrement intéressante (figure 3.17) : elle révèle une plus grande ressemblance du NC au FePt-L₁₀ que du NF au FePt-L₁₀.

3.5.1.2 Influence de l'angle d'incidence des X

Les analyses ont été systématiquement réalisées à au moins deux angles d'incidence des X : à 5° et 85°. À 5° d'incidence, le champ électrique est quasiment parallèle au plan de l'échantillon et à 85° (incidence rasante), le champ électrique est perpendiculaire au plan de l'échantillon. Selon la phase cristallographique et l'orientation des cristallites, le nombre de voisins ne sera pas le même, à cause du facteur $\cos^2 \theta_j$ de la formule de l'EXAFS

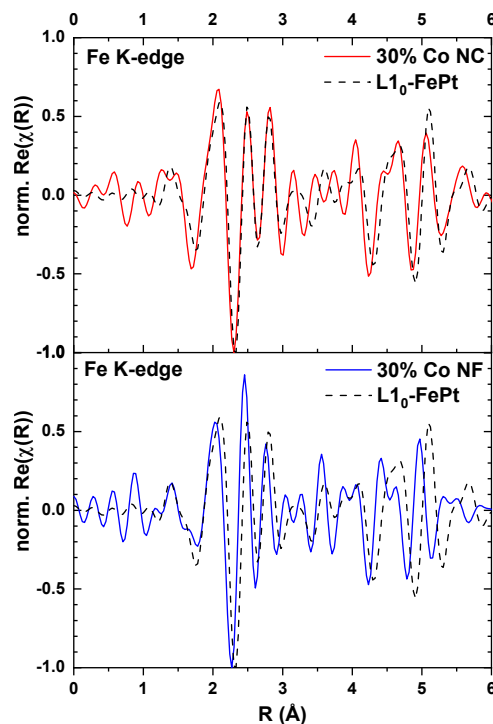


Figure 3.17 – Partie réelle de la TF de l’EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co avec film de FePt L1₀ au seuil K du Fe.

(équation 2.9), où θ_j est l’angle entre le champ électrique et l’axe atome absorbeur-atome diffuseur j . Pour un monocristal de FePt-L1₀ texturé d’axe c hors plan de l’échantillon, par exemple, pour un atome absorbeur de Fe, les plus proches voisins sont constitués de 4 atomes de Fe dans le plan de l’atome absorbeur, et 8 atomes de Pt situés hors de ce plan (figure 3.18). Un champ électrique parallèle à l’axe c (85°) ne verra donc que les contributions des atomes de Pt, les atomes de Fe étant à 90°. Inversement, un champ électrique perpendiculaire à cet axe ne sondera que des voisins Pt pour cet atome absorbeur.

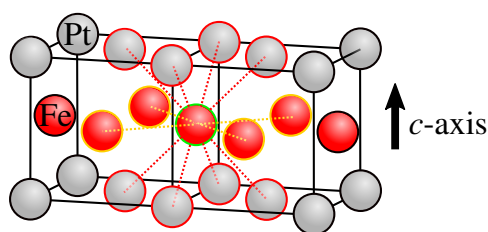


Figure 3.18 – FePt-L1₀ mettant en évidence les plus proches voisins d’un atome absorbeur de Fe, au centre. Cet atome a 8 plus proches voisins de Pt hors plan, et 4 plus proches voisins de Fe dans le plan.

La figure 3.19 présente l’effet de la polarisation sur les échantillons NC et NF. L’effet mesuré est assez faible, et est plus important dans le NF que dans le NC si l’on s’intéresse au premier pic secondaire (vers 2,8 Å), plus haut pour \vec{E} dans le plan et qui pourrait indiquer que les NF ont davantage de texturation que les NC.

Il faut cependant préciser qu'en changeant l'orientation de l'échantillon, l'épaisseur sondée est également changée : en incidence rasante, l'épaisseur traversée par les X est bien plus importante qu'en incidence normale, selon laquelle c'est l'épaisseur totale du film qui est sondée.

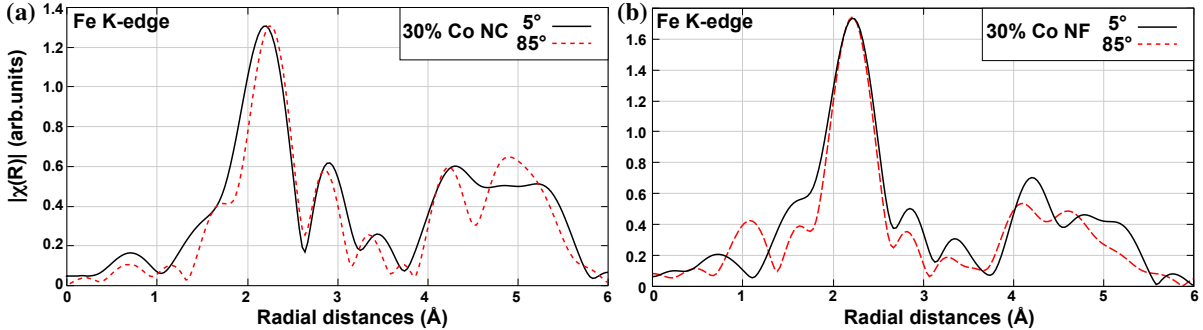


Figure 3.19 – Effet de la polarisation sur l'échantillon (a) NC et (b) NF au seuil du Fe.

3.5.1.3 Fits

Les *fits* ont été réalisés sur ces trois échantillons, aux trois seuils et à chaque angle. Les différentes phases présentes sur le diagramme de phase ont été testées. Le meilleur *fit* (celui permettant un χ_r^2 le plus proche de 1 tout en gardant des paramètres physiques acceptables) est présenté en figures 3.20 et 3.21 et regroupé dans le tableau 3.4. Étant donné la grande proximité entre le Fe et le Co dans le tableau périodique (différence du nombre de protons $\Delta Z = 1$), pour un atome absorbeur donné, il est impossible de faire la différence entre un voisin Co ou Fe en EXAFS. C'est pourquoi une phase X_3Pt de type $L1_2 fcc$ a été utilisée pour les *fits*, X étant la somme des atomes de Fe et de Co ($X = Co + Fe$) : $X_3Pt = (CoFe)_3Pt$. Le paramètre de maille de cette phase a été pris comme étant intermédiaire entre ceux de Co_3Pt ($a = 3,668 \text{ \AA}$ [143]) et de Fe_3Pt ($a = 3,730 \text{ \AA}$ [143]). On peut s'attendre à un paramètre de maille plus proche de Fe_3Pt ou Co_3Pt selon le rapport molaire Fe/Co.

Signalons qu'il existe deux autres phases moins communes (dont certaines sont métastables) de Fe_3Pt ou Co_3Pt (orthorombiques) [144, 145]. Leurs paramètres de maille différents de la phase *fcc* et leur anisotropie (qui mène à une plus grande coercivité) n'ont pas été observés.

Pour l'échantillon de FePt, le meilleur *fit* est obtenu pour la phase FePt- $L1_0$ aux deux seuils du Fe et du Pt. Le tableau 3.5 regroupe les informations détaillées des *fits* en les comparant au massif. On observe en particulier que les distances inter-atomiques obtenues par le *fit* sont identiques à celles du massif.

Pour les échantillons NC et NF, au seuil *K* du Co, le meilleur *fit* est obtenu pour la phase X_3Pt . Les agrégats de Co déposés étant *fcc*, ceci indique que le recuit a induit une interdiffusion matrice-agrégat suffisante pour que le Co majoritairement sondé soit sous

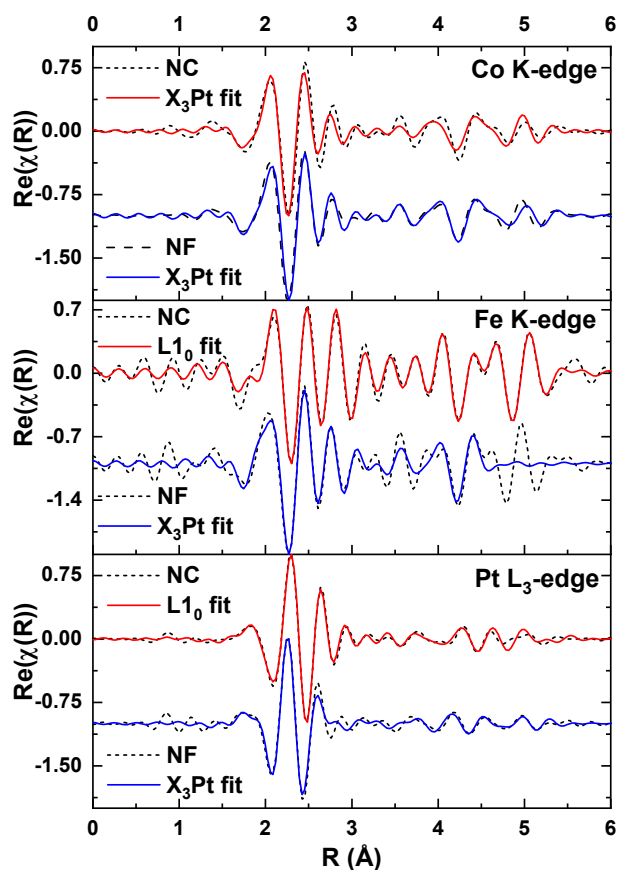


Figure 3.20 – Partie réelle de la TF de l'EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co avec film de FePt L_{10} aux 3 seuils avec leurs meilleurs *fits* associés.

cette phase X_3Pt .

Plusieurs facteurs permettent d'expliquer une interdiffusion plus importante dans les NF que dans les NC : la finesse des couches de Co dans les NF (1,0 nm), à comparer au diamètre des agrégats de Co (7,9 nm), ou encore la stabilité particulière des agrégats [50]. Cette interdiffusion semble avoir entraîné une homogénéisation complète des NF, comme le montre le fait que le meilleur *fit* aux seuils du Fe et du Pt soit obtenu pour la phase X_3Pt . À l'inverse, le meilleur *fit* pour le NC aux seuils de Fe et du Pt est obtenu pour la phase FePt- L_{10} . Les résultats détaillés pour le NF et le NC sont présentés dans les tableaux 3.7 et 3.6. On remarque que les *fits* avec la phase X_3Pt sont systématiquement ceux de plus grand facteur σ^2 , qui caractérise le désordre. Cette phase possède donc un paramètre d'ordre chimique moins grand que la phase L_{10} .

3.5.2 Analyse sur les premiers voisins (entre 1,5 et 3,0 Å)

Afin de quantifier l'interdiffusion atomique agrégats-matrice, des *fits* sur les premiers voisins uniquement (distances radiales entre 1,5 et 3,0 Å) ont été réalisés sur l'échantillon NC (figure 3.22) au seuil du Co. Le *fit* est réalisé par une couche de $N_{Co,Fe}$ voisins Co (comptabilisant à la fois les atomes de Co et de Fe), et une couche de N_{Pt} voisins Pt, à des

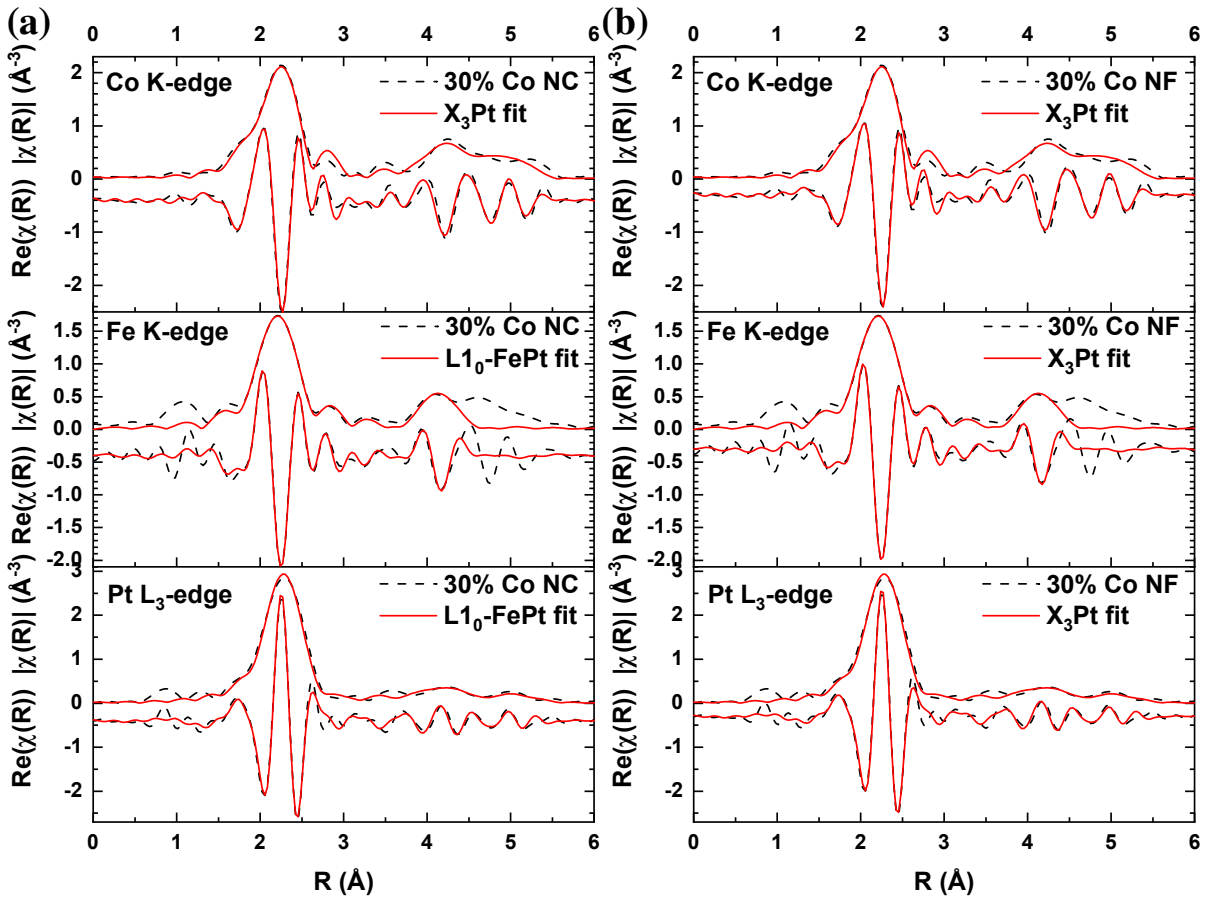


Figure 3.21 – Amplitude et partie réelle de la TF de l’EXAFS pour le 30% Co (a) NC et (b) NF avec les meilleurs *fits* pour chaque seuil.

Best fit at	L1 ₀ -FePt	30% Co NC	30% Co NF
Co <i>K</i> -edge		X ₃ Pt	X ₃ Pt
Fe <i>K</i> -edge	L1 ₀ -FePt	L1 ₀ -FePt	X ₃ Pt
Pt <i>L</i> ₃ -edge	L1 ₀ -FePt	L1 ₀ -FePt	X ₃ Pt

Tableau 3.4 – Phase pour laquelle le meilleur *fit* est obtenu, pour chaque échantillon et à chaque seuil.

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} L1 ₀ -FePt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} L1 ₀ -FePt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Fe <i>K</i>	Fe-Pt	7.1	8	2.67	2.67	0.007	4.44
Fe <i>K</i>	Fe-Fe	3.6	4	2.72	2.72	0.015	4.44
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Fe	7.4	8	2.67	2.67	0.006	6.85
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Pt	3.7	4	2.72	2.72	0.003	6.85

Tableau 3.5 – Paramètres EXAFS obtenus pour l’échantillon L1₀-FePt.

positions initiales prises comme étant celles du Co₃Pt. Les nombres de coordinance $N_{\text{Co,Fe}}$ et N_{Pt} sont laissés libres, mais leur somme doit respecter $N_{\text{Co,Fe}} + N_{\text{Pt}} = 12$. Le meilleur *fit* permet d’obtenir $N_{\text{Co,Fe}}$, et d’en déduire que le nombre de liaisons Co-Co moyen est

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} L1 ₀ -FePt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} L1 ₀ -FePt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Fe <i>K</i>	Fe-Pt	6.1	8	2.67	2.67	0.004	5.70
Fe <i>K</i>	Fe-Fe	3.0	4	2.72	2.72	0.010	5.70
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Fe	7.3	8	2.67	2.67	0.007	7.05
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Pt	3.6	4	2.72	2.72	0.004	7.05

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} X ₃ Pt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} X ₃ Pt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Co	Co-X	7.6	8	2.59	2.59	0.012	5.47
Co	Co-Pt	3.8	4	2.59	2.59	0.005	5.47

Tableau 3.6 – Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 30% Co NC.

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} X ₃ Pt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} X ₃ Pt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Fe <i>K</i>	Fe-Pt	3.8	4	2.63	2.59	0.004	6.33
Fe <i>K</i>	Fe-X	7.6	4	2.63	2.59	0.017	6.33
Pt <i>L</i> ₃	Pt-X	3.6	4	2.59	2.59	0.004	7.05
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Pt	3.6	4	2.59	2.59	0.004	7.05

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} X ₃ Pt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} X ₃ Pt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Co <i>K</i>	Co-Co	9.0	8	2.59	2.59	0.006	5.31
Co <i>K</i>	Co-Pt	4.5	4	2.59	2.59	0.011	5.31

Tableau 3.7 – Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 30% Co NF ($X = \text{Co}, \text{Fe}$).

de 4,2 (tableau 3.8).

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} X ₃ Pt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} X ₃ Pt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Co <i>K</i>	Co-X	8.1	8	2.59	2.59	0.013	3.92
Co <i>K</i>	Co-Pt	3.9	4	2.60	2.59	0.005	3.92

Tableau 3.8 – Paramètres EXAFS obtenus pour les échantillons NC 30% Co NC pour les *fits* sur les plus proches voisins (entre 1,5 et 3,0 Å) et pour une coordinance laissée libre mais de somme $N_{\text{Co}, \text{Fe}} + N_{\text{Pt}} = 12$ ($X = \text{Co}, \text{Fe}$). On obtient $N_{\text{Co-Pt}} = 3,9$. De plus, il y a autant de Fe que de Pt, donc $N_{\text{Co-matrix}} = 2 \times 3,9 = 7,8$. D'où $N_{\text{Co-Co}} = 12 - N_{\text{Co-matrix}} = 4,2$.

Ce nombre a été comparé à une simulation Python de diffusion de l'agrégat dans une matrice.

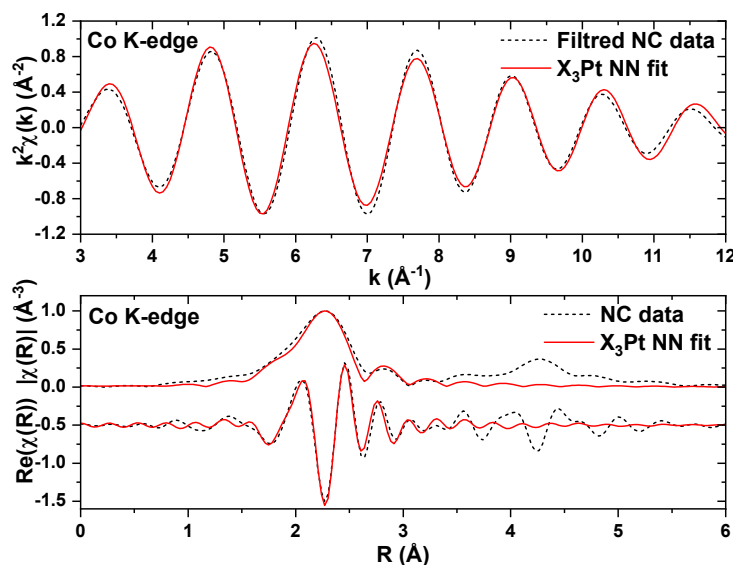


Figure 3.22 – Oscillations EXAFS pondérées, amplitude et partie réelle de la TF pour l'échantillon NC 30% Co avec le *fit* X₃Pt réalisé sur les plus proches voisins (*nearest neighbours*, NN) homo et hétéro-atomiques.

3.6 Simulation de diffusion d'agrégat en matrice

3.6.1 Principe de la simulation

Le code permettant la création de l'agrégat a été adapté d'un code de Florent Tournus afin de modéliser un agrégat *fcc* en octaèdre tronqué. Initialement en Fortran, le code a été réécrit en Python, puis un algorithme itératif de diffusion très simple a été ajouté : partant de l'agrégat de Co entouré d'un seul type d'atome « matrice », chaque atome est autorisé à échanger sa position avec un atome voisin avec une probabilité de 50% (chaque atome ne pouvant pas être déplacé deux fois au cours de la même itération, figure 3.23). Après les échanges, le nombre de liaisons moyenne Co-Co est calculé. Ces deux étapes sont répétées, jusqu'à l'obtention du nombre obtenu en EXAFS ($N_{Co-Co} = 4,2$). À cette valeur (obtenue à la 120^e itération, figure 3.27a), une coupe de l'inclusion de Co est présentée en figure 3.24.

Si cette inclusion n'est plus un agrégat de Co pur, elle présente toujours une forte teneur en Co. La question la plus importante est : reste-t-il toujours une inclusion magnétiquement douce, et si oui, de quelle taille ?

Co et Fe donnent avec le Pt des diagrammes de phases relativement proches (figure 3.25) [23]. La phase magnétique dure L1₀ (CoPt-L1₀ ou FePt-L1₀) se situe pour des teneurs en Pt comprises entre 35 et 65% environ (teneur en Pt comprise entre 40 et 65% pour le Co-Pt, et entre 35 et 55% pour le Fe-Pt). Notons que l'anisotropie magnéto-cristalline de la phase L1₀ est réduite lorsqu'on s'éloigne de la composition equi-atomique. Elle sera considérée dure ou semi-dure. Dans notre cas, la phase sera donc douce tant que

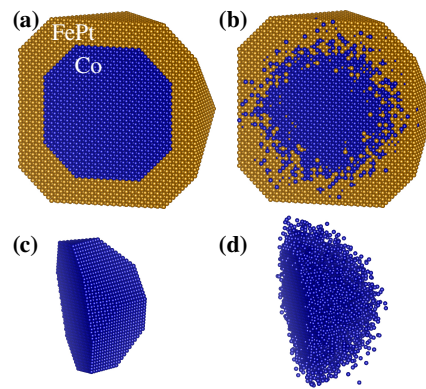


Figure 3.23 – Schéma de coupe de deux stades de diffusion d'un agrégat de Co dans une matrice de FePt. **(a)** État initial : agrégat pristine de Co dans la matrice. **(b)** Agrégat après 20 étapes de diffusions. **(c,d)** Vue des images (a) et (b) sans matrice et tournées de 60° .

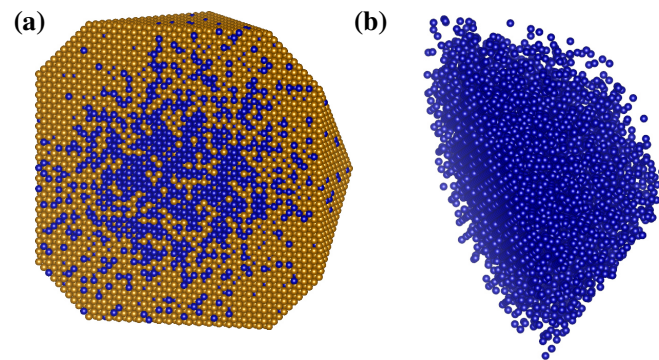


Figure 3.24 – Schéma de coupe de l'agrégat diffusé pour lequel $N_{Co-Co} = 4,2$. La représentation **(a)** montre que des atomes de la matrice peuvent parvenir jusqu'au centre de l'inclusion. La représentation **(b)** sans les atomes de la matrice montre la très forte teneur en Co qui subsiste.

Co+Fe > 65% (figure 3.26). La teneur en Co+Fe en fonction de la distance au centre de l'agrégat initial est représentée en figure 3.27b. Elle montre que l'on a encore une teneur en Co+Fe > 65% jusqu'à 3,7 nm du centre. Il reste donc une inclusion douce d'environ 7,4 nm de diamètre.

3.6.2 Limites de cette modélisation

Cet algorithme de diffusion est simple à mettre en place et permet une visualisation (même grossière) de l'inclusion de cobalt après recuit. Cependant, de nombreuses simplifications ont été effectuées :

- Les atomes de la matrice ne sont pas distingués selon leur nature (fer ou platine). Aucune considération énergétique n'est prise en compte : ni énergie d'activation, ni coefficient de diffusion.
- La procédure de diffusion est de 50% d'échange avec un voisin dans tous les cas,

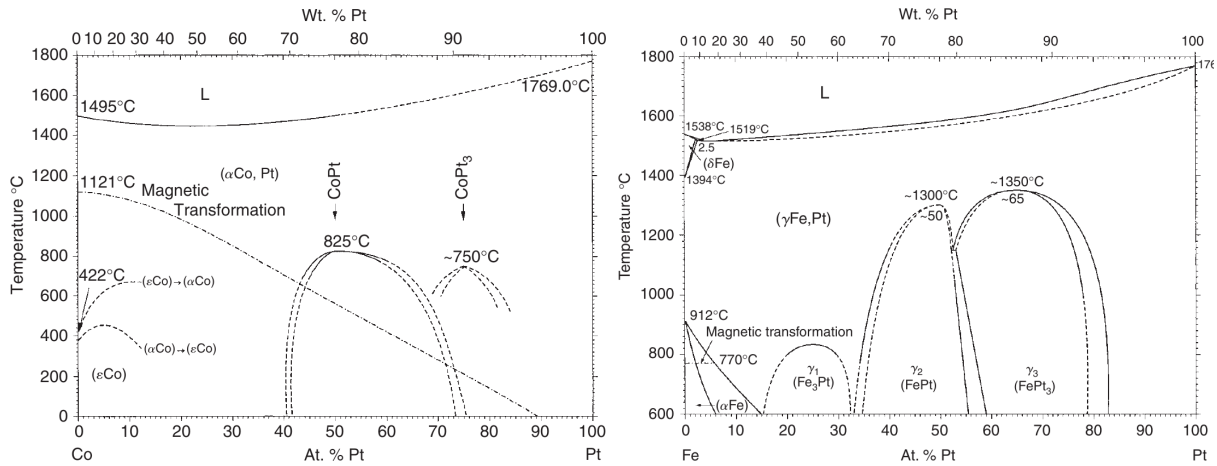


Figure 3.25 – Diagrammes de phase CoPt et FePt [23].

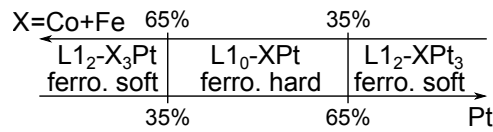


Figure 3.26 – Diagramme de phase X-Pt ($X = \text{Co} + \text{Fe}$) autour de 700°C.

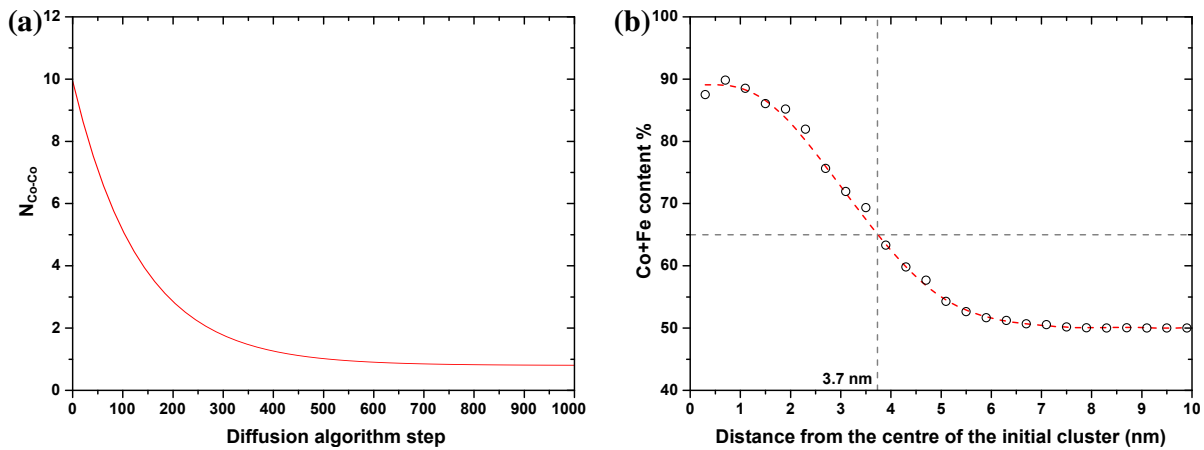


Figure 3.27 – (a) Nombre de liaisons Co-Co en fonction de l'itération du programme de diffusion. (b) Profil de concentration en Co+Fe de l'agrégat diffusé en fonction de la distance au centre de l'agrégat initial pour la 120^e itération.

peu importe la nature des atomes. Elle ne prend pas en compte la relative stabilité des agrégats, ni la mobilité différente des atomes sur l'arête des agrégats de ceux au cœur de l'agrégat.

- La matrice autour de l'agrégat et toutes les distances inter-atomiques ont été prises comme étant celles du cobalt *fcc* ($a = 3,545 \text{ \AA}$).
- Le calcul du nombre de liaisons Co-Co se fait à partir du nombre de liaisons Co-Pt et en considérant que ce nombre est le même que Co-Fe (justifié par le fait que la teneur en Pt et en Fe est identique). Il peut y avoir formation préférentielle de liaisons Co-Fe plutôt que Co-Pt.

Diffusion of	A ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	E_a (kJ.mol^{-1})
Fe in Co	0.34	259.6
Pt in Co	0.65	279.3
Co in Fe	7.19	260.4
Pt in Fe	2.7	296
Co in Pt	19.6	310.7
Fe in Pt	0.025	243.4

Tableau 3.9 – Coefficients de diffusion à la température la plus proche de celle du recuit (700°C). Données de [23].

À cela il faut ajouter que le principe même de la diffusion utilisé ici n'est pas celui de la réalité : Kirkendall démontre en effet en 1947 [146, 147] que la diffusion entre métaux de coefficients de diffusion différents ne se produit non pas par un échange atome-atome mais par un échange atome-lacune, les défauts du cristal étant le véritable moteur de l'interdiffusion. En effet, un mécanisme d'échange atome-atome implique nécessairement une égalité de la mobilité entre les deux atomes, donc de leur coefficient de diffusion. Le mécanisme de Kirkendall engendre un regroupement des lacunes (appelés *Kirkendall voids*), couramment observé dans la littérature [148, 149, 150, 151].

La grande majorité de ces approximations vont cependant dans le sens d'une surestimation de l'interdiffusion dans notre modèle. En effet, les paramètres du coefficient de diffusion $D = A \exp(-E_a/RT)$ (reportés dans le tableau 3.9) montrent que si l'énergie d'activation E_a est relativement proche dans tous les cas (autour de 275 kJ.mol^{-1}), le coefficient A est bien plus élevé pour le Co dans le Pt et le Fe. Il y a donc préférentiellement migration du Co vers la matrice que l'inverse, ce qui favorise une structure cœur-coquille dans matrice Co@CoFePt@FePt .

3.7 XANES et XLD aux seuils K du Fe et du Co

Le XANES est le spectre d'absorption près d'un seuil. Il dépend donc de l'environnement atomique local de l'atome sondé : oxydation, phase, nombre de trous d .

Le dichroïsme de rayons X polarisés linéairement permet l'analyse des états p inoccupés. Ces orbitales étant fortement dissymétriques, le XLD est donc sensible à l'anisotropie locale des échantillons.

Les spectres obtenus sont présentés en figure 3.28. Au seuil du Fe, les XANES du NC et du FePt-L1₀ sont pratiquement superposables. Cependant, comme pour une teneur en Co de 20% (soit 60% de Co+Fe), la phase dominante est encore la phase L1₀, le signal du NF reste proche des autres, y compris après l'homogénéisation complète obtenue après recuit. Le NC diffère du L1₀ près des pics B₁ et B₂, plus élevés pour le L1₀. Ce dernier pic est

fortement sensible à l'ordre chimique local [152], ce qui explique la légère augmentation du $L1_0$. Au seuil du Co, le XANES du NC et le NF sont les plus proches. Comparés au CoPt-L1_0 , ils présentent une dissymétrie des pics B_1 et B_2 inversée : le pic B_1 est plus élevé pour le CoPt-L1_0 , mais également une séparation moins marquée de ces deux pics. Une telle structure en deux pics est attendue pour une phase d'alliage, tétragonale ou *fcc* [152, 153], mieux formée dans le cas du CoPt-L1_0 . La référence métallique de Co *hcp* est très différente des autres échantillons et présente un décalage des pics B_2 et C vers les plus hautes énergies, ainsi qu'un pré-pic A plus important. Ce dernier est attribué à un effet de la bande $4p$ du Co, et sa plus faible présence dans les autres échantillons reflète une diminution du nombre de voisins Co de l'atome absorbeur [152].

Les signaux XLD au seuil du Fe montrent une plus grande similitude entre le NC et le FePt-L1_0 qu'avec le NF : les voisinages des atomes de Fe dans le NC et le $L1_0$ sont donc très proches, tandis que dans le NF, une homogénéisation complète modifie fortement l'environnement du Fe. Cette différence d'environnement s'observe également au seuil du Co.

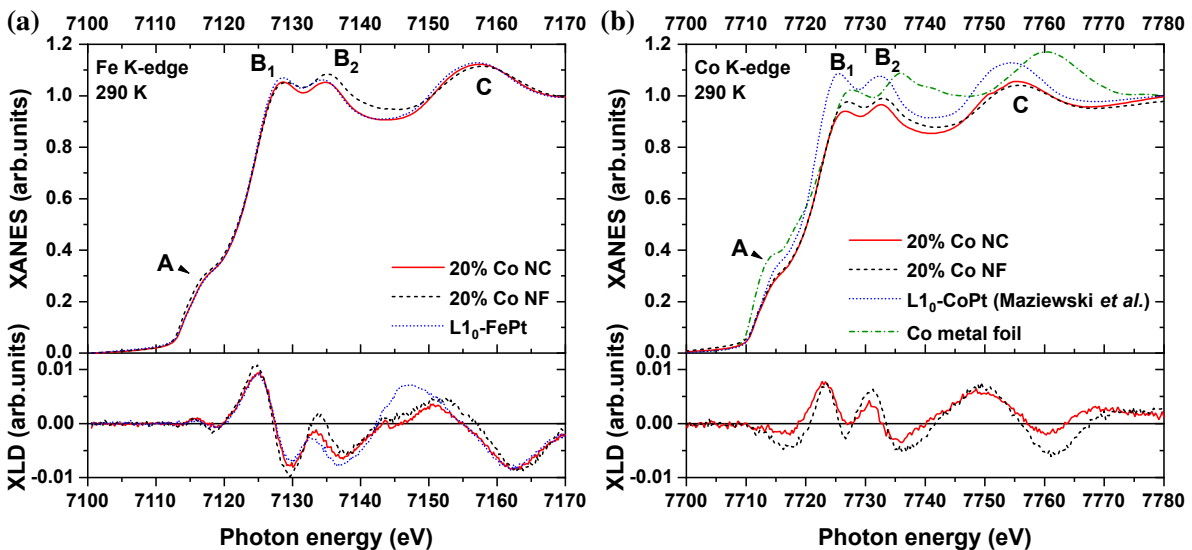


Figure 3.28 – Spectres XANES et XLD d'échantillons NC, NF (tous deux à 20% Co), $L1_0$ (FePt et CoPt) et feuille métallique de Co *hcp* (a) au seuil K du Fe et (b) du Co. Le spectre du CoPt-L1_0 est issu de [154].

3.8 Analyse du gradient de composition

3.8.1 Étalonnage AFM de la concentration en agrégats

La concentration en agrégat sur un même échantillon n'est pas uniforme. La tache d'agrégats forme une ellipse d'environ $5 \times 8 \text{ mm}^2$ relativement bien définie sur le FePt, avec une inhomogénéité visible à l'œil nu, certaines zones étant plus sombres que d'autres. Cette inhomogénéité provient du profil du faisceau d'agrégat, circulaire (selon le réglage

des tensions des plaques de déviation), déposé à 45° sur le substrat, formant une ellipse. Cela rend difficile la quantification de la concentration en Co, qui dépend de la zone sondée (le SQUID, par exemple, requiert une découpe des échantillons d'environ $5 \times 5 \text{ mm}^2$).

Il est donc important d'étalonner le taux de dépôt d'agrégats en fonction de la position sur le substrat pour pouvoir ensuite associer la position à une composition.

Des échantillons ont été préparés pour l'étalonnage de la concentration en agrégats : sur le substrat de Si, un quadrillage Au/Ti a été gravé le long des axes X et Y de la surface par photo-lithographie puis *lift-off*. Après dépôt d'agrégats de Co, des images AFM de $1 \mu\text{m}^2$ ont été enregistrées tous les millimètres le long des axes X et Y . La figure 3.29a présente une cartographie de la densité surfacique en agrégats obtenue à partir de ces mesures.

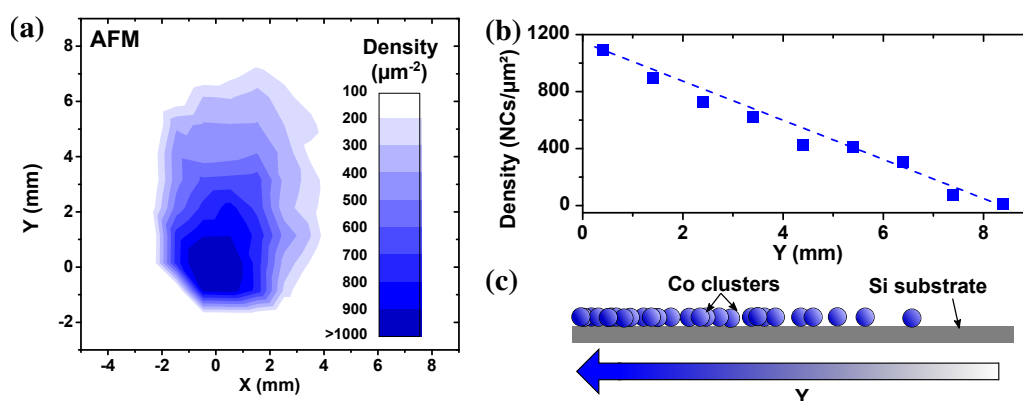


Figure 3.29 – Profil de dépôt des agrégats (a) Cartographie de la densité surfacique d'agrégats de Co obtenue par les mesures AFM. (b) Profil de densité le long de la droite $X = 0$ (la droite en pointillés est un guide visuel). (c) Profil schématique de la densité en agrégats sur le substrat.

Le profil de dépôt des agrégats forme une ellipse de rapport grand axe/axe court de 1,35, légèrement inférieur au $\sqrt{2}$ attendu par le dépôt à 45° . La figure est quasi-symétrique par rapport à l'axe $X = 0$ mais fortement dissymétrique verticalement, avec un passage de 0 à plus de 1000 agrégats/ μm^2 sur une distance six fois plus courte dans les Y négatifs que dans les positifs. Cette asymétrie est attribuable aux plaques déviateuses et au déviateur quadrupolaire. Entre $Y = 0$ et 8 mm, la variation est quasi-linéaire (figure 3.29b).

Pour des analyses permettant de sonder précisément une partie de l'échantillon (techniques synchrotron, MOKE), cette inhomogénéité de concentration a été mise à profit afin d'étudier l'influence de la concentration en Co plus graduellement qu'en réalisant de nombreux échantillons de concentration différentes.

3.8.2 Analyse EXAFS en balayage

Cette nouvelle série d'analyse EXAFS a principalement deux objectifs :

- Observer les écarts de compositions sur l'ensemble de la surface de dépôt, notamment

pour les films minces dont la composition n'a été vérifiée que ponctuellement en RBS.

- Réaliser une analyse EXAFS en balayage le long de la tache d'agrégats et ainsi observer l'évolution du voisinage des atomes de Co.

3.8.2.1 Profil chimique

La tache d'agrégats n'étant pas homogène, il est important de vérifier que les couches minces sont homogènes au moins sur la zone de la tache d'agrégats. Une seconde série d'analyses EXAFS a permis l'analyse en balayage de la structure des échantillons NC et NF. De la même manière qu'en AFM, une mesure d'absorption X tous les 0,5 mm dans les deux directions X et Y du plan de l'échantillon à chaque seuil (K du Co et du Fe et L_3 du Pt) permet de réaliser une cartographie de l'intensité absorbée pour chaque élément (figures 3.30 et 3.31).

L'analyse montre que la tache d'agrégat est située sur une plage assez homogène de Fe et de Pt (l'intensité absorbée reste supérieure à 80%). Au-delà de cette tache, vers les X et Y croissants, une baisse sensible de l'absorption est visible. Fe et Pt décroissent cependant ensemble, et le rapport des intensités Fe/Pt reste toujours compris entre 0,98 et 1,08, ce qui indique que l'on s'écarte peu de la stœchiométrie Fe-Pt 50-50% permettant l'obtention de la phase L1₀.

Les références analysées ont permis de déterminer les valeurs du facteur de relaxation électronique S_i^2 et de l'énergie d'absorption E_0 (tableau 3.10).

Edge	S_i^2	E_0 (keV)
Fe- K	0.73	7.122
Co- K	0.70	7.721
Pt- L_3	0.82	11.565

Tableau 3.10 – Paramètres S_i^2 et E_0 à chaque seuil. Les légères différences des valeurs comparées à celles du tableau 3.3, sont imputables à l'*upgrade* de l'ESRF qui a eu lieu entre les deux séries d'analyses.

Le signal d'EXAFS a été enregistré le long de l'axe $X = -1,0$ mm, tous les 0,5 mm. Le profil d'absorption a ensuite été converti en concentration en agrégats grâce à la cartographie AFM (figure 3.31).

3.8.2.2 Analyse qualitative

La figure 3.32 présente l'amplitude de la TF de l'EXAFS pour plusieurs positions, converties en pourcentage de Co aux trois seuils.

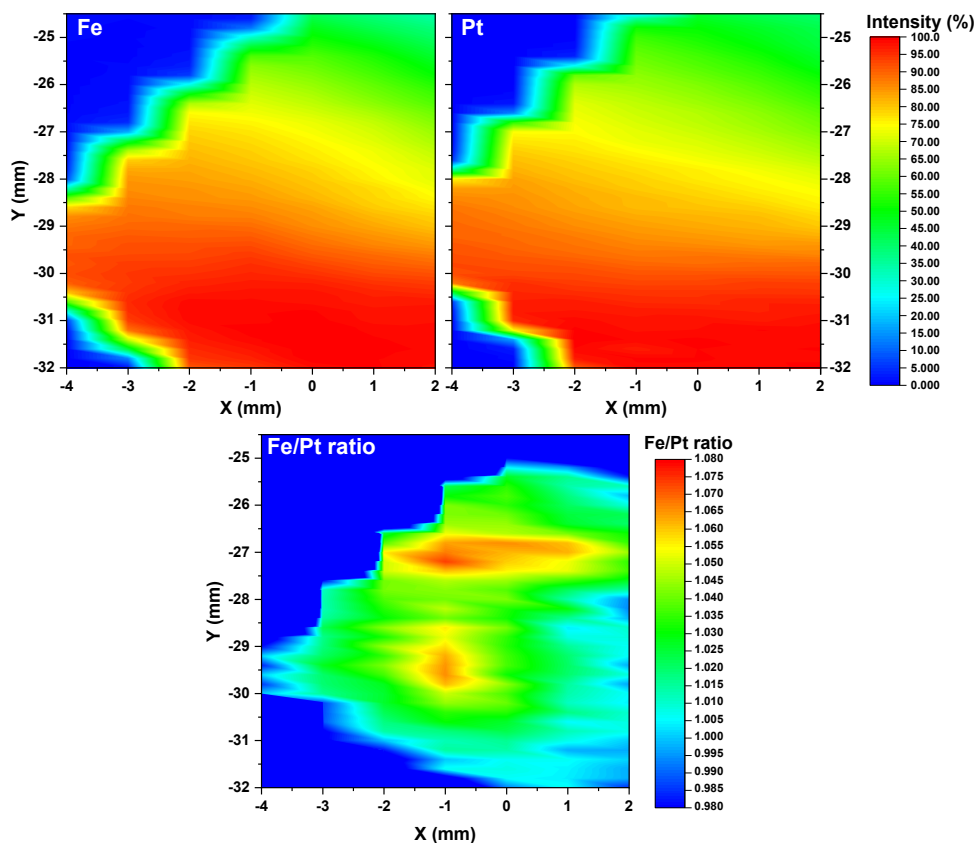


Figure 3.30 – Cartographie de l'intensité X absorbée aux seuils K du Fe et L_3 du Pt sur un échantillon NC 30% Co, et rapport d'intensité Fe/Pt. L'échantillon n'est pas tourné dans la même direction que la cartographie AFM de la figure 3.29 due à une manipulation réalisée à distance.

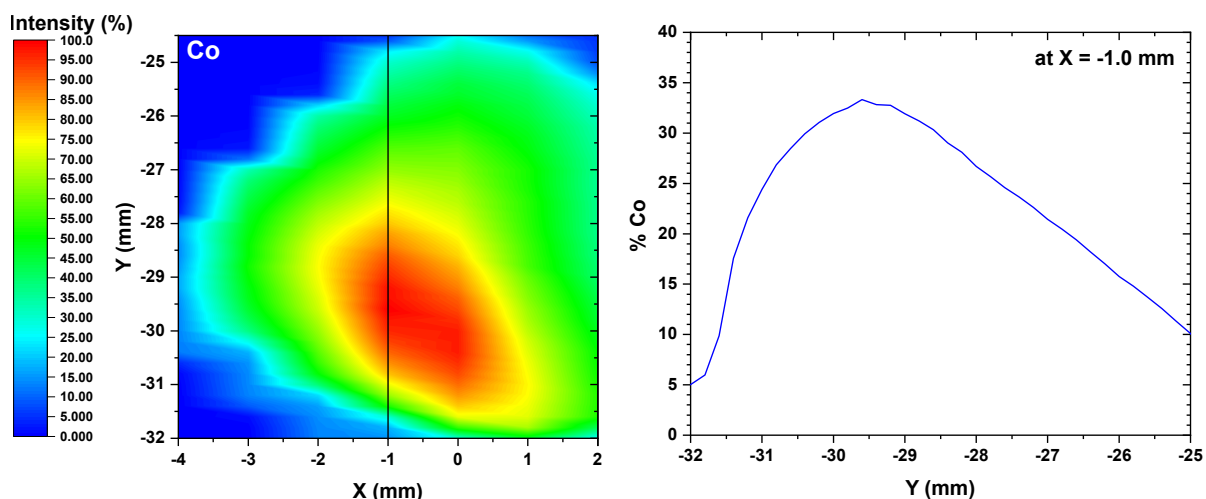


Figure 3.31 – Tracé de la ligne balayée en EXAFS et profil de concentration en Co le long de cette ligne, calculé grâce aux données d'absorption et à la caractérisation AFM.

Au seuil du Co, il n'y a que très peu de différences entre les spectres pour les différentes concentrations en Co : seule la plus forte concentration en Co affiche des pics aux grandes distances radiales (5 \AA) moins marqués, indiquant une moins bonne structuration loin de l'absorbeur. Le Pt est également plus structuré à faible concentration (5% Co).

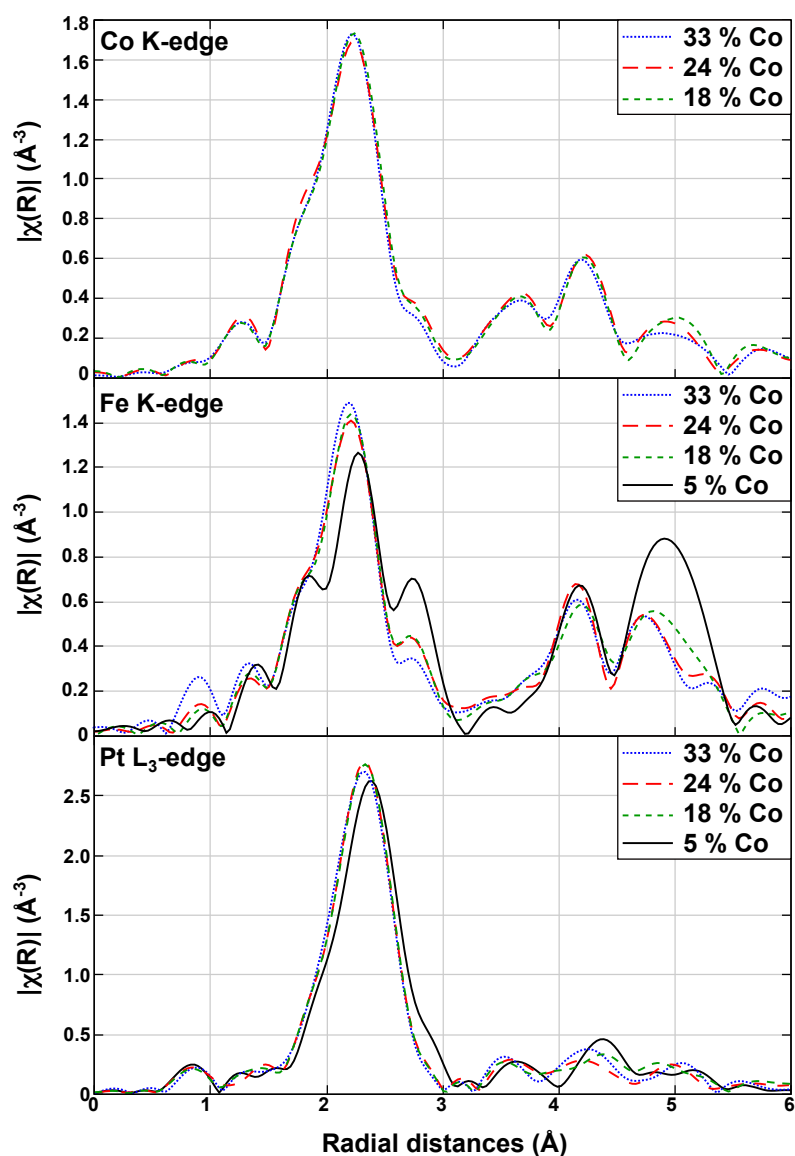


Figure 3.32 – Amplitude de la TF de l'EXAFS aux trois seuils.

Au seuil du Fe, le spectre à 5% Co est très différent des concentrations plus élevées : un pré-pic et un pic secondaire apparaissent. Ces pics sont également présents dans le spectre d'un film de FePt-L1₀, bien que le pré-pic soit moins marqué (figure 3.33). À 3,5 Å, un pic apparaît de plus en plus marqué lorsque la teneur en agrégats décroît. Ce pic, présent dans le FePt-L1₀ au seuil du Pt indique donc des liaisons Fe-Pt¹⁸. Il y a donc davantage de liaisons Fe-Pt à faible concentration en Co.

3.8.2.3 Analyse quantitative EXAFS

Une analyse similaire à celle effectuée en partie 3.5 a été réalisée au seuil du Co en chaque point analysé en balayage afin d'analyser les plus proches voisins des atomes de Co. Pour cela, les fenêtres des *fits* ont été prises entre 1,5 et 3,0 Å. Le nombre de voisins Pt et

¹⁸ Un pic est également présent au seuil du Co, mais plus proche de 3,7 Å. Cette liaison Fe-Co crée d'ailleurs un faible pic au seuil du Fe pour 33% Co.

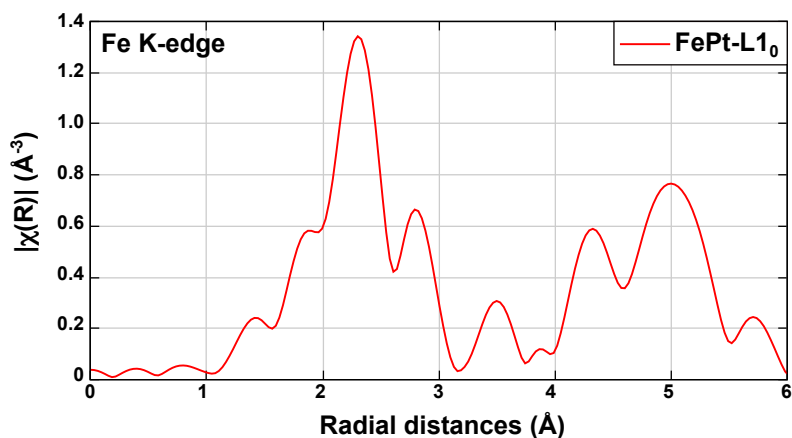


Figure 3.33 – Amplitude de la TF de l'EXAFS au seuil du K du Fe pour un échantillon de FePt-L1₀.

Co/Fe a ensuite été tracé en fonction de la concentration en Co (figure 3.34).

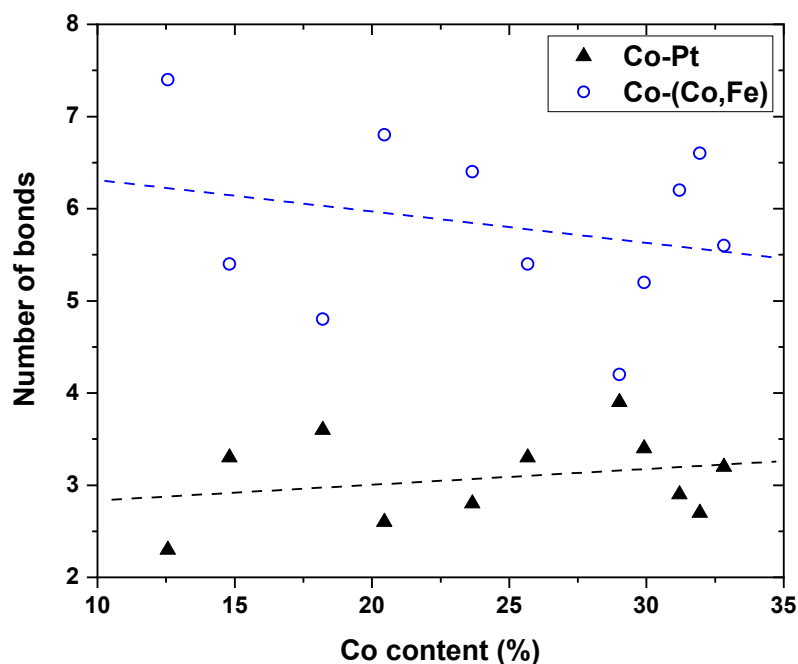


Figure 3.34 – Nombre de liaisons aux plus proches voisins Co-Pt et Co-(Co,Fe) en fonction de la teneur en Co. Les droites en pointillés de simples guides visuels.

En dehors des variations pouvant être attribuées aux incertitudes de la méthode, il ne semble pas y avoir d'évolution notable du nombre de liaisons Co-Pt. Cette approche ne permettant pas de déterminer le nombre de liaisons Co-Co indépendamment de Co-Fe, on peut voir que le nombre de voisins Co+Fe est pratiquement constant. Ceci est un argument en faveur de la non coalescence des agrégats, suffisamment éloignés les uns des autres pour que leur comportement au cours du recuit soit identique à celui d'un seul agrégat en matrice. Si les agrégats avaient coalescé, le nombre de liaisons Co-Co (donc celui de Co-(Co,Fe)) aurait augmenté.

Les paramètres de ces *fits* pour trois teneurs en Co sont donnés dans le tableau 3.11. On

peut y voir que les distances inter-atomiques calculées ne varient pas avec la teneur en Co, de même que le désordre, caractérisé par σ^2 .

Co (%)	Bound	N_{exp}	R_{exp} (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
18	Co-X	8.4	2.61	0.013	-4.08
	Co-Pt	3.6	2.65	0.005	-4.08
24	Co-X	9.2	2.59	0.014	-5.28
	Co-Pt	2.8	2.64	0.003	-5.28
33	Co-X	8.8	2.60	0.014	-4.47
	Co-Pt	3.2	2.63	0.004	-4.47

Tableau 3.11 – Paramètres EXAFS obtenus en balayage sur le NC pour les *fits* sur les plus proches voisins (entre 1,5 et 3,0 Å) et pour une coordinance laissée libre mais de somme $N_{\text{Co,Fe}} + N_{\text{Pt}} = 12$ ($X = \text{Co,Fe}$).

3.9 Analyse EXAFS de NC et NF 10% Co

L'analyse d'échantillons NC et NF à 10% Co a également été effectuée afin de le comparer à l'échantillon 30% Co. Les *fits* ont été réalisés aux trois seuils, les résultats des meilleurs *fits* (figure 3.35) sont regroupés dans le tableau 3.12. On constate que les phases les plus probables sont les mêmes à 10 et à 30% (pour les NC et NF 30% Co, tableau 3.4), excepté au seuil du Pt pour le NF, dont le meilleur *fit* à 10% Co est obtenu pour le FePt-L1₀ (contre X₃Pt pour 30% Co), ce qui peut s'expliquer par la sortie du domaine de solubilité de la phase L1₀. Dans le NF, une petite partie du Pt est donc sous la forme de X₃Pt avec le Fe et le Co (Co + Fe = 55%), et la majorité sous forme de L1₀.

Best fit at	10% Co NC	10% Co NF
Co <i>K</i> -edge	X ₃ Pt	X ₃ Pt
Fe <i>K</i> -edge	L1 ₀ -FePt	X ₃ Pt
Pt <i>L</i> ₃ -edge	L1 ₀ -FePt	L1 ₀ -FePt

Tableau 3.12 – Phase pour laquelle le meilleur *fit* est obtenu pour des échantillons NC et NF 10% Co et à chaque seuil.

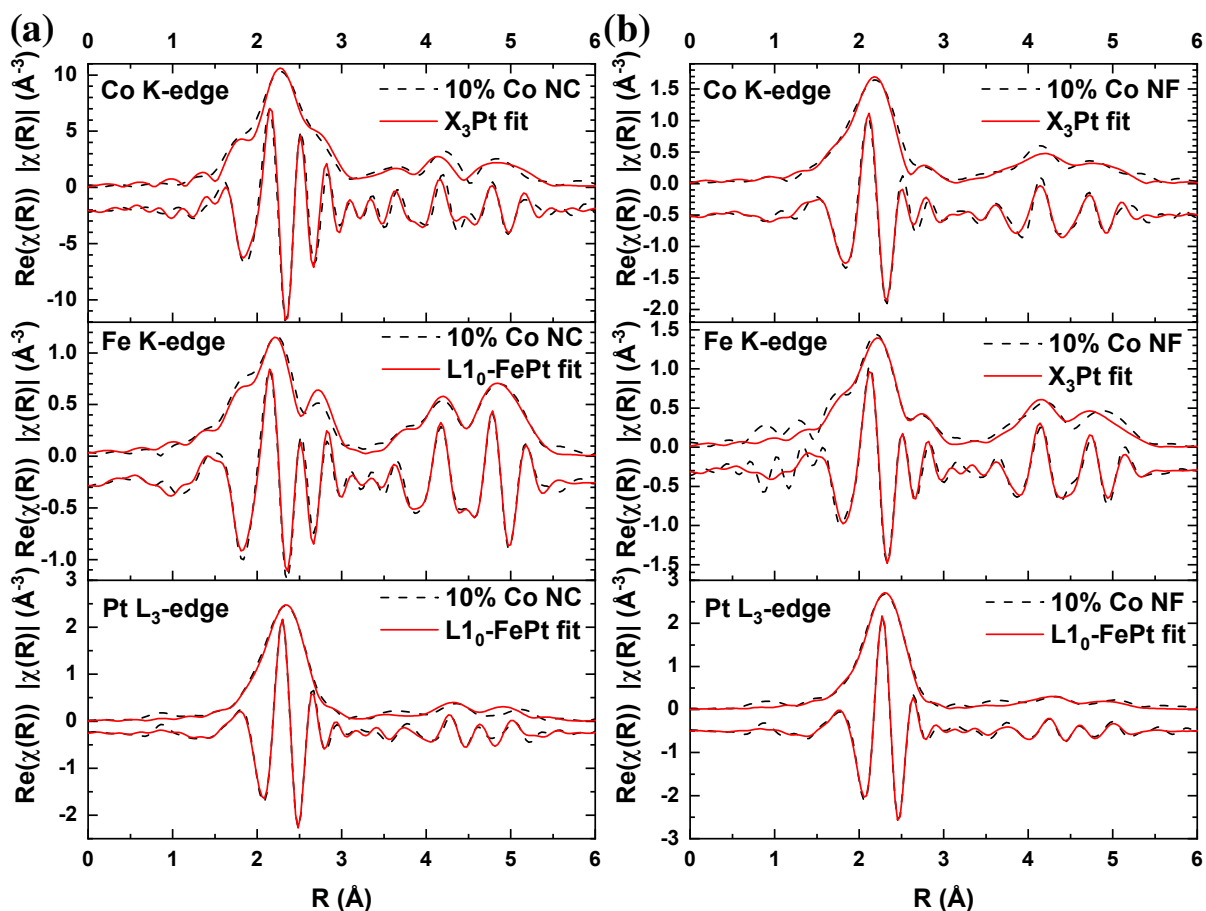


Figure 3.35 – Amplitude et partie réelle de la TF de l'EXAFS pour le 10% Co (a) NC et (b) NF avec les meilleurs *fits* pour chaque seuil.

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} L1 ₀ -FePt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} L1 ₀ -FePt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Fe <i>K</i>	Fe-Pt	8.7	8	2.65	2.67	0.008	-5.13
Fe <i>K</i>	Fe-Fe	4.4	4	2.70	2.72	0.011	-5.13
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Fe	7.4	8	2.65	2.67	0.007	6.10
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Pt	3.7	4	2.70	2.72	0.004	6.10
Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} X ₃ Pt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} X ₃ Pt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Co <i>K</i>	Co-X	8.6	8	2.64	2.74	0.016	-5.68
Co <i>K</i>	Co-Pt	4.3	4	2.64	2.74	0.004	-5.68

Tableau 3.13 – Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 10% Co NC.

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} X ₃ Pt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} X ₃ Pt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Fe <i>K</i>	Fe-Pt	4.4	4	2.64	2.74	0.006	-5.36
Fe <i>K</i>	Pt-X	8.8	8	2.64	2.74	0.023	-5.36
Co <i>K</i>	Co-X	7.3	8	2.61	2.74	0.006	-5.39
Co <i>K</i>	Co-Pt	3.6	4	2.61	2.74	0.011	-5.39

Edge	Bound	N_{exp}	N_{bulk} L1 ₀ -FePt	R_{exp} (Å)	R_{bulk} L1 ₀ -FePt (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Fe	7.9	8	2.64	2.65	0.006	6.32
Pt <i>L</i> ₃	Pt-Pt	3.9	4	2.69	2.70	0.006	6.32

Tableau 3.14 – Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 10% Co NF ($X = Co, Fe$).

3.10 Analyse de lames minces

Les lames minces (*cross-sections*) consistent en une découpe des échantillons perpendiculairement au plan de dépôt des couches minces, puis un amincissement à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (Focused Ion Beam (FIB)) jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres (figure 3.36). Après dépôt de la lame sur un support adapté, l'échantillon peut être observé en TEM.

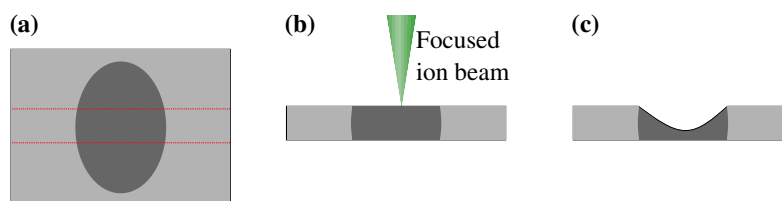


Figure 3.36 – Principe de réalisation d'une lame mince par FIB (vue dans le plan de dépôt des couches minces). (a) Découpe de la zone d'intérêt. (b) Amincissement au FIB. (c) Lame mince obtenue. La zone mince centrale a une épaisseur d'une dizaine de nanomètres qui permet au faisceau d'électrons de passer en transmission.

Plusieurs lames minces ont été réalisées par David Troadec (Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille) puis analysées avec l'aide de Christian Ricolleau (Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques de Paris) : une lame réalisée avec un NC non recuit (« cru »), une avec un NC recuit à 700°C pendant 20 minutes -ces deux lames étant montées sur un support en cuivre pour être observées en imagerie TEM conventionnelle- et deux lames de NC crus déposées sur une membrane chauffante afin d'observer l'évolution des échantillons lors d'un recuit *in-situ* dans le TEM.

Pour chaque lame mince une double protection riche en platine (Pt-C) d'une épaisseur totale d'environ 1 μm a été déposée, et différentes fenêtres d'observation ont été réalisées, chaque fenêtre correspondant à une zone amincie au FIB (figure 3.37). Cela permet d'assurer la rigidité de la lame après amincissement.

3.10.1 Diffraction d'électrons

Les deux lames sur support de Cu (NC cru et recuit) ont été observées en diffraction électronique. Les clichés indexés sont présentés en figure 3.38. Les pics de diffraction non indexés sont ceux du substrat de Si. Un anneau est également présent, dû à la protection amorphe de Pt-C.

Sur la lame crue, seuls les pics du Si et l'anneau de la protection de Pt sont visibles. La lame recuite en revanche fait apparaître de nombreux pics supplémentaires. Ces pics supplémentaires sont dus à des cristallites de FePt-L1₀, de X₃Pt et de Co-*fcc*, en accord avec les analyses d'EXAFS. Les pics du Co ne sont pas visibles sur la lame *as-prepared*. Il est possible que sur cette lame, la concentration en agrégat soit plus faible que sur la lame recuite, ce qui expliquerait l'absence de ces pics.

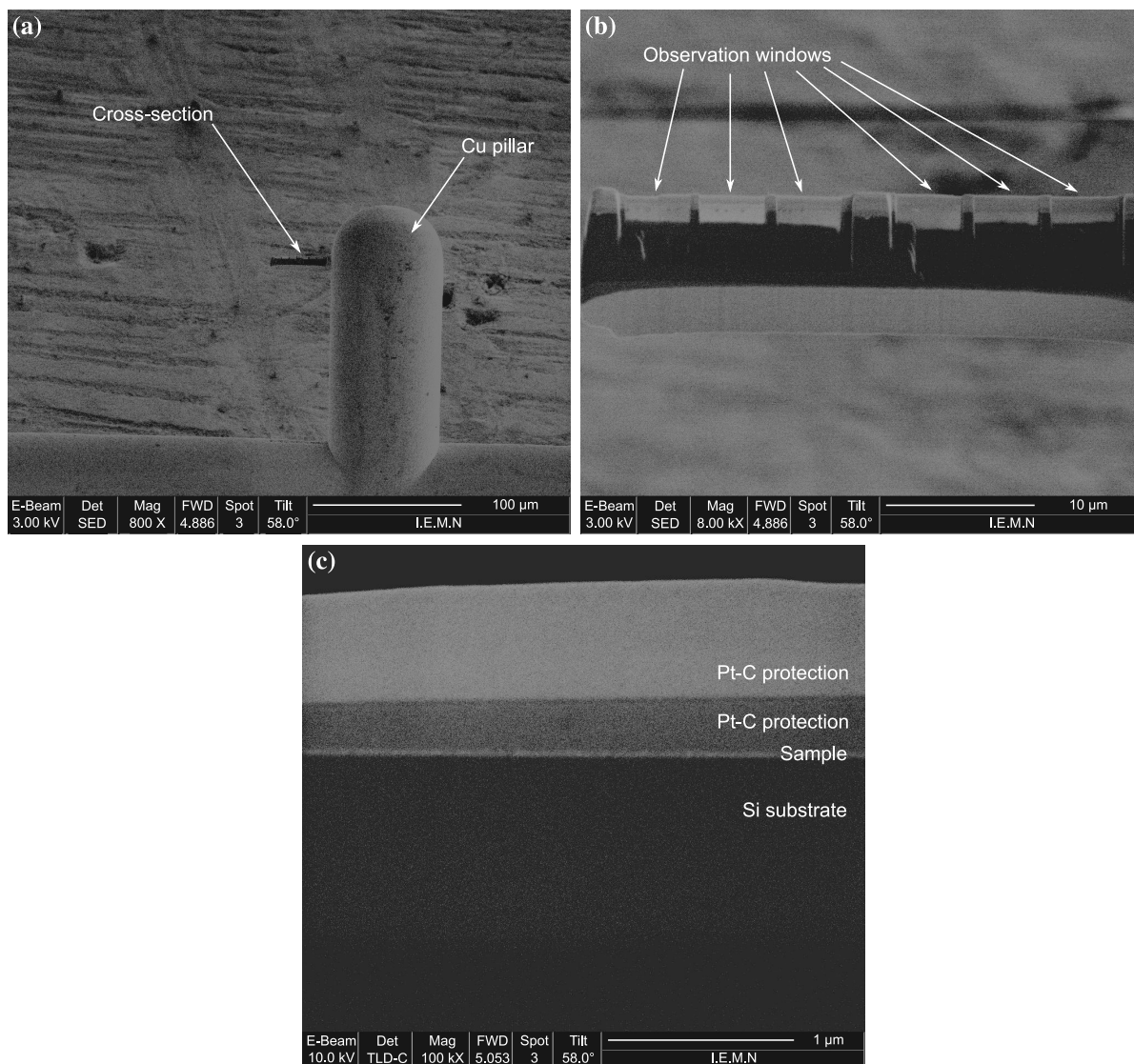


Figure 3.37 – Images Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d’une lame mince sur son support en Cu (a) et laissant apparaître plusieurs fenêtres d’observation (b), chacune ayant été amincie au FIB. (c) Grossissement sur une fenêtre d’observation faisant apparaître le substrat de Si, les couches de protection pour le FIB riches en Pt (gris clair et gris foncé) et la couche mince au centre (mince liserai clair).

3.10.2 Cartographies EDX

Des cartographies EDX ont été acquises sur les lames. Elles sont obtenues par balayage de la zone et enregistrement des électrons réémis par des détecteurs sensibles sur des plages de 0,1 keV. Le nombre de coups sur chaque détecteur étant faible, les spectres en un point sont en réalité réalisés sur le point central et ses 8 plus proches voisins. Une intégration de chaque spectre obtenu est ensuite réalisée autour des seuils choisis (K_{α_1} pour le Fe et le Pt, et M_I pour le Pt).

L’affichage des cartographies EDX par défaut ne permet pas le choix des échelles de couleurs ou du pas d’intégration en énergie, ce qui peut cacher des informations importantes

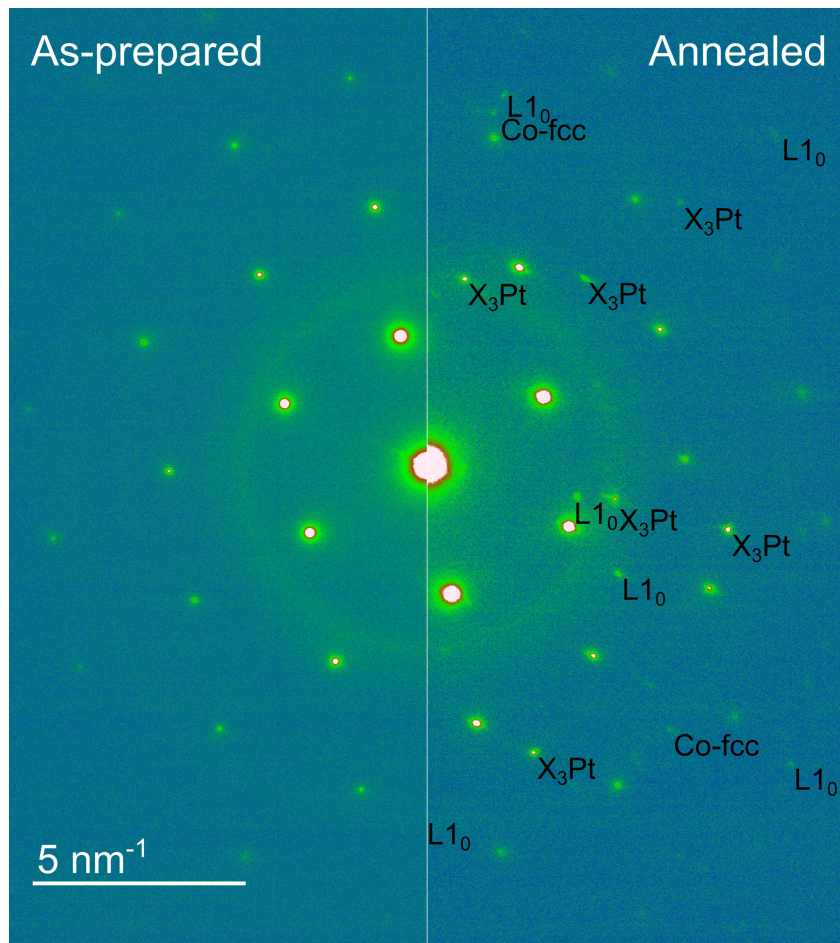


Figure 3.38 – Clichés de diffraction électronique effectués sur les lames minces crue (partie gauche) et recuite (partie droite). Les pics non attribués correspondent au substrat de Si, et l’anneau provient de la protection amorphe de Pt-C.

(figure 3.39). C’est pourquoi les données brutes issues des détecteurs ont été utilisées, puis traitées en Python pour obtenir des cartographies. Les pics ont été intégrés sur $\pm 0,2$ keV autour des valeurs tabulées des transitions utilisées (6,398 keV pour le K_{α_1} du Fe, 6,924 keV pour le K_{α_1} du Co et 2,048 keV pour le M_I du Pt) (figure 3.40).

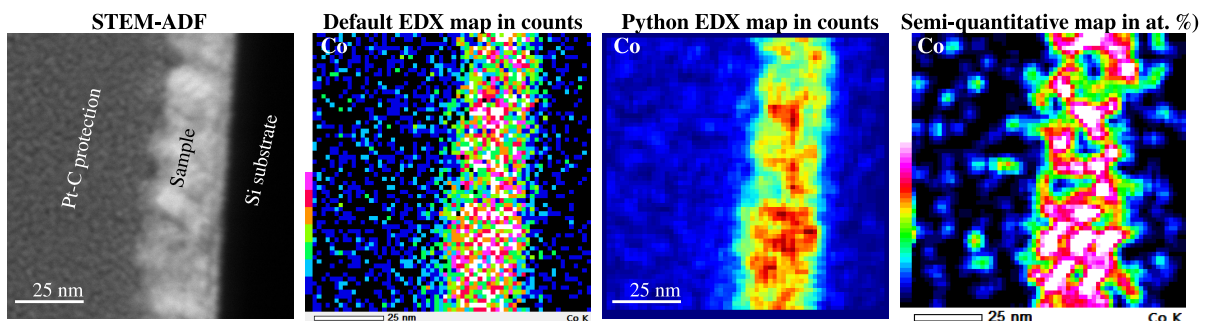


Figure 3.39 – Image STEM-ADF et comparaison de l’affichage par défaut du logiciel de cartographie EDX (au seuil du Co) et de l’affichage issu de notre traitement en Python à partir des données brutes des détecteurs, avec une cartographie semi-quantitative.

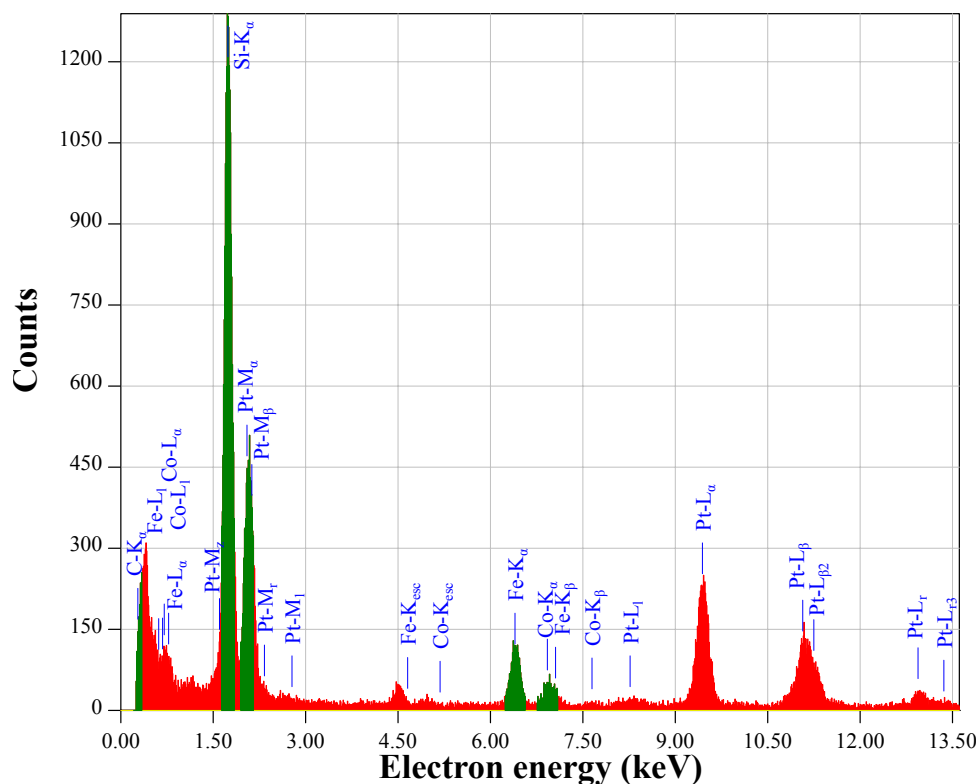


Figure 3.40 – Spectre EDX tel qu’enregistré par les détecteurs mettant en évidence les pics d’intérêt pour notre étude.

3.10.3 Lame non recuite

Les images STEM et les cartographies EDX sont présentées en figure 3.41 pour l’échantillon cru. Grâce à un étalonnage des détecteurs, un affichage en pourcentage atomique est possible pour les éléments susceptibles de se trouver sur la lame : Co, Fe, Pt, Si (substrat) et C (présent dans la couche de protection FIB). Il faut cependant être prudent avec cet affichage semi-quantitatif : une épaisseur donnée ne comportant que du Si sera affiché avec un taux en Si de 100%. Cependant, en ajoutant quelques atomes de C sans modifier la couche de Si, le taux en Si sera diminué, alors même que la quantité reste la même. De même, une zone 1 où le pourcentage en Pt est plus élevé qu’une zone 2 apparaîtra plus claire, même si la quantité absolue de Pt est supérieure dans la zone 2. Il s’agit bien d’un rapport d’atomes, et non pas un affichage d’une quantité, ce qui rend ce type de cartographie particulièrement trompeur en cas de pollution. Une image semi-quantitative est présentée en figure 3.42.

Sur la figure 3.42, le substrat est sur la gauche, la protection amorphe de Pt-C sur la droite. L’échantillon, plus clair, est au centre. On peut en premier lieu remarquer qu’il n’y a pas de pollution par le silicium des couches déposées, ou d’éléments déposés pénétrant dans le substrat. On peut également remarquer que le film est bien une couche continue avec une rugosité en accord avec les résultats AFM (section 3.3).

Cependant, la protection de C semble avoir contaminé une partie de l’échantillon

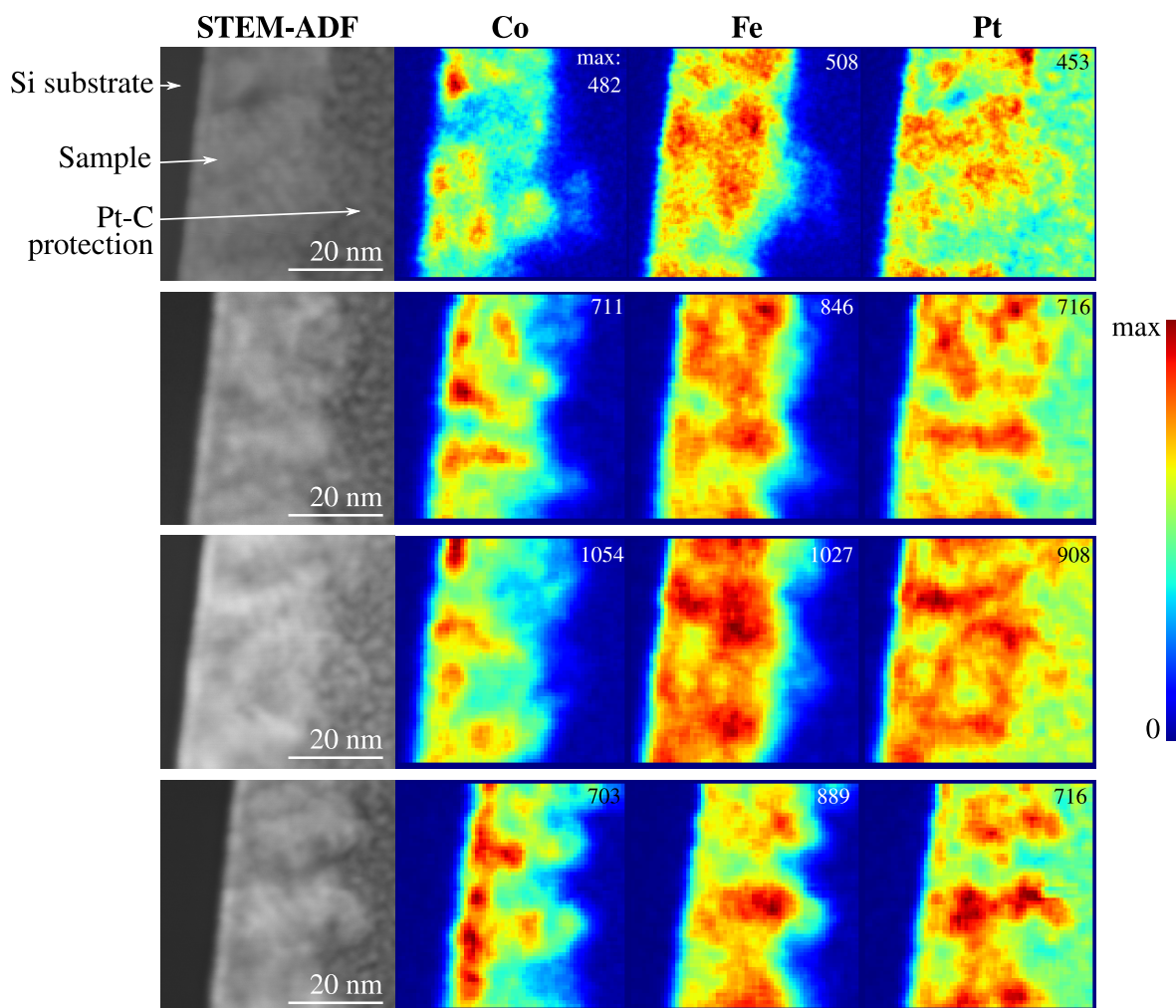


Figure 3.41 – Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe, et Pt d’une lame mince réalisée à partir d’un échantillon NC cru. Le nombre au haut à droite de chaque cartographie EDX indique le nombre de coups total reçu par le détecteur après intégration au seuil considéré, qui définit la limite supérieure de l’échelle de couleur (qui diffère donc d’une cartographie à une autre).

(figure 3.42). Cette contamination n’est pas inquiétante car elle est limitée à la surface de la lame. En effet : (i) un liseré de C s’est incrusté à l’interface substrat/NC, probablement dans un creux laissé par l’affinage de l’échantillon à cet endroit où les atomes sont généralement plus facilement arrachés (ii) Les zones les plus épaisses de la lame, en haut (le Si y étant plus présent) sont ombragées et comportent donc moins de C (ce qui indique que le dépôt de Pt-C s’est fait légèrement depuis en bas à droite).

Concernant le NC, la structure en multicouches ($\text{Co}_{(\text{agrégats})}/\text{Fe}/\text{Pt}$) n’est pas visible sur ces cartographies. Ceci peut s’expliquer par le fait que la résolution n’est pas suffisante pour observer des couches de moins de 1,5 nm : les images ont une résolution de 100×100 nm sur 64 pixels environ. 1 pixel correspond donc à 1,6 nm. De plus, le besoin d’intégrer pour chaque pixel les coups sur ce pixel et ses 8 plus proches voisins diminue le contraste. Ajoutons à cela l’effet du bombardement ionique du FIB, qui a déjà légèrement recuit

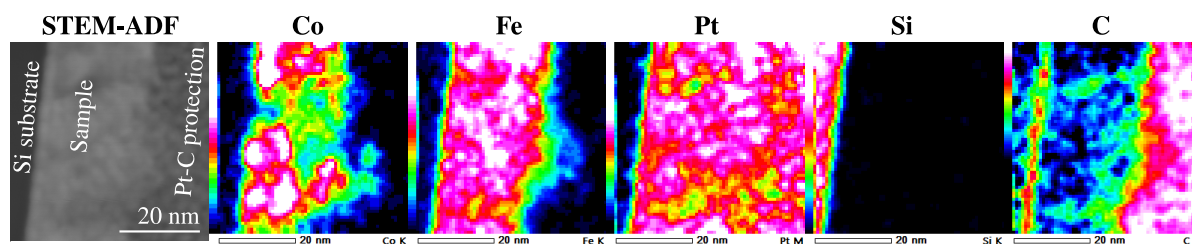


Figure 3.42 – Images STEM-ADF et cartographies semi-quantitatives EDX Co, Fe, Pt, Si et C d’une lame mince réalisée à partir d’un échantillon NC cru.

l’échantillon : un tel effet a déjà été observé par Andreazza *et al.* sur des agrégats de CoPt pour une irradiation par un faisceau de 30 keV [22], qui est également l’énergie du faisceau utilisé pour la préparation de ces lames (FEI Strata DB 235). Des simulations Monte-Carlo de Ishitani *et al.* ont montré que les dommages engendrés peuvent s’étendre sur plusieurs dizaines de nanomètres dans du silicium [155].

Les zones riches en Fe et en Pt sont presque superposables (à part dans la zone de protection de Pt-C qui ne comporte pas de Fe). À l’inverse, le profil de Co s’oppose à ceux de Fe et de Pt. Kaiser *et al.* [156] ont pu observer des lames minces de films de FePt (6 fois plus épaisses que celles de nos NC) préparés par pulvérisation cathodique sur MgO et aminci à l’aide d’un FIB de 3,8 keV. S’il est probable que l’énergie plus faible du faisceau ionique a permis l’observation de couches minces quasiment *as-prepared*, les profils obtenus en EDX après recuit présentent encore l’alternance de couches de Fe et de Pt. La plus faible épaisseur des couches de Fe et de Pt déposées dans nos NC est donc la raison principale pour laquelle on n’observe pas mieux l’alternance en EDX. Au contraire, les agrégats de Co sont visibles, particulièrement vers le substrat, puisque leur taille et de 7,9 nm de diamètre environ.

Le tracé d’une ligne parallèle au plan de dépôt pour en extraire les profils de composition de Co, Fe et Pt (figure 3.43) permet de mieux voir que les zones riches en Co sont généralement pauvres en FePt, et inversement. On peut également remarquer que les inclusions de Co ont une taille (prise à la largeur à mi-hauteur) d’environ 7 nm (figure 3.44), ce qui est conforme aux analyses de distributions de tailles TEM.

Les cartographies semi-quantitatives montrent que la concentration en Co oscille autour de 33%, le Fe et le Pt étant environ à la même concentration.

3.10.4 Lame recuite

La même analyse sur la lame recuite est présentée en figure 3.45. Le signal du Co est plus diffus sur cet échantillon. Les cartographies aux trois seuils sont quasi-superposables sur la zone correspondant à l’échantillon. En particulier, les inclusions de Co ne se distinguent que par une augmentation de la teneur en Co.

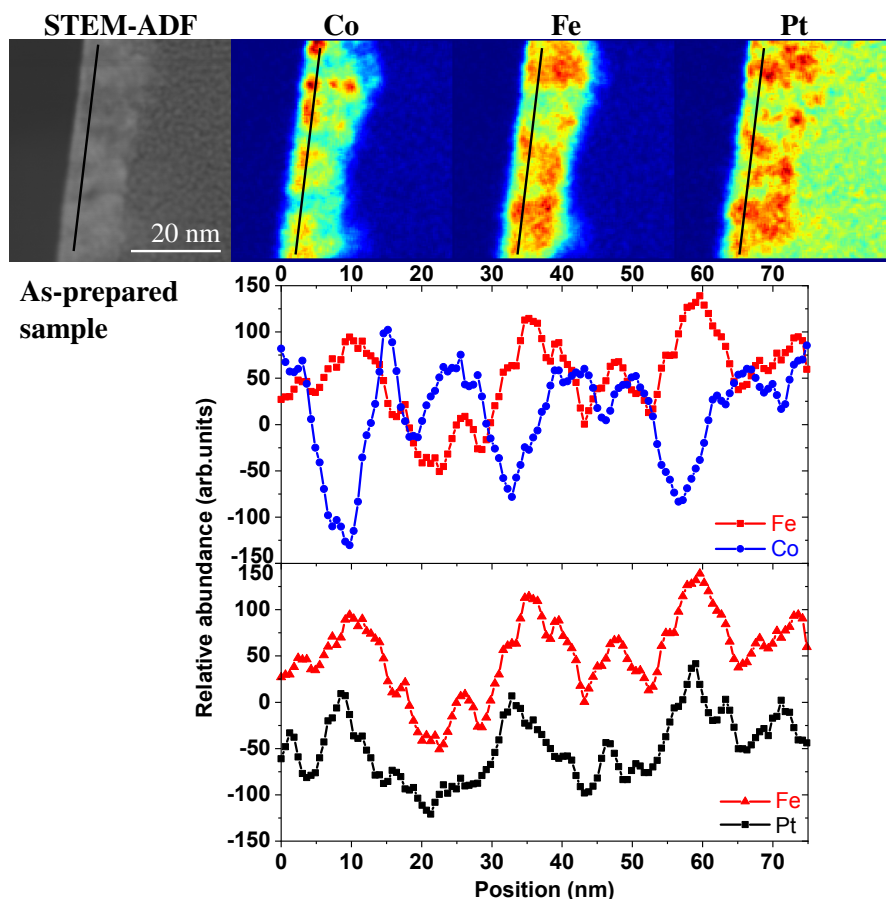


Figure 3.43 – Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe et Pt d’une lame mince réalisée à partir d’un échantillon NC cru et profils de composition aux trois seuils le long de la ligne représentée par un trait.

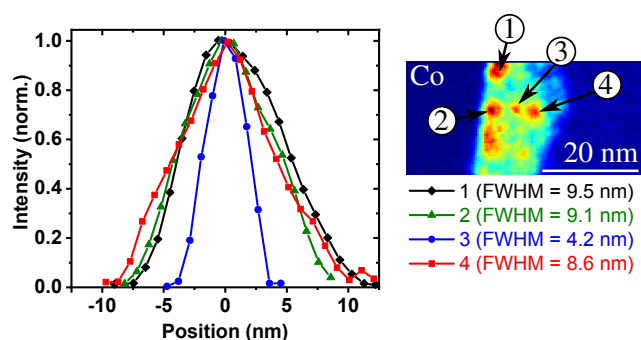


Figure 3.44 – Taille des inclusions de Co à largeur à mi-hauteur (FWHM) sur 4 inclusions de l’échantillon *as-prepared*.

L’observation des profils de composition (figures 3.46 révèle qu’il n’y a que peu de Co dans cette partie de la lame : le taux oscille autour de 13%. La partie de l’échantillon analysée est donc entre deux et trois fois plus pauvre en Co que l’échantillon non recuit, ce qui complique l’analyse, mais explique pourquoi les pics *Co-fcc* n’ont pas pu être observés en diffraction sur cette lame. Même si le signal de Co est plus diffus, on remarque sur les profils de concentration que les signaux de Fe et Pt varient globalement de la même

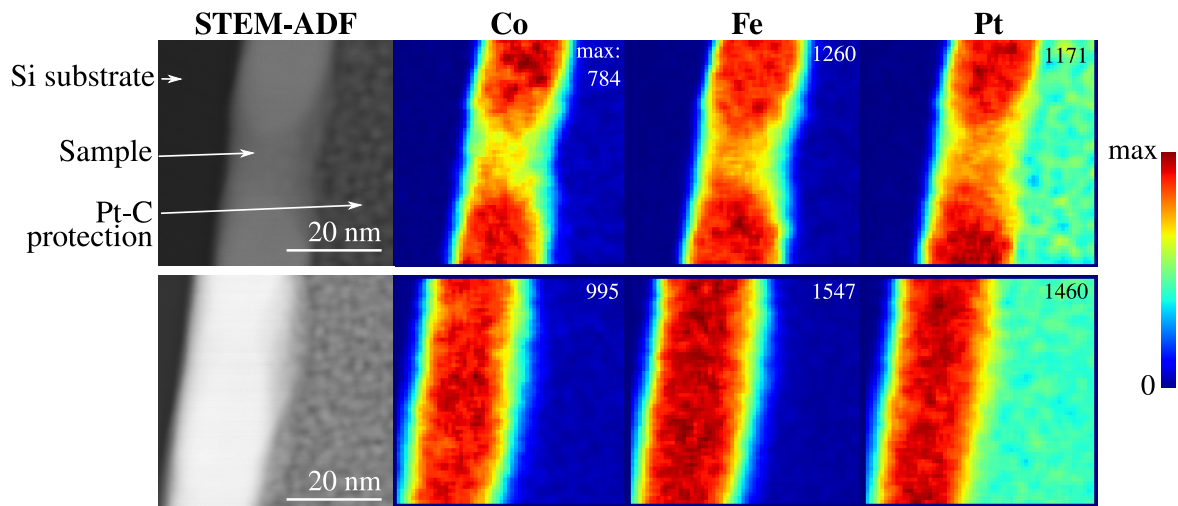


Figure 3.45 – Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe et Pt d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC recuit à 700°C pendant 20 min.

manière alors que le signal du Co varie très différemment. Cette observation va dans le sens d'une inhomogénéité de la composition dans le film.

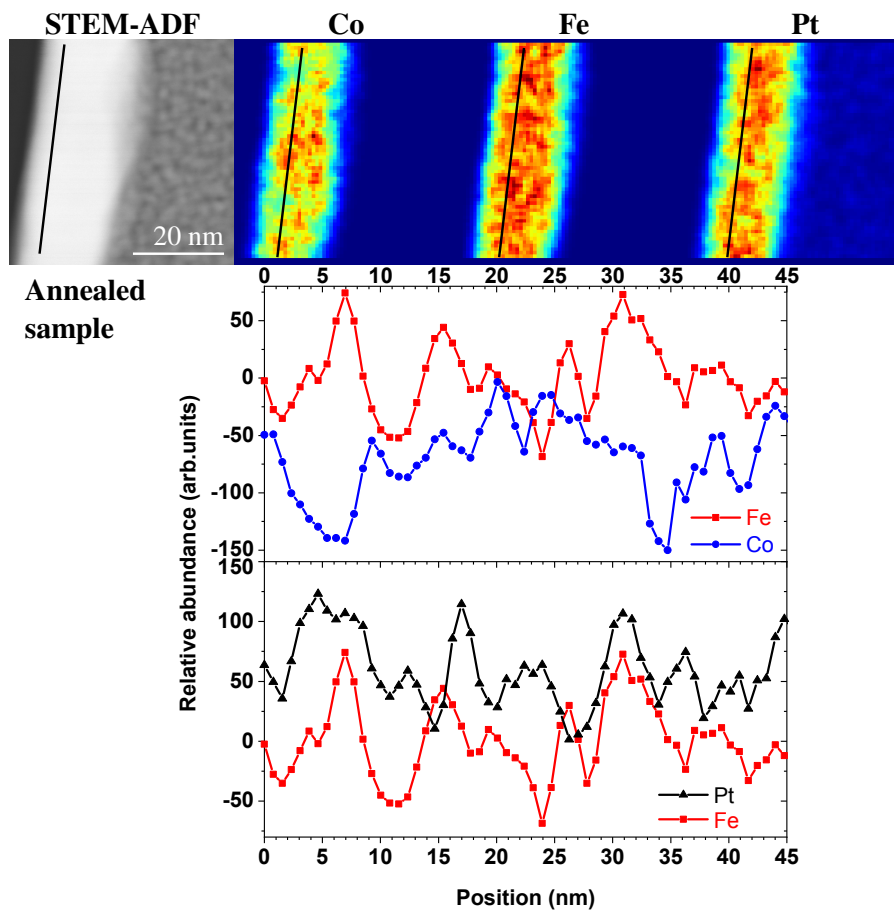


Figure 3.46 – Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe et Pt d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC recuit à 700°C pendant 20 min et profils de composition aux trois seuils le long de la ligne représentée par un trait.

Les analyses ETEM ont donc permis de vérifier la taille des agrégats en matrice, mais la lame recuite n'ayant pas une concentration en Co identique à la lame non recuite, il est difficile d'en déduire une tendance sur les inclusions de Co. On peut cependant voir qu'à environ 10% Co, des zones plus riches en Co subsistent encore.

D'autres lames minces ont été réalisées crues, puis déposées sur des membranes chauffantes (le procédé, délicat, est décrit par Straubinger *et al.* [157]) pour observation pendant recuit dans le microscope, permettant l'observation de la même zone à chaque étape de recuit.

3.10.5 Analyse en chauffage E-TEM

Deux lames minces ont été disposées sur des membranes chauffantes identiques à celles décrites en partie 3.4 (schéma en figure 3.12b). L'acquisition des cartographies EDX nécessite de couper le chauffage afin d'éviter les dérives de l'échantillon dues à l'agitation thermique. Cependant, les membranes n'étant pas équipées de dispositif de refroidissement, le retour à température ambiante est relativement lent. Les courbes présentées ici sont celles des températures appliquées, et non la température effective de l'échantillon.

3.10.5.1 Première lame recuite *in-situ*

Pour la première lame, les recuits ont été réalisés à des températures de plus en plus élevées, à un plateau constant de 2 min avant d'éteindre le chauffage et de lancer l'acquisition. La courbe de température appliquée est donnée en figure 3.47. Les acquisitions *Views* 6 et 7 ont été réalisées sur une zone différente des premières, et l'acquisition 7 a été faite pendant le recuit, après 5 min de recuit à 650°C.

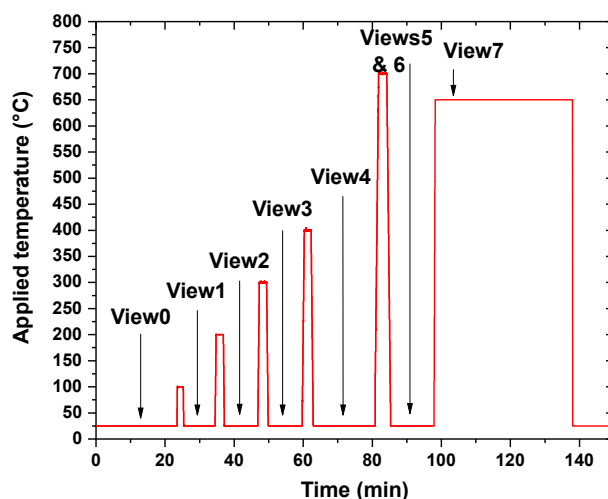


Figure 3.47 – Température appliquée en fonction du temps. Les recuits sont faits à température de plus en plus élevée (100, 200, 300, 400 et 700°C), pendant une durée de 2 min avant extinction du chauffage puis acquisition. Les deux dernières images (*Views* 6 et 7) ont été réalisées sur une zone différente, et pour le dernier recuit à 650°C, l'acquisition a été faite pendant le recuit après 5 min du début.

Les images STEM et semi-quantitatives (uniquement pour Co, Fe et Pt) sont présentées sur les figures 3.48 et 3.49 avec la composition le long d'une ligne de profil parallèle au plan de dépôt des couches.

Le plus gros changement intervient après 700°C (*view 5*) : aux températures inférieures, si des variations locales de composition interviennent, elles sont assez limitées et ne semblent pas provoquer de mélange des agrégats dans le FePt mais davantage un regroupement du Co. Après ce recuit à 700°C, l'EDX montre que les maxima du Co sont bien moins élevés. Le Pt semble au contraire plus concentré en certaines zones.

Les cartographies sur une zone différente (figure 3.49) montrent une forte diminution des signaux du Fe et du Co après 5 min de recuit à 650°C (*view 7*), alors que le Pt démouille de la protection déposée pour le FIB, laissant apparaître un liseré pauvre en Pt.

Les variations de composition le long de la ligne sont regroupées dans le tableau 3.15. Pour la zone observée aux *views* 0 à 5, la composition en Co possède un minimum nul jusqu'au recuit à 300°C (*view 3*). Au-delà, le minimum augmente et le maximum diminue, ce qui indique une homogénéisation en teneur en Co le long de cette ligne. En revanche, les teneurs en Fe et Pt sont environ constantes à chaque palier.

	Co			Fe			Pt		
	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean
View0	0	48	16	26	68	48	2	52	28
View1	0	34	14	28	69	46	18	58	36
View2	0	32	14	26	70	44	13	50	32
View3	0	36	15	23	68	45	15	57	33
View4	4	36	16	28	61	45	22	56	36
View5	2	24	10	26	62	45	26	62	42
View6	0	14	2	14	62	40	17	76	44
View7	0	42	7	0	47	10	52	100	77

Tableau 3.15 – Minimum, maximum et moyenne de la teneur (en %) en Co, Fe et Pt le long des lignes de profil représentées en pointillés rouges sur les figures 3.48 et 3.49. Les *views* 6 et 7 ont été réalisées sur une zone différente des autres.

3.10.5.2 Seconde lame recuite *in-situ*

Le suivi d'une même zone a été rendu difficile par les rampes de températures rapides (30°C/s). Pour la seconde lame, des rampes plus faibles (à 40°C/min) ont été effectuées (figure 3.50), les images étant toujours prises après extinction du chauffage.

Les images STEM obtenues (figure 3.51) montrent une structure assez différente des lames précédentes : la structure semble nettement plus fine. La couche est plus translucide et fait apparaître des bulles similaires à celles observées en TEM au CLYM (partie 3.4), ce qui indiquerait une épaisseur de la lame d'une quinzaine de nanomètres environ. Les

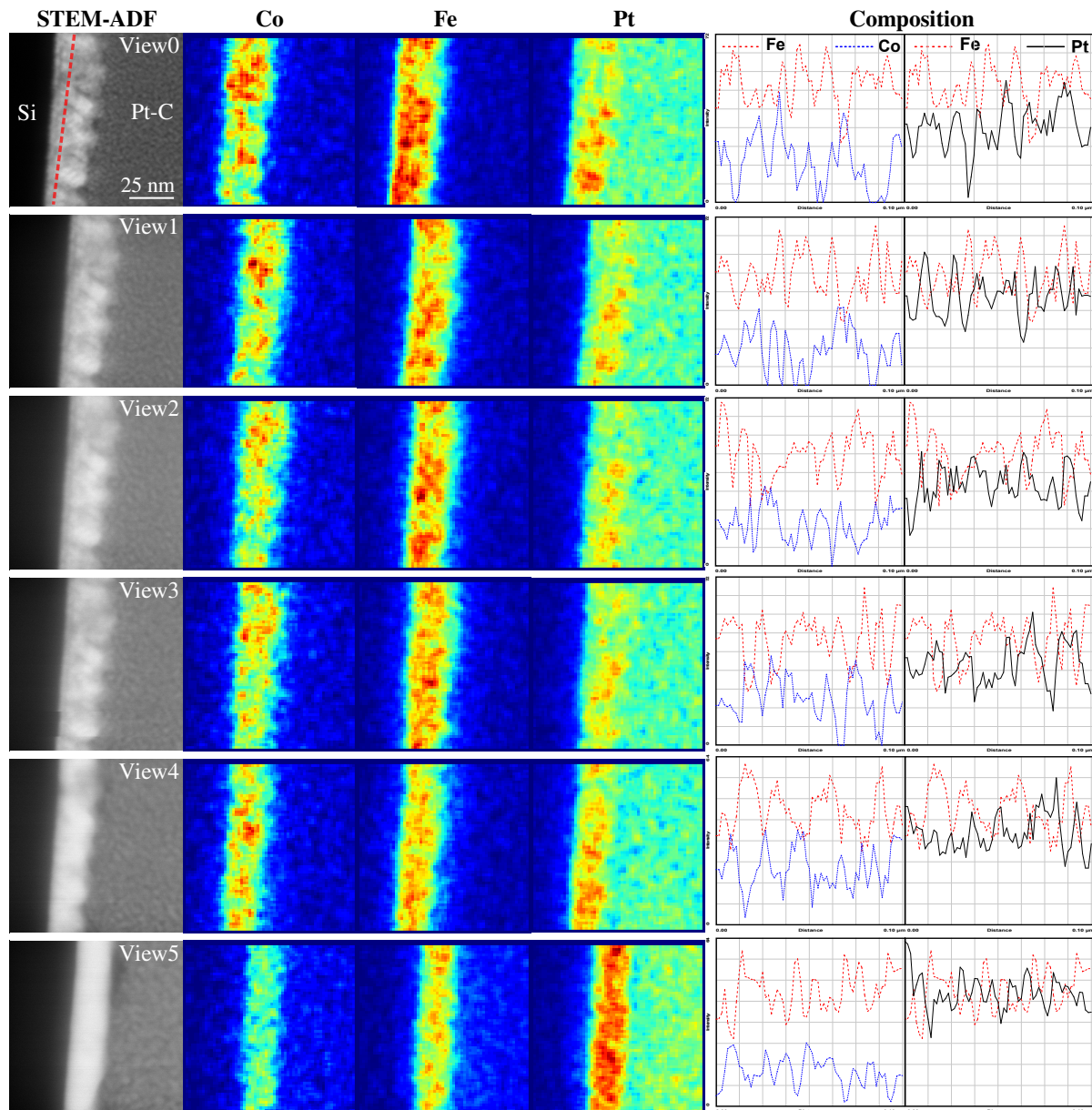


Figure 3.48 – Images STEM, cartographies EDX et composition le long de la ligne en pointillés pour la première lame recuite *in-situ*. L'échelle de couleur est la même à un seuil donné.

cartographies semi-quantitatives indiquent que la zone la plus claire n'est pas le NC en entier, mais uniquement une partie plus riche en Pt, près du substrat. L'échantillon non recuit indique déjà une certaine ségrégation entre le Co-Fe d'une part, et le Pt d'autre part.

Après les recuits successifs, les inclusions de Co semblent moins nombreuses et plus diffuses. D'après la ligne de profil et les concentrations extraites (tableau 3.16), le pourcentage maximum en Co diminue, ce qui va dans le sens d'une homogénéisation. Les inclusions restent cependant bien visibles, l'homogénéisation n'étant pas complète.

La minceur de la lame permet le suivi d'un seul et même agrégat au cours des recuits. Le

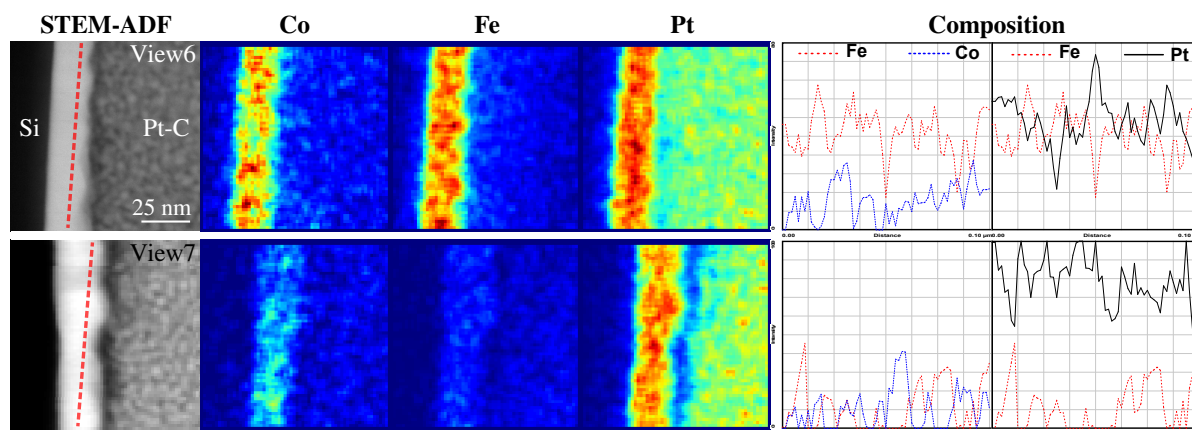


Figure 3.49 – Images STEM, cartographies EDX et composition le long de la ligne en pointillés pour la première lame recuite *in-situ*. L'échelle de couleur est la même à un seuil donné.

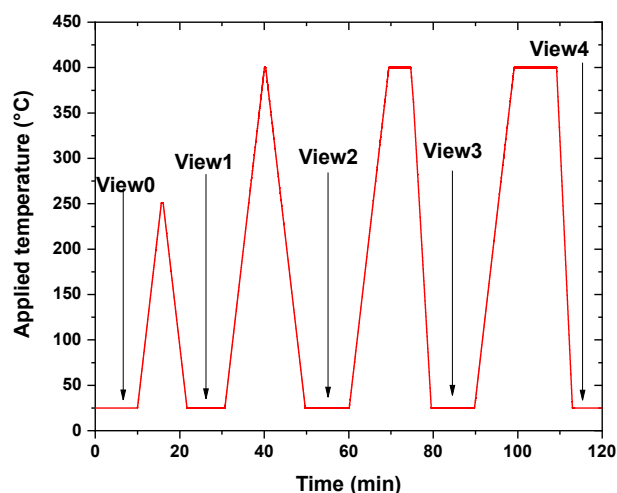


Figure 3.50 – Température appliquée en fonction du temps. Les recuits sont faits à 250 et 400°C, pendant une durée de plus en plus longue (1 s, 1 s, 5 min et 10 min), avec des rampes à 40°C/min en montée.

	Co			Fe			Pt		
	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean
View0	1	38	12	4	60	28	22	80	52
View1	0	35	15	5	64	34	8	80	41
View2	0	24	11	4	65	35	21	84	45
View3	0	30	10	6	59	23	31	80	53
View4	0	27	8	7	58	25	25	85	52

Tableau 3.16 – Minimum, maximum et moyenne de la teneur (en %) en Co, Fe et Pt le long des lignes de profil représentées en pointillés rouges sur la figure 3.51.

tracé de ligne de profils traversant un agrégat (figure 3.52). Les concentrations ont été toutes normalisées à 1 et la ligne a été centrée sur l'agrégat. Sur le profil du Co, l'agrégat non recuit (View0) a une largeur à mi-hauteur d'environ 7,0 nm. Après le premier recuit, l'agrégat se contracte à 4,5 nm. La largeur ne varie quasiment plus jusqu'au dernier recuit

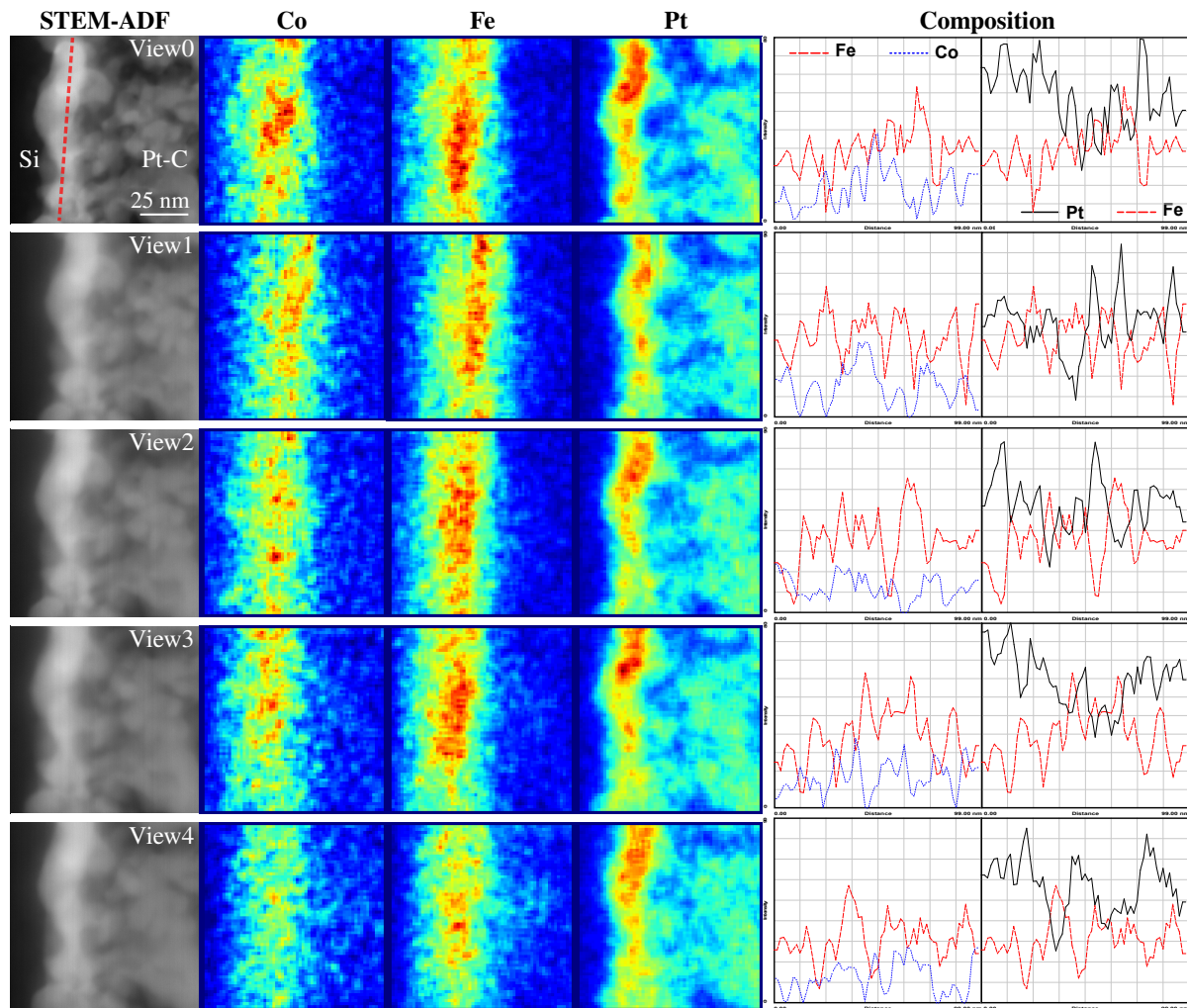


Figure 3.51 – Images STEM, cartographies EDX et composition le long de la ligne pointillés pour la seconde lame recuite *in-situ*. L'échelle de couleur est la même à un seuil donné.

où la largeur augmente à nouveau à 8,2 nm. Le profil du Fe et du Pt autour de l'agrégat n'évolue que peu au cours des recuits. Cependant, on peut remarquer une nette baisse du taux du Pt tandis que le Fe ne semble pas impacté.

Prenant comme limite entre les phases L_{10} et X_3Pt à 65% (figure 3.26), il est possible de tracer une évolution approximative de la taille de l'inclusion douce (figure 3.53). Si les pourcentages sont très approximatifs à cause du signal de la matrice environnante, il reste clair qu'il subsiste un cœur très riche en Co.

Les analyses ETEM supportent donc l'hypothèse que la diffusion du Co dans la matrice n'est pas complète et mène à une structure cœur(solution solide de Co)-coquille($(FeCo)_3Pt$)-matrice($FePt-L_{10}$). Cette analyse est cependant à nuancer : le recuit effectué est très différent de celui fait classiquement.

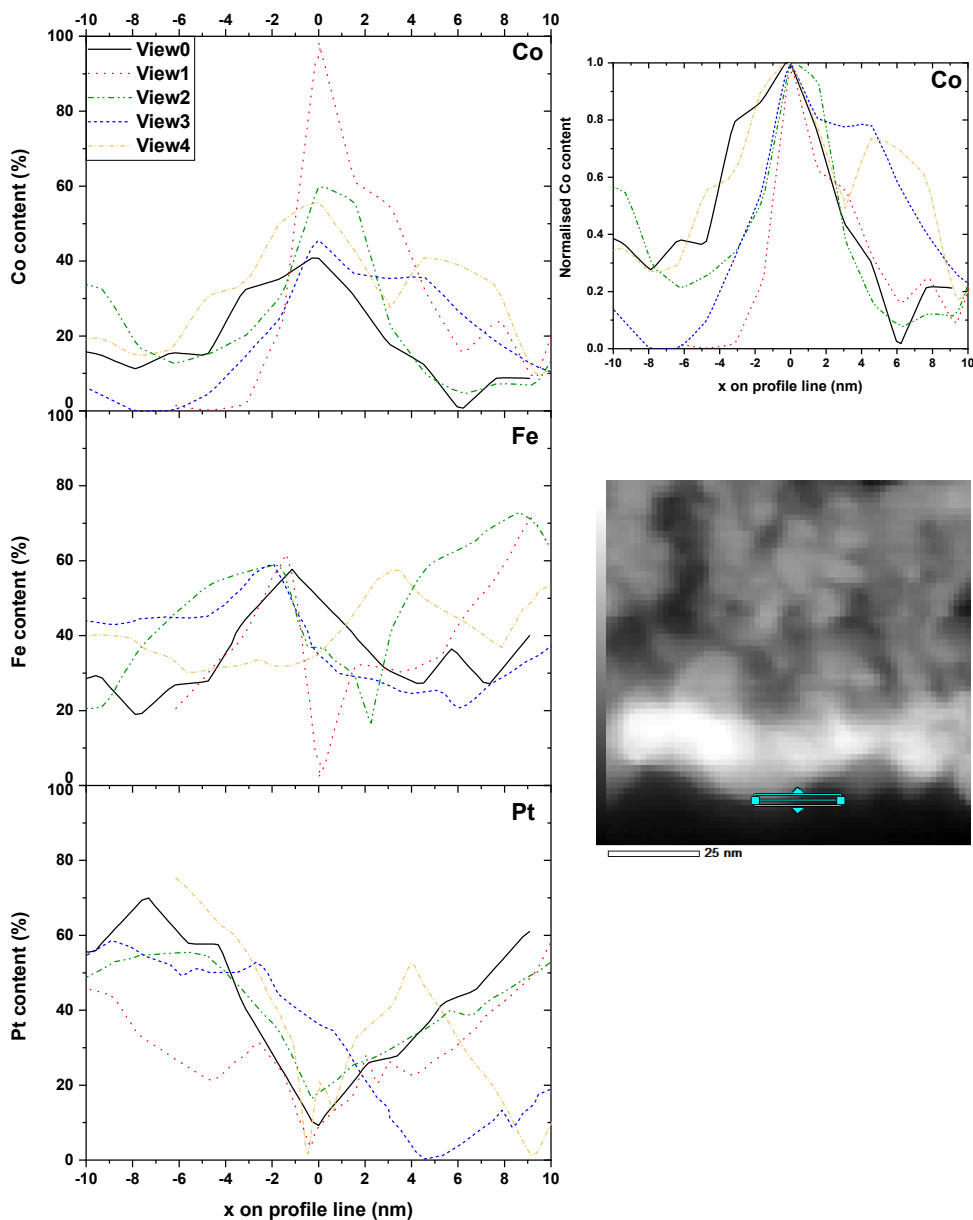


Figure 3.52 – Profils de composition sur la ligne en bleu sur l’image STEM après les recuits successifs. Le profil de Co est également présenté en courbes normalisées à 1 (à droite) pour voir l’évolution de la largeur à mi-hauteur.

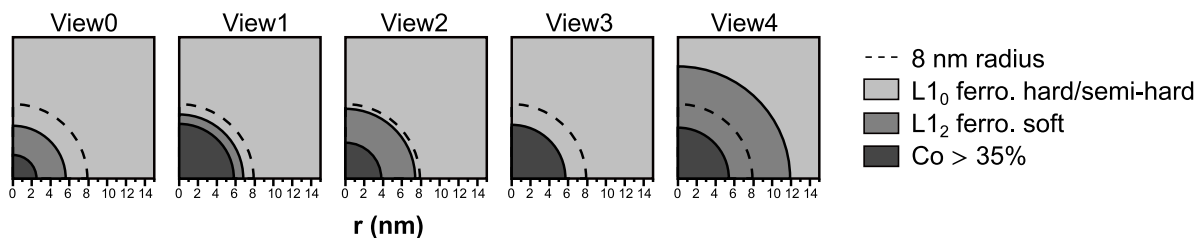


Figure 3.53 – Vue schématique de la distribution des phases autour de la position initiale du centre d’un agrégat de Co, en fonction du recuit et issue de l’analyse EDX montrant les phases L₁₀ (Co+Fe<65%), X₃Pt (Co+Fe>65%) et la zone où le taux de Co est supérieur à 35%.

3.10.5.3 Comparaison à une modélisation simple de diffusion

La diffusion dans un milieu isotrope de coefficient de diffusion D se fait selon la première loi de Fick (équation 3.1(1)) où \vec{j} est le flux de l'espèce diffusée de concentration c . La conservation de la matière mène à la seconde loi de Fick (équation 3.1(2)), établissant les variations temporelles de la concentration [23].

Lois de Fick

$$(1) \quad \vec{j} = -D \operatorname{grad} c \qquad (2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c) \qquad (3.1)$$

Dans le cas de la diffusion entre deux métaux (ou alliages) de concentrations respectives c_1 et c_2 en contact par une interface plane, si les variations de D sont suffisamment faibles entre c_1 et c_2 , il est possible de calculer l'évolution de la concentration c en fonction du temps à la position x (en une dimension) :

$$\frac{c - c_2}{c_1 - c_2} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \qquad (3.2)$$

Le coefficient de diffusion D pouvant s'écrire :

$$D = A \exp(-E_a/RT) \qquad (3.3)$$

Les paramètres A et D ont été reportés précédemment pour les matériaux qui nous intéressent (tableau 3.9). Les données thermodynamiques et l'analyse ETEM ont montré que la diffusion se faisait préférentiellement du Co vers la matrice plutôt que l'inverse. En considérant la diffusion en 1D, la courbe d'évolution du taux de Co en fonction du temps de recuit est présentée en figure 3.54. Les paramètres pour la moyenne des paramètres du Fe et du Pt ont été utilisés pour la diffusion dans le FePt.

En appliquant ces profils à l'interface des agrégats en prenant la limite entre L1₀ et X₃Pt à 35% Pt, le profil d'agrégat obtenu en fonction du recuit est présenté en figure 3.55.

3.11 Conclusion

Les analyses structurales ont permis de montrer que si les recuits permettent bien l'obtention de la phase ferromagnétique dure L1₀, ils entraînent également une interdiffusion agrégats-matrice. Celle-ci fait préférentiellement migrer les atomes de Co vers la matrice (plutôt que l'inverse), et les atomes de Pt sont bien moins mobiles que ceux de Fe ou de Co. Cette interdiffusion conduit à une structure de type cœur-coquille en matrice (Co-*fcc*@X₃Pt@FePt-L1₀), avec un cœur suffisamment grand pour être visible en diffraction électronique, mais la majorité du Co est cependant en phase X₃Pt d'après l'étude en

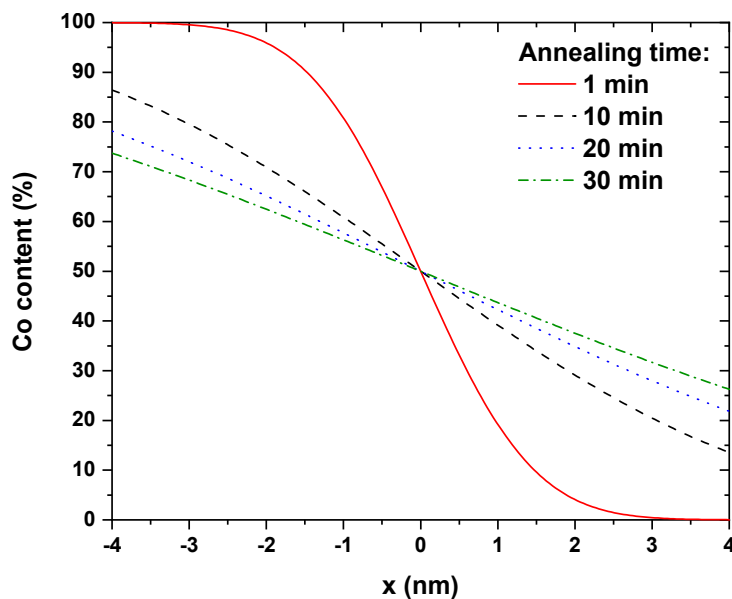


Figure 3.54 – Profil de diffusion unidimensionnel du Co dans du FePt pour différents temps de recuit.

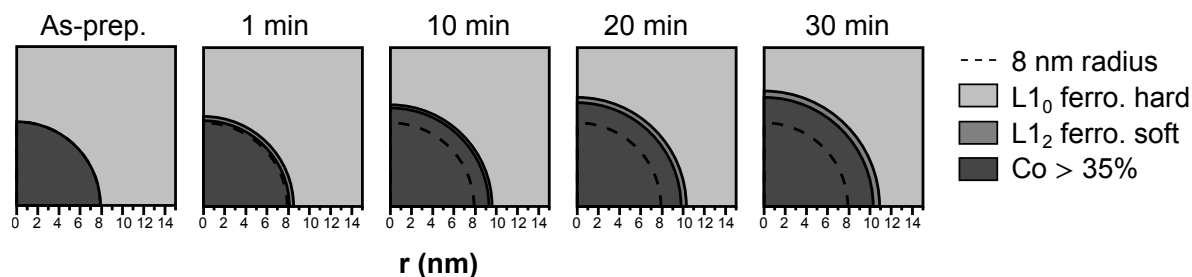


Figure 3.55 – Évolution du profil de concentration de l'agrégat issu de la loi de Fick montrant les phases $L1_0$ ($Co+Fe < 65\%$), X_3Pt ($Co+Fe > 65\%$) et la zone où le taux de Co est supérieur à 35%.

EXAFS. Les NC à forte teneur en agrégats ne semblent pas sujets à la coalescence (au moins jusqu'à une teneur de 30% Co), comme pouvait le laisser supposer l'échantillon Pt/Co (agrégats)/Pt.

Dans les NF, au contraire, les couches de Co diffusent totalement pour former préférentiellement la phase X_3Pt avec le Fe et le Pt (puisque l'échantillon 30% Co est totalement sous cette phase), ne formant qu'une phase $L1_0$ (FePt ou CoPt) si le Pt est en quantité suffisante (cas du NF 10% Co).

Un étalonnage du taux de dépôt d'agrégats nous a permis de tirer parti de la non homogénéité du dépôt, permettant de sonder différentes concentrations en agrégats par simple balayage, selon une approche semi-combinatoire.

4 Propriétés Magnétiques

4.1	Magnétisme global : analyses SQUID	114
4.1.1	Influence de la température de recuit	114
4.1.2	Influence de la concentration et de la nature de l'inclusion de Co	116
4.1.3	Mesures dans le plan et hors plan	117
4.1.4	Analyses Kerr en balayage	120
4.2	Magnétisme spécifique : analyses XMCD	121
4.2.1	Mesures aux seuils K du Fe et du Co	121
4.2.2	Mesures aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Co	123
4.2.3	Analyse en balayage d'un NC 30% Co	123
4.2.4	Mesures à différents angles du NC 30% Co	128
4.2.5	Comportement à basse température	129
4.2.5.1	Longueur d'échange	130
4.2.5.2	Taille des parois de domaines de la phase dure	131
4.2.6	Influence de la température de recuit	133
4.2.7	Échantillon oxydé Co_{1200V} @FePt	133
4.3	Analyse du couplage par FORC	134
4.4	Conclusion	139

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques des échantillons nanocomposites de Co@FePt et nanofilms de CoFePt. Ces propriétés peuvent être sondées de manière globale par des mesures SQUID, ou par des techniques chimiquement spécifiques telles que les techniques d'absorption de rayons X en synchrotron (XMCD) qui permettent de sonder indépendamment la phase ferromagnétique dure (constituée de Fe et Pt) de la phase douce (constituée majoritairement de Co).

4.1 Magnétisme global : analyses SQUID

Des courbes d'aimantation ont été systématiquement mesurées, dans le plan et hors du plan, notamment pour évaluer l'anisotropie magnétique des échantillons. La contribution diamagnétique du substrat de Si (dont l'épaisseur est $2 \cdot 10^4$ fois plus grande que l'épaisseur du film) est non négligeable et doit être prise en compte. En particulier pour des matériaux durs ou semi-durs comme nos échantillons, l'approche à saturation comporte plusieurs contributions : l'effet du champ démagnétisant (pour des champs inférieurs à l'aimantation, typiquement jusqu'à 2 T), l'effet du champ d'anisotropie magnéto-cristalline (pour le FePt-L1₀, $H_a \approx 12$ T) et la pente diamagnétique du substrat.

La susceptibilité magnétique massique mesurée du substrat utilisé est de $-1,85 \cdot 10^{-9} \text{ A.m}^2.\text{T}^{-1}.\text{g}^{-1}$ (les susceptibilités magnétiques par masse volumique du Si et du SiO₂ sont respectivement de $-1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ et $-7,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ [1]). La masse des échantillons passés au SQUID (d'une taille d'environ $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ pour un substrat de $350 \mu\text{m}$ d'épaisseur) est de l'ordre de 15 mg. Soumis à un champ externe $\mu_0 H = 1 \text{ T}$, le substrat aura une contribution d'environ $-3 \cdot 10^{-8} \text{ A.m}^2$, à comparer à l'aimantation à saturation du film d'intérêt, de l'ordre de 10^{-7} A.m^2 .

L'approche la plus rigoureuse serait de mesurer chaque substrat avant dépôt dans les deux directions (parallèle au plan et perpendiculaire au plan) pour tenir compte de l'effet de forme de l'échantillon dans le SQUID et des impuretés du substrat. Cependant, cela pose plusieurs problèmes : (i) un temps d'utilisation du SQUID trop élevé et (ii) une découpe du substrat en carrés de 5 mm de côté environ avant dépôt, ce qui réduirait la surface de dépôt d'agrégat (du fait de l'ombrage que créerait la fixation du substrat au support échantillon). Une autre option est de mesurer un bout de *wafer* qui servira à plusieurs dépôts (en supposant une homogénéité des impuretés dans le *wafer*), le peser et en déterminer la pente à retirer par unité de masse. Il suffit ensuite de peser les échantillons pour corriger. Le problème de cette méthode reste qu'elle ne permet pas de s'affranchir de l'effet de forme de l'échantillon dans le SQUID (taille latérale par rapport à l'écart entre les bobines de détection). Toutefois, pour un échantillon dont la taille reste inférieure à $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$, cet effet de forme est souvent négligé. C'est l'option retenue pour ces travaux de thèse.

Dans notre cas, la pente négative finale est tout de même soustraite (figure 4.1). **Des analyses XMCD ultérieures (réalisées avec le champ appliqué dans le plan de l'échantillon) montrent que les échantillons saturent au-delà de 2 T (figure 4.9).**

4.1.1 Influence de la température de recuit

Les films sont déposés sur un substrat à température ambiante, et sont nanocristallins, chimiquement désordonnés. Afin de former la phase L1₀, des échantillons de FePt ont

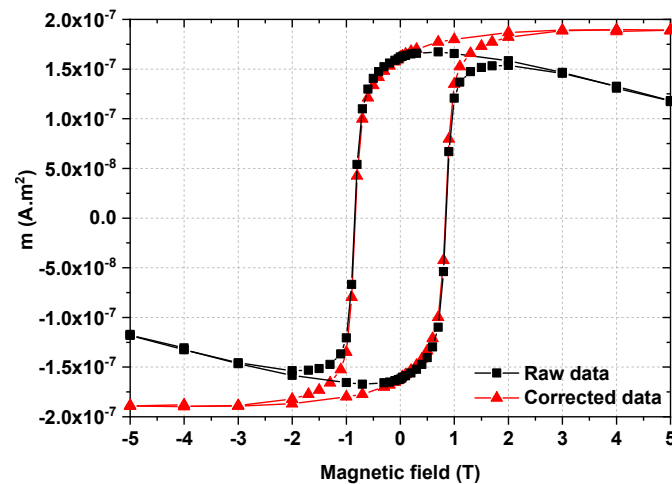


Figure 4.1 – Correction de la composante diamagnétique du substrat.

été recuits à différentes températures (tous pour une durée de 20 min), puis mesurés au SQUID. Leur champ coercitif a été reporté en figure 4.2 (analyses dans le plan).

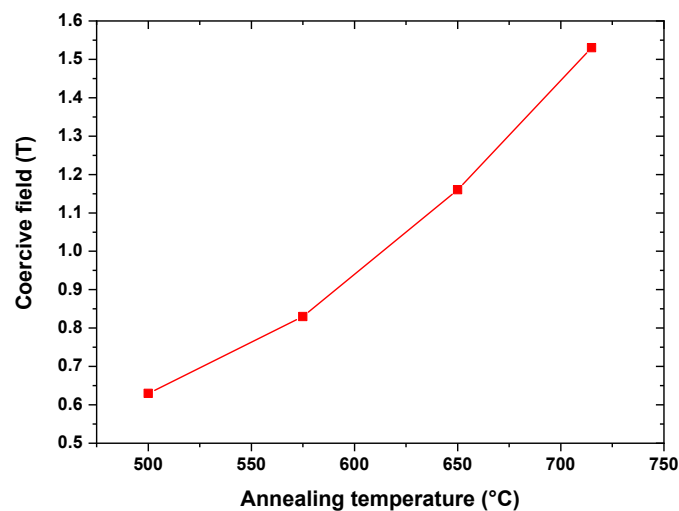


Figure 4.2 – Champ coercitif des échantillons de FePt en fonction de la température de recuit, pour une durée de 20 min (analyses dans le plan).

Le champ coercitif augmente avec la température de recuit, en accord avec les analyses DRX qui indiquaient davantage de phase $L1_0$ aux températures de recuits les plus élevées (chapitre 3.2). Pour des températures de recuit inférieures à 600°C , la phase $L1_0$ semble présente mais le champ coercitif reste inférieur à 1 T. L'augmentation de la coercivité avec la température est plus grande au-delà de 650°C . Ces résultats sont en accord avec ceux de Zeng *et al.* [37] qui obtiennent une coercivité de 0,7 T pour un recuit à 550°C pendant 5 s.

4.1.2 Influence de la concentration et de la nature de l'inclusion de Co

La figure 4.3 présente les courbes d'hystérésis dans le plan et à température ambiante pour des échantillons NC et NF à 30% Co ainsi que pour un échantillon de FePt. Tous les échantillons ont été recuits à 700°C pendant 20 min.

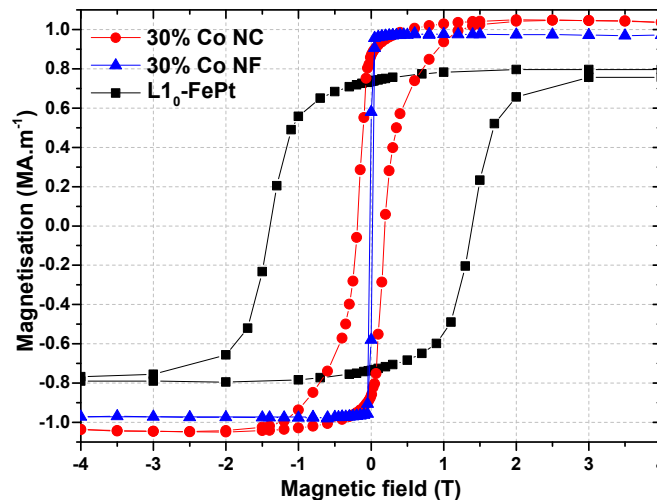


Figure 4.3 – Courbes MH dans le plan et à température ambiante d'échantillons 30% Co NC et NF et d'un échantillon de FePt- $L1_0$, tous recuits à 700°C pendant 20 min.

On remarque que les échantillons comportant du Co ont une aimantation supérieure au FePt- $L1_0$ seul. Les aimantations à saturation du Co et du FePt- $L1_0$ sont respectivement $\mu_0 M_s = 1,81$ T et 1,43 T [13]. On mesure une augmentation d'aimantation de 8% pour les films contenant 30%Co par rapport au film de FePt- $L1_0$ pur, en accord avec une combinaison linéaire des aimantations de Co pur et FePt pur. On remarque également que la courbe d'aimantation du NC présente une forme en taille de guêpe (la largeur du cycle d'hystérésis passe par un minimum à $M = 0$), ce qui est attribuable à la non-homogénéité de la répartition des inclusions de Co.

L'échantillon de FePt présente le plus grand champ coercitif, à 1,5 T. La coercivité du NC est cependant non négligeable (0,2 T) tandis qu'elle est inférieure à 10 mT pour le NF. Ceci est un argument en faveur d'une plus grande interdiffusion dans les NF que dans les NC : le Co et le Fe dans le NF se comportant de manière identique vis-à-vis du Pt dans le diagramme des phases (voir chapitre 3.5), la phase stable n'est pas la $L1_0$ mais une structure de type $(Co+Fe)_3Pt$ cubique à faible anisotropie magnéto-cristalline et donc magnétiquement douce. La rémanence (dans le plan) est relativement haute (plus de 80%), et indique que la texturation c hors plan observée en DRX n'est que partielle.

Malgré la plus forte aimantation du NC, avec 119 kJ.m^{-3} , le produit énergétique¹⁹ du FePt-L1₀ reste supérieur à celui du NC, avec 63 kJ.m^{-3} (tableau 4.1). Le NF a un produit énergétique inférieur à 1 kJ.m^{-3} . Le $(\text{BH})_{\text{max}}$ du NC est cependant comparable à celui d'aimants Nd₂Fe₁₄B lorsqu'ils sont multi-domaines avec des axes de facile aimantation distribués aléatoirement [11].

	$\mu_0 H_c$ (T)	M_s (MA.m ⁻¹)	$(\text{BH})_{\text{max}}$ (kJ.m ⁻³)
30% Co NC	0.18	1.0	63
30% Co NF	0.01	1.0	<1
L1 ₀ -FePt	1.4	0.8	119
Nd ₂ Fe ₁₄ B	~ 0.8	1.3	63

Tableau 4.1 – Champ coercitif et produit énergétique pour un NC, un NF, et un échantillon L1₀-FePt, ainsi que pour un aimant de Nd₂Fe₁₄B à plusieurs domaines dont les axes faciles sont distribués aléatoirement, de Coey [11].

La figure 4.4 présente le champ coercitif des NC et NF en fonction de la teneur en Co. La coercivité du NC est systématiquement plus élevée que celle du NF. Dans le cas d'un aimant parfait avec une microstructure idéale (densité de 100% et anisotropie globale uniaxiale), l'aimantation à rémanence M_r est égale à l'aimantation à saturation M_s , et le retournement de toute l'aimantation se fait à une valeur de champ unique H_c . Il existe donc une limite intrinsèque du produit énergétique : $(\text{BH})_{\text{max}} \leq (\text{BH})_{\text{MAX}} = \mu_0 M_s^2 / 4$. Pour maximiser le produit énergétique, il faut que le champ coercitif H_c soit plus grand que $M_s / 2$ [158, 2]. La courbe $\mu_0 M_s / 2$ a donc été ajoutée aux courbes $\mu_0 H_c$ sur la figure 4.4. Les points qui vérifient ce critère sont ceux dont la teneur en Co est inférieure à 9,5%, le plus intéressant se trouvant à cette limite, pour maximiser l'aimantation à saturation.

4.1.3 Mesures dans le plan et hors plan

Une étude de l'anisotropie des films a été réalisée en mesurant les courbes d'aimantation dans le plan et hors du plan de l'échantillon. La figure 4.5 présente les courbes d'aimantation à température ambiante de NF et NC dans et hors plan. Quelle que soit la composition, l'aimantation est plutôt dans le plan.

Un cycle plus carré traduit une préférence du moment à rester dans la direction sondée. Elle n'est cependant pas nécessairement la traduction d'un axe de facile aimantation lié à la structure : en effet, outre l'anisotropie magnéto-cristalline, l'anisotropie de forme est importante, et ce particulièrement pour les formes hautement dissymétriques telles que les films. Pour des films très fins (moins de 2 nm d'épaisseur environ), l'anisotropie

¹⁹ Le produit énergétique reporté ici est celui mesuré sur les courbes d'aimantation et est purement indicatif : dans les films minces uniformément aimantés, le produit énergétique réel est en réalité nul [2]. Il est quand même reporté dans la littérature pour des films minces pour permettre la comparaison des propriétés magnétiques.

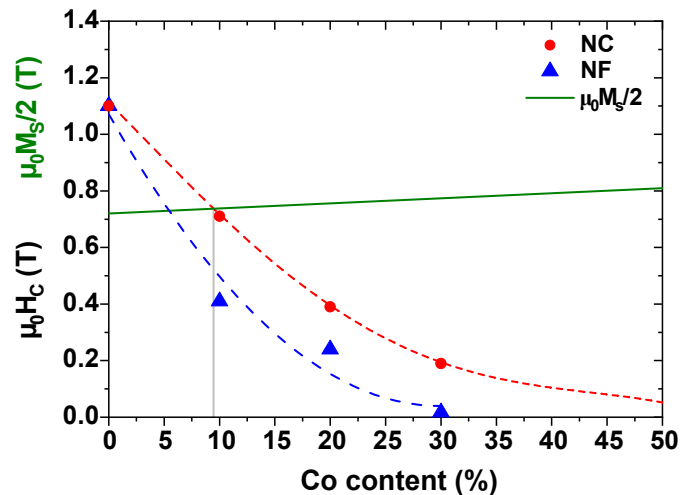


Figure 4.4 – Champ coercitif en fonction de la teneur en Co pour les NC et les NF, et courbe $\mu_0 M_s/2$ (mesures dans le plan). Les courbes en pointillés sont des guides visuels.

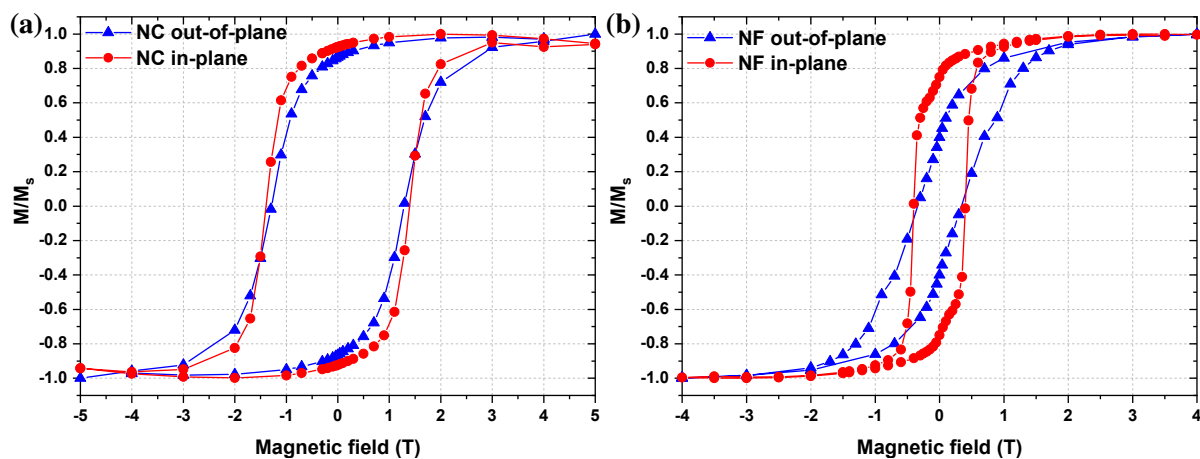


Figure 4.5 – Courbes hystérésis SQUID normalisées à température ambiante hors plan et dans le plan d'échantillons (a) NC et (b) NF à 10% en Co. On peut remarquer une convexité près de la rémanence sur la courbe du NF, qui témoigne de la présence d'au moins deux phases magnétiques.

magnéto-cristalline²⁰ domine et le moment se trouve préférentiellement hors-plan. Pour des films plus épais comme dans notre cas (films de plus de 15 nm), l'anisotropie de forme domine, et le moment se trouve préférentiellement dans le plan [106].

Il est difficile de corriger l'effet de la forme pour observer uniquement l'effet de l'anisotropie magnéto-cristalline sur des courbes SQUID. Une telle correction nécessite de retirer au champ mesuré H la contribution du champ démagnétisant $\vec{H}_d = -[\mathcal{D}] \cdot \vec{M}$ (voir chapitre 1), et donc d'obtenir au moins certaines valeurs du tenseur démagnétisant $[\mathcal{D}]$.

Pour des films minces homogènes, négligeant les effets de bord du film, les facteurs démagnétisants dans et hors-plan sont respectivement $\mathcal{D}^{\parallel} = 0$ et $\mathcal{D}^{\perp} = 1$ [1] (figure 1.1). On aurait alors tendance à tracer les MH non pas en fonction de H , mais de $H - M$

²⁰ Une anisotropie d'interface peut également être présente.

(puisque $\mathcal{D}^\perp = 1$). Cette correction, approximativement correcte dans le cas des NF, peut engendrer une distorsion de l'hystérésis pour des NC : en effet, le couplage d'échange des inclusions douces avec la matrice dure engendre une modification du facteur démagnétisant, qui dépend entre autre de la taille de ces inclusions [159, 38]. Une méthode simple consiste à utiliser un facteur démagnétisant effectif \mathcal{D}^\perp tel que $\frac{dM}{dH}\Big|_{H=H_c} = \infty$, dans l'approximation du retournement d'un grand nombre de moments au champ coercitif (ceci mène généralement à un facteur proche de 0,5). Cependant, on peut remarquer que pour une large distribution du champ coercitif, $dM/dH > 0$ à $H = H_c$, quel que soit le coefficient démagnétisant [160, 159, 38].

Dans notre cas, la courbe MH dans le plan elle-même ne présente pas $\frac{dM}{dH}\Big|_{H=H_c} = \infty$. C'est pourquoi la correction du champ démagnétisant la plus « acceptable » est celle pour laquelle à $H = H_c$, $\frac{dM}{dH}\Big|_{\parallel} = \frac{dM}{dH}\Big|_{\perp}$, avec $\mathcal{D}^\perp + 2\mathcal{D}^\parallel = 1$ (le tenseur démagnétisant vérifiant $\text{Tr}[\mathcal{D}] = 1$).

La figure 4.6 présente les courbes d'aimantation à température ambiante de NF et NC dans le plan et hors plan de l'échantillon avec correction du champ démagnétisant avec pour le NF $\mathcal{D}^\perp = 0,85$ (valeur attendue de 1 pour les films) et $\mathcal{D}^\parallel = 0,075$, et pour le NC $\mathcal{D}^\parallel = 0,55$ et $\mathcal{D}^\perp = 0,225$.

Aucun effet de texturation de l'axe c n'est visible : les courbes étant superposables. En particulier, le taux de moments retournés à rémanence est strictement identique dans l'analyse dans et hors plan pour les NC comme pour les NF. Donc la légère texture cristalline observée en DRX ne se manifeste pas de manière significative dans l'anisotropie magnétique des films.

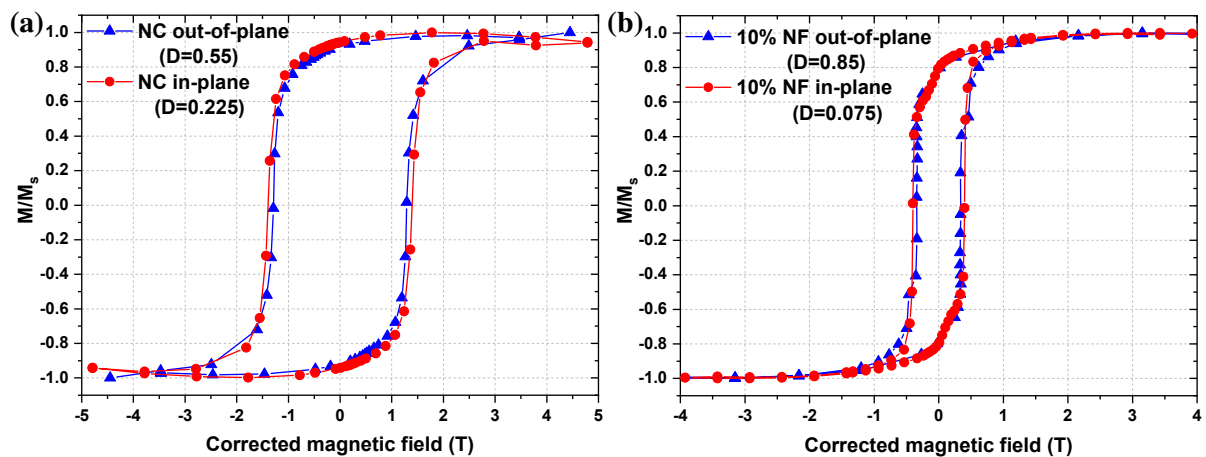


Figure 4.6 – Courbes hystérésis SQUID normalisées à température ambiante hors plan et dans le plan d'échantillons (a) NC et (b) NF corrigé d'un facteur démagnétisant effectif précisé entre parenthèses.

4.1.4 Analyses Kerr en balayage

Des mesures MOKE en balayage ont été réalisées avec l'aide de André Dias grâce à un dispositif développé à l'Institut Néel (voir 2.5). Des courbes d'aimantation ont été mesurées tous les $500 \mu\text{m}$ dans les deux directions de la surface d'échantillons de FePt et d'un NC 30% Co. Chaque courbe obtenue permet d'extraire le champ coercitif local, représenté en figure 4.7.

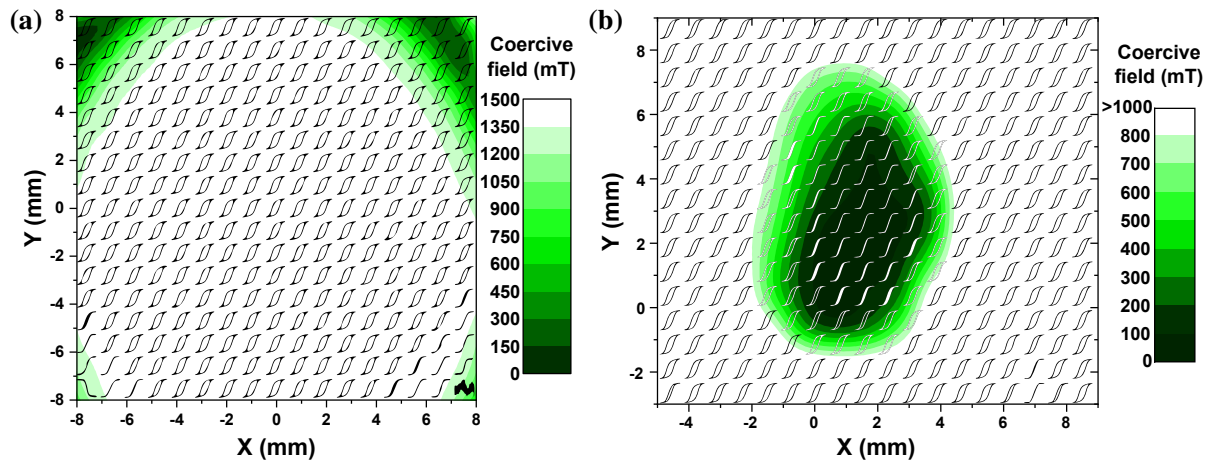


Figure 4.7 – Cartographies de coercivité S-MOKE avec superposition des cycles mesurés pour (a) un échantillon de FePt (b) un NC 30% Co.

La cartographie du FePt (figure 4.7a) révèle une large plage où le champ coercitif est homogène. Au-delà de 6 mm en X et Y , les inhomogénéités des couches de Fe et de Pt apparaissent, engendrant une chute de coercivité. On peut raisonnablement en conclure que sur toute la zone où $H_c = 1,5 \text{ T}$, la matrice est bien FePt- $L1_0$. Sur l'échantillon NC (figure 4.7b), l'influence des agrégats de Co est clairement visible puisque la zone de variation de H_c reproduit bien l'empreinte du dépôt d'agrégats obtenu en AFM (figure 3.29, section 3.8.1). Au centre de la tache, le champ coercitif est proche de 0 T, et atteint un maximum d'environ 1,3 T hors de la tache, légèrement inférieur à l'échantillon de FePt. Cette différence peut provenir (i) d'une très faible quantité d'agrégats de Co résiduelle en dehors de la tache principale, (ii) des fluctuations de concentration des couches minces de Fe et Pt obtenues par canon à électrons ou encore (iii) d'un recuit sensiblement différent de l'échantillon de FePt.

La cartographie AFM ayant servi à l'étalonnage a été réalisée pour une densité d'agrégat d'environ $1000 \text{ agrégats}/\mu\text{m}^2$ au maximum en une seule couche afin de permettre de compter les agrégats. L'échantillon mesuré en S-MOKE comportant six fois $15\,000 \text{ agrégats}/\mu\text{m}^2$, la courbe de la concentration en fonction de la position obtenue par AFM a dû être multipliée par un facteur 90 environ. Ceci permet de tracer la courbe de coercivité en fonction de la teneur en agrégats (figure 4.8).

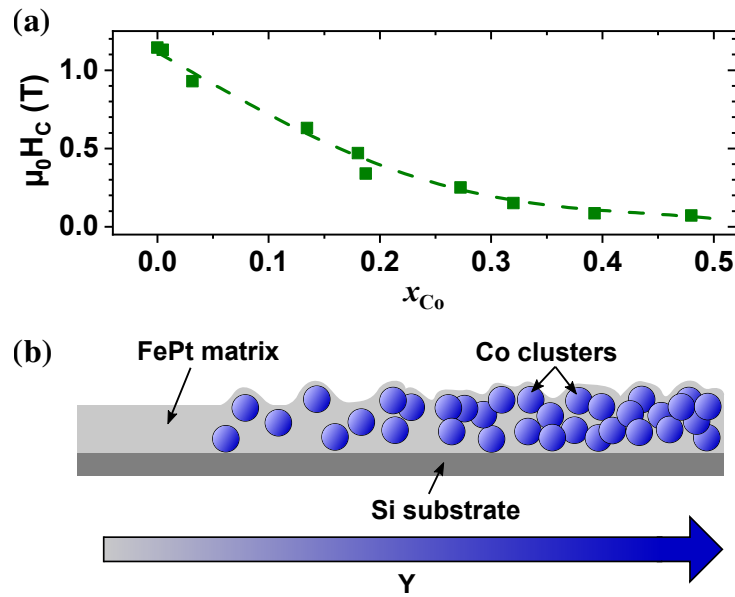


Figure 4.8 – (a) Influence de la teneur en Co sur le champ coercitif, déduit des mesures AFM et S-MOKE (la courbe en pointillés est un guide visuel). (b) Profil schématique de la concentration en agrégat de Co dans un NC.

4.2 Magnétisme spécifique : analyses XMCD

Plusieurs séries d'analyses XMCD ont été réalisées à l'ESRF (seuils K du Fe et du Co, avec l'aide de Fabrice Wilhelm) et à SOLEIL (seuils $L_{2,3}$, avec Philippe Ohresser et Edwige Otero). Les mesures aux seuils K ne permettent pas le calcul du moment magnétique par la règle de somme (qui n'est valide qu'aux seuils $L_{2,3}$), mais permettent une comparaison avec des références et l'obtention de cycles MH .

4.2.1 Mesures aux seuils K du Fe et du Co

La figure 4.9 présente les cycles d'aimantation sur des échantillons NC de 5 et 20% Co aux seuils K du Fe et du Co. Les deux éléments sondés présentent toujours le même comportement et les moments se retournent aux mêmes valeurs de champ appliqué, pour les deux concentrations en Co, ce qui indique un bon couplage entre les phases dure et douce. Sur le NC 20% Co, la différence entre les courbes aux seuils du Fe et du Co entre 0,5 et 1 T peut être attribuée à une densité plus faible d'agrégats de Co sur le bord de l'échantillon, sondé en incidence rasante (angle de 15° entre la direction de propagation des rayons X et le plan de l'échantillon).

Les spectres XMCD à champ constant (4 T) sont présentés sur les figures 4.10 et 4.11 aux seuils K du Fe et du Co.

Au seuil du Fe, les signaux du NF et du NC sont tous deux très proches de celui du FePt-L1₀. Nataf *et al.* [161] ont réalisé des mesures XMCD sur Fe₇₂Pt₂₈ (de même structure que Fe₃Pt) qui montrent qu'à pression quasi-ambiante, le pic positif à 7115 eV est plus

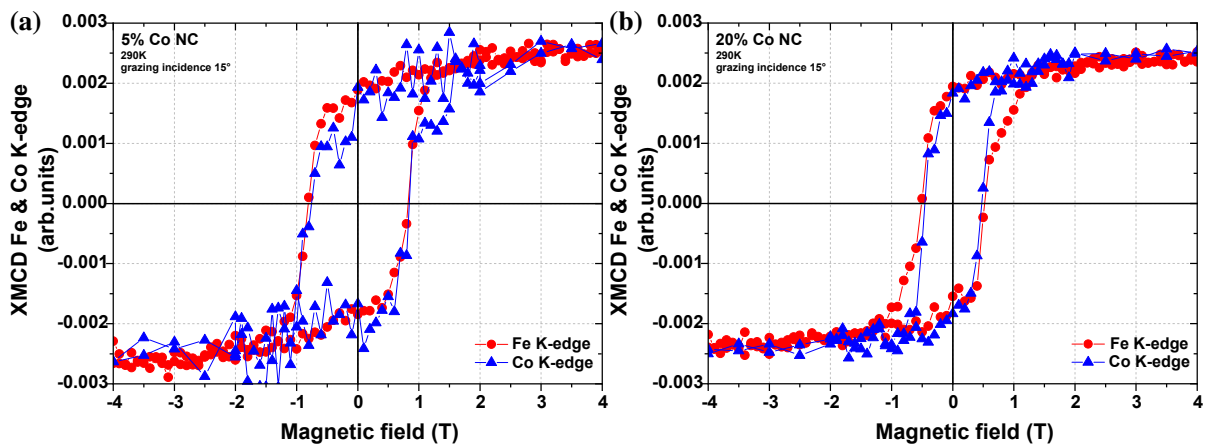


Figure 4.9 – Courbes MH XMCD mesurées aux seuils K du Co et du Fe pour des NC (a) 5% Co et (b) 20% Co. Les fortes fluctuations au seuil du Co de la courbe (a) sont dues à la faible teneur en Co. L'écart entre 0,5 et 1 T des courbes aux deux seuils de la figure (b) est probablement dû à l'incidence rasante, qui sonde des parties sans Co de l'échantillon.

faible que celui à 7128 eV, soit le contraire de ce qui est observable dans la phase $L1_0$. On remarque que sur nos échantillons, le NF est l'échantillon dont le pic à 7128 eV est le plus faible, ce qu'on pourrait qualitativement interpréter comme une structure plus proche du Fe_3Pt . Néanmoins, la composition globale du NF 20% Co (Co + Fe = 60%) est encore relativement loin de la limite de solubilité du Fe_3Pt (environ 68% Fe).

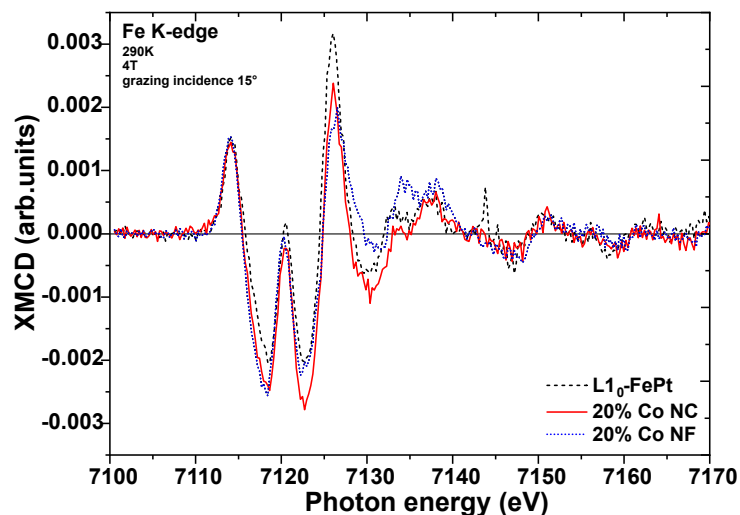


Figure 4.10 – Signal XMCD d'échantillons NC et NF à 20% Co, et $FePt-L1_0$ au seuil K du Fe.

Au seuil du Co, on remarque que les NC et les NF sont plus proches du $CoPt-L1_0$ que de la référence métallique fcc . Les agrégats de Co non recuits étant fcc [17, 18], le recuit (et l'interdiffusion avec la matrice qui en découle) a favorisé la structuration des inclusions douces en une structure plus tétragonale telle que la $L1_0$.

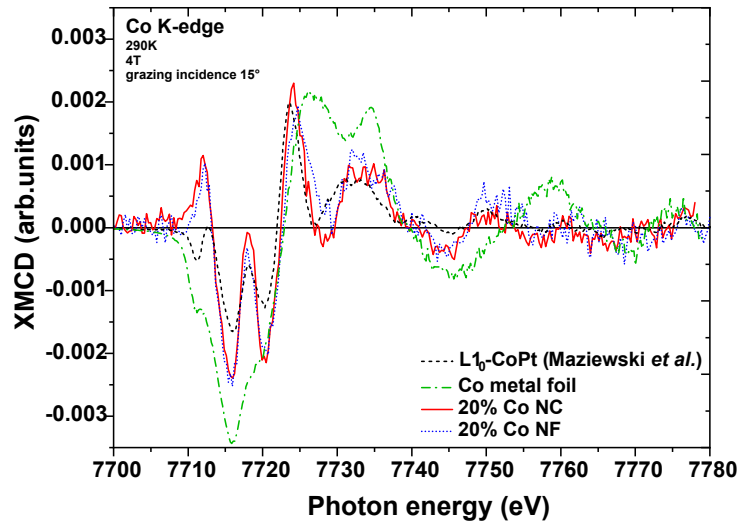


Figure 4.11 – Signal XMCD d'échantillons NC et NF à 20% Co, CoPt- L_{10} (mesuré par Maziewski *et al.* [154]), et d'une référence de Co *fcc* au seuil *K* du Co.

4.2.2 Mesures aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Co

Les mesures aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Co permettent le calcul des moments magnétiques orbital μ_L et de spin effectif μ_S grâce aux règles de somme.

4.2.3 Analyse en balayage d'un NC 30% Co

Un échantillon NC 30% Co recuit à 700°C pendant 20 min a été analysé en balayage le long du grand axe de l'ellipse de la tache d'agrégats. Grâce à l'étalonnage du dépôt d'agrégats en AFM, les mesures en fonction de la position le long du grand axe de l'ellipse (une mesure tous les 500 μm) ont pu être converties en mesures en fonction de la concentration en Co. Les spectres ont été obtenus en TEY et fluorescence.

Aux pics L_3 du Fe et du Co, des cycles *MH* ont été mesurés, puis le champ coercitif a été extrait (figure 4.12). Chaque point est issu de la moyenne à la fois en TEY, en fluorescence, et en $\pm H_c$.

À chaque concentration en Co, les moments du Fe et du Co se retournent simultanément et présentent donc une même valeur de champ coercitif. Le NC se comporte comme une seule et même phase magnétique, quelle que soit la concentration en agrégats de Co dans la plage testée (0 à 50% en Co). La décroissance du champ coercitif est ici quasi-linéaire avec la concentration en Co, légèrement plus lente que la décroissance de H_c obtenue en S-MOKE. Ceci pourrait être un effet de la différence de profondeur sondée entre les deux caractérisations, puisqu'elle est de 5 nm en TEY (XMCD) [126, 116] et de 20 nm en S-MOKE [134]. La totalité de l'épaisseur est donc sondée en S-MOKE alors que seul un quart est sondé en XMCD. La partie centrale comportant plus d'agrégats est plus épaisse, d'où une réduction de la profondeur sondée non linéaire avec la concentration en Co.

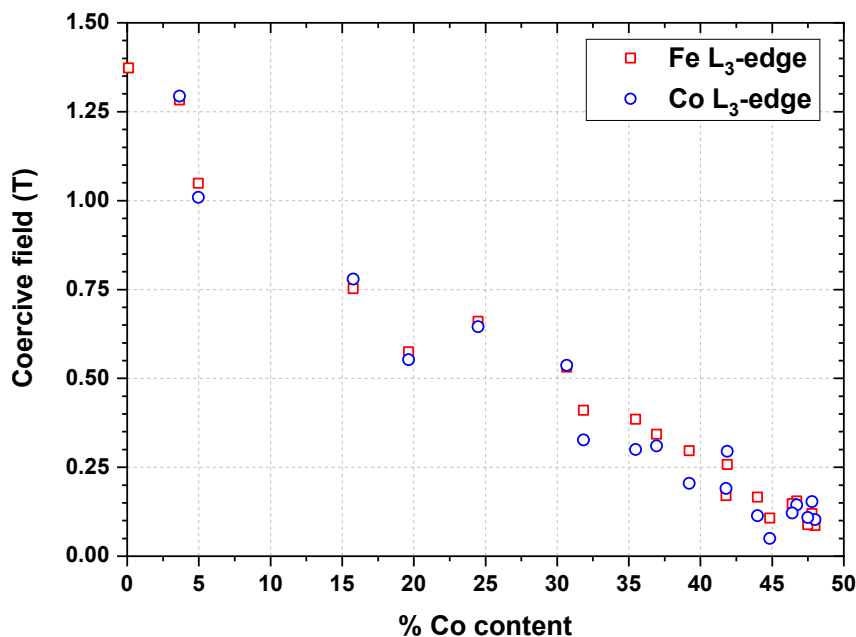


Figure 4.12 – Champ coercitif en fonction de la teneur en Co mesuré sur un même échantillon NC en balayage le long de la tache d’agrégats. Mesures effectuées aux seuils L_3 du Fe et du Co.

Les courbes d’absorption X droite et gauche ont permis de calculer le signal XMCD et le XAS moyen (figure 4.13). Si l’augmentation de l’intensité des pics $L_{2,3}$ du Co était attendue avec l’augmentation de la quantité, on observe également une augmentation de l’aire intégrée sous les pics $L_{2,3}$ du Fe. Les courbes ne montrent aucune trace d’oxydation, qui se manifeste par un élargissement des pics et l’apparition de pics secondaires principalement au niveau du L_3 . [125, 22].

Les moments magnétiques orbital μ_L et de spin effectif μ_S ont systématiquement été calculés à partir des mesures en TEY, puisque les mesures en fluorescence ne sont pas proportionnelles à la section efficace. Le calcul des moments magnétiques à partir de ces mesures souffre donc d’une plus grande incertitude qu’en TEY [116, 127]. Les nombres de trous $3d$ utilisés pour les calculs sont de 3,7 pour le Fe (valeur du FePt-L1₀ [117]) et de 2,174 pour le Co (valeur d’un alliage de FeCo [162]). Les moments du Co n’ont pas pu être calculés pour une teneur en agrégats inférieure à 30% du fait d’une forte distorsion du signal XMCD probablement due à des oscillations EXAFS du Fe (figure 4.14).

Seuls le moment orbital μ_L et le moment magnétique de spin effectif μ_S (comprenant la contribution dipolaire, non négligeable dans les phases à forte anisotropie telle que le FePt-L1₀ [118]) ont été calculés ici. Par conséquent, seul le moment de spin effectif est présenté ici et comparé à d’autres valeurs de spin effectif trouvées dans la littérature (même lorsque « effectif » n’est pas précisé).

Il est également commode de représenter le rapport des moments orbital sur spin afin de ne pas avoir à tenir compte du nombre de trous $3d$.

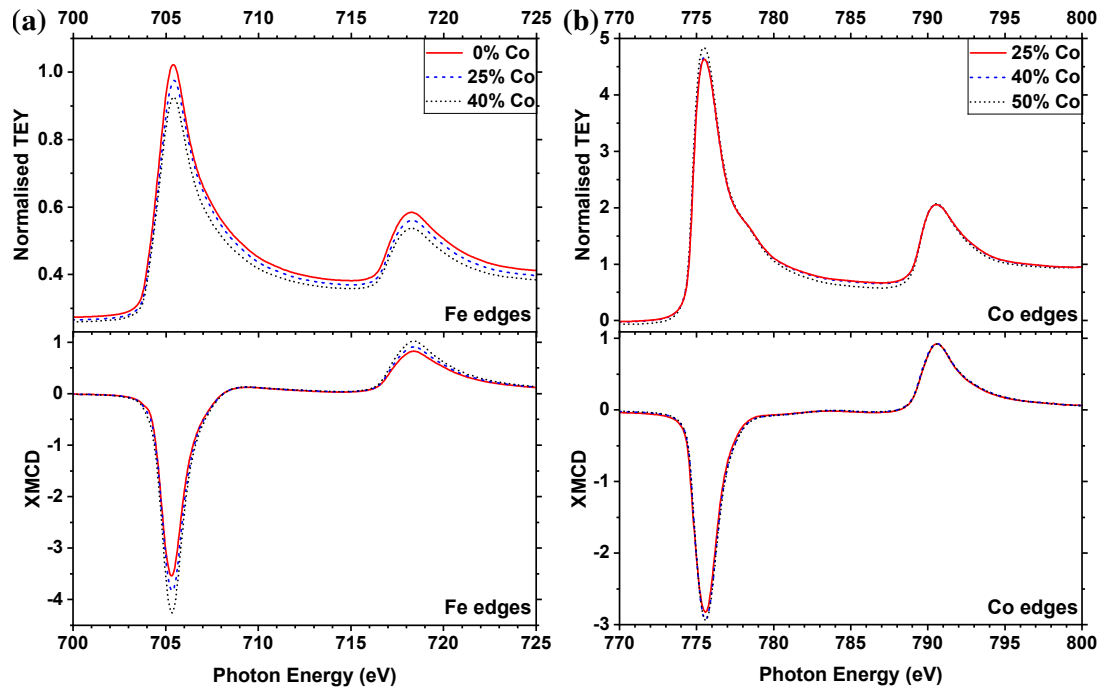


Figure 4.13 – Courbes XAS (moyenne circulaire droite et gauche) et XMCD aux (a) seuils du Fe et (b) du Co pour différentes teneurs en Co.

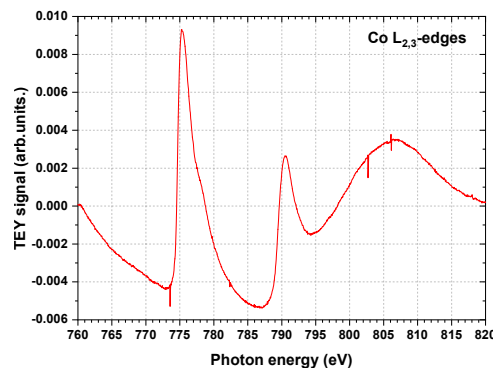


Figure 4.14 – Courbe XAS aux seuils du Co pour une teneur en Co d'environ 5%. La déformation du signal est attribuable aux oscillations EXAFS du Fe.

L'évolution des moments du Fe et du Co en fonction de la teneur en Co est présentée en figure 4.15 pour nos résultats seuls. Les figures 4.16 et 4.17a présentent le ratio μ_L/μ_S ainsi que diverses références issues de la littérature. Peu de travaux font état des propriétés magnétiques chimiquement spécifiques de ternaires CoFePt, avec pour exception ceux de Sakamoto *et al.* [118] sur $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Pt}$. Nos échantillons sont présentés pour comparaison avec ceux-ci en figure 4.17b.

Aux seuils du Fe, l'augmentation du moment de spin est quasi-linéaire, passant de $2,35\mu_B$ dans la zone sans agrégats, jusqu'à $2,76\mu_B$ dans la partie la plus riche en Co (proche de 50%), atteignant les valeurs les plus hautes du Fe comme celles du FePt-L1₀ ou du Fe₃Pt [117]. La grande dispersion des valeurs trouvées dans la littérature souligne la grande sensibilité du moment à la structure et à la composition chimique [117, 20]. L'augmentation

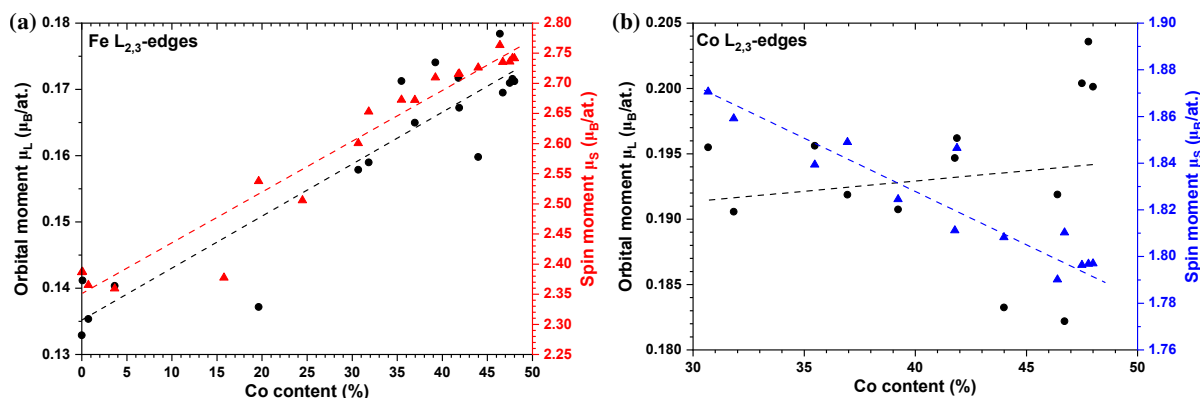


Figure 4.15 – Valeurs de μ_L et μ_S en fonction de la concentration en agrégats de Co (a) pour le Fe et (b) pour le Co. Les lignes en pointillés sont des guides visuels.

du moment atomique du Fe avec l'augmentation du nombre d'atomes de Co à proximité est en accord avec le modèle des bandes rigides de Slater-Pauling et les mesures effectuées sur le FeCo B2 [163]). L'augmentation du moment de spin du Fe présente un léger changement de pente près de 35% Co.

Dans le diagramme de phase Fe-Pt, la transition de la phase tétragonale $L1_0$ à cubique face centré $L1_2$ est attendue entre 65% et 68% Fe, avec la possibilité de l'apparition d'une solution solide A1 *fcc* intermédiaire [23]. Étant donné que le moment orbital du Fe est plus grand dans la phase $L1_0$ tétragonale que dans la phase $L1_2$ *fcc*, on pouvait s'attendre à une chute du moment orbital suite à cet important changement de structure avec l'augmentation du taux de Co. Cependant, les mesures montrent une augmentation constante du rapport μ_L/μ_S qui suggère une évolution similaire de μ_L et μ_S . Ceci est un argument en faveur d'une phase $(\text{Co}+\text{Fe})_3\text{Pt}$ située uniquement à l'interface agrégat-matrice (le reste de l'échantillon demeurant $L1_0$), comme l'étude structurale l'a démontré.

Contrairement à $\mu_S(\text{Fe})$, $\mu_S(\text{Co})$ décroît linéairement avec la teneur en Co. La pente de la droite est similaire à celle allant de $\mu_S(\text{Co})$ mesuré dans le CoPt [117, 166, 20] à celle mesurée dans le Co (*hcp*) [116, 164] (cette pente identique est plus facilement visible lorsque les moments sont tracés en fonction de la teneur en métaux de transition $3d$, en figure 4.17a). Cette évolution est en accord avec la persistance de régions riches en Co (voire de Co *fcc* pur) après recuit, plus grande lorsque la teneur en Co augmente.

Dans les NC, $\mu_S(\text{Co})$ est systématiquement plus grand (passant de $1,8\mu_B$ à forte concentration en Co à $1,9\mu_B$ à faible concentration) que les valeurs obtenues dans le CoPt désordonné ($1,98\mu_B$ [20]) ou dans le Co *hcp* massif ($1,62\mu_B$ [164, 116]). Ces valeurs nécessite une grande prudence, puisque le moment est proportionnel au nombre de trous $3d$ utilisé. Hors celui-ci est généralement différent pour les agrégats [167, 168]. De plus, l'anisotropie de surface des agrégats peut mener à une suppression [169] ou un renforcement [170] du *quenching* de μ_L des métaux de transition, selon la taille de l'agrégat et son interaction avec la matrice. On peut cependant remarquer que les valeurs sont plus proches

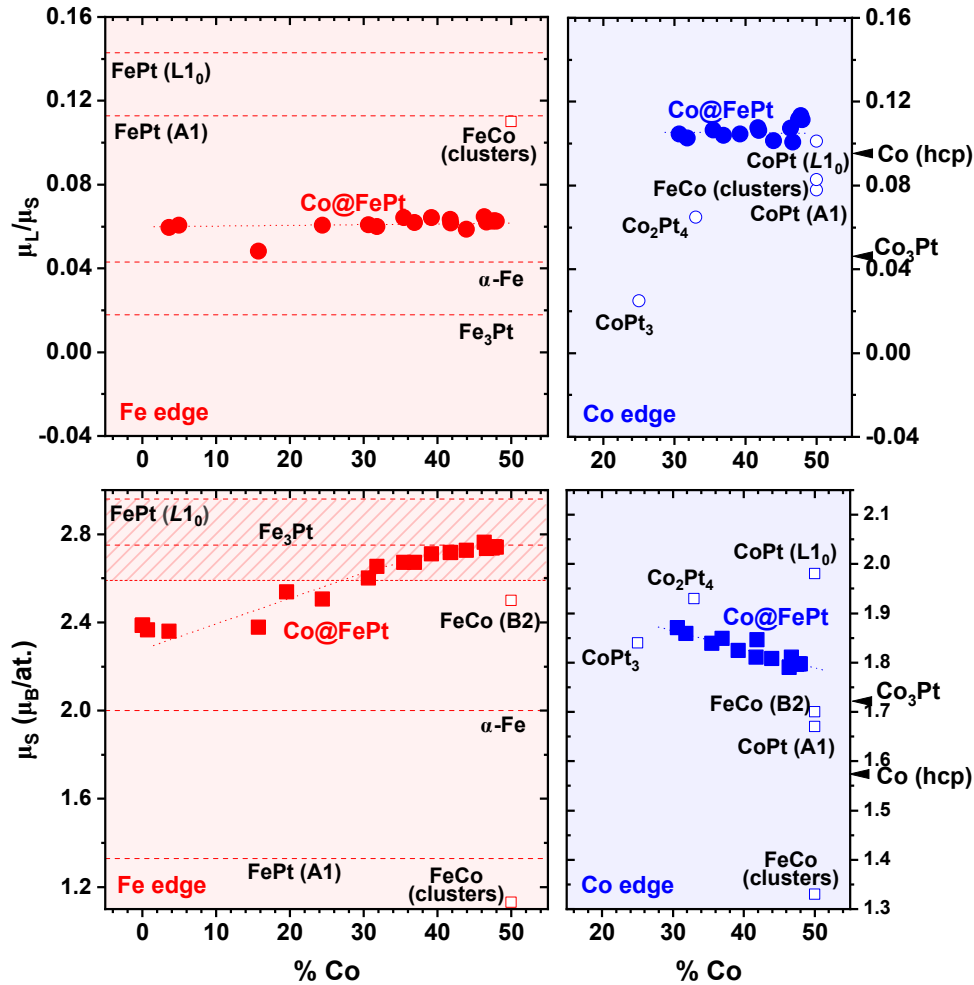


Figure 4.16 – Rapport μ_L/μ_S en fonction et μ_S en fonction de la teneur en Co pour l'échantillon NC Co@FePt et diverses références [117, 20, 164, 165, 166, 163, 162], toutes issues de matériaux massifs, excepté lorsque *clusters* est spécifié.

de celles obtenues dans la littérature en utilisant le nombre de trous $3d$ du FeCo (2,174 [162]) que celui du Co *fcc* massif pur (2,42 [171]).

Contrairement à $\mu_L(\text{Fe})$ qui augmente avec la teneur en Co, $\mu_L(\text{Co})$ reste quasiment constant à $0,19\mu_B$. Comme dans l'alliage Fe-Pt, la proximité du Pt au Co influence grandement le moment magnétique du Co : pour les phases de FeCo déformées par contrainte, une augmentation du moment est attendue [172]. Dans nos échantillons, la phase tétragonale L1₀ est susceptible d'induire une distorsion de l'inclusion riche en Co. Les expériences de Ueno *et al.* sur des couches de Co ultra fines entre deux couches de Pt ont montré que lorsque le nombre de liaisons Co-Pt augmente par rapport aux liaisons Co-Co, les moments de spin et orbital diminuent en conservant un rapport μ_L/μ_S constant [173]. À l'inverse, des simulations numériques de type *density functional theory-generalized gradient approximation* (DFT-GGA) sur des agrégats d'alliage CoPt de Hu *et al.* ont révélé une augmentation systématique du moment magnétique du Co avec l'augmentation de liaisons Co-Pt [174].

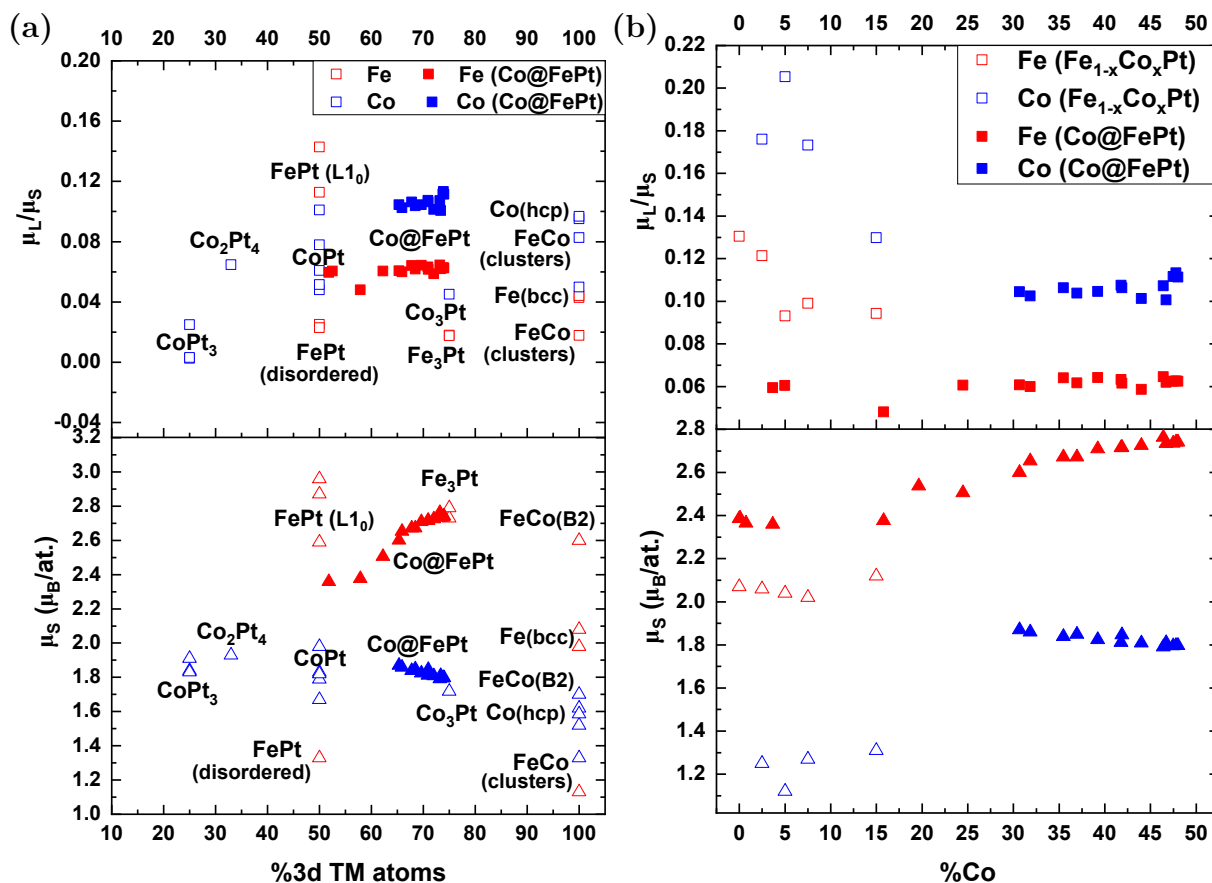


Figure 4.17 – Rapport moment orbital/spin en fonction et moment de spin en fonction (a) de la teneur en métaux de transition 3d (Co+Fe) pour l'échantillon NC Co@FePt et diverses références issues de matériaux massifs, excepté lorsque *clusters* est spécifié (b) en fonction de la teneur en Co, comparé aux échantillons de Fe_xCo_{1-x}Pt de Sakamoto *et al.* [118].

En résumé : le rapport μ_L/μ_S aux seuils du Fe et du Co ne varie pas avec la concentration en agrégats, ce qui démontre une variation identique de μ_S et μ_L pour chaque élément. Ce rapport ne dépendant pas du nombre de trous 3d reste compris entre ceux des phases L1₀ et L1₂ pour le Fe, suggérant la présence de ces deux phases, conformément aux analyses structurales. Pour le Co, le rapport μ_L/μ_S est dans la fourchette haute des valeurs d'alliages Co-Pt. Le fort moment orbital peut être dû à l'interface graduelle entre les inclusions douces et la matrice.

4.2.4 Mesures à différents angles du NC 30% Co

Dans le but d'obtenir des informations sur l'anisotropie magnéto-cristalline, l'échantillon NC à 30% Co a été mesuré à 90° (faisceau de X perpendiculaire au plan de l'échantillon) et 30° (incidence rasante). Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 4.2 pour le Fe et le tableau 4.3 pour le Co. L'anisotropie magnéto-cristalline peut en effet se traduire par un moment orbital différent selon l'angle d'incidence des rayons X. Dans des couches très minces, il n'est pas rare d'observer que l'interface avec le substrat induise

une magnéto-cristalline hors du plan de l'échantillon, menant à un moment orbital plus grand hors plan [175, 106].

(Fe edges)	μ_L	μ_L	μ_S	μ_S	μ_L/μ_S	μ_L/μ_S
Co %	(30°)	(90°)	(30°)	(90°)	(30°)	(90°)
0	0.05	0.13	2.52	2.36	0.020	0.055
25	0.12	0.15	2.59	2.51	0.046	0.060
50	0.12	0.17	2.74	2.74	0.044	0.067

Tableau 4.2 – Moments orbital, de spin et rapport des deux aux seuils du Fe à différentes teneur en Co à 90° (RX perpendiculaires au plan de l'échantillon) et à 30°. Moments exprimés en μ_B/at .

(Co edges)	μ_L	μ_L	μ_S	μ_S	μ_L/μ_S	μ_L/μ_S
Co %	(30°)	(90°)	(30°)	(90°)	(30°)	(90°)
25	0.21	0.19	2.06	1.85	0.10	0.10
50	0.22	0.20	1.90	1.78	0.12	0.11

Tableau 4.3 – Moments orbital, de spin et rapport des deux aux seuils du Co à différentes teneur en Co à 90° et à 30°. Moments en μ_B/at .

Aux seuils du Fe, μ_L est systématiquement plus grand hors plan que dans le plan. L'axe c de la phase $L1_0$ étant l'axe de facile aimantation, ceci va bien dans le sens d'une texturation c préférentiellement hors plan, et ce d'autant plus lorsqu'il n'y a pas d'agrégats de Co.

Aux seuils du Co, le moment orbital est légèrement plus faible hors plan, avec une augmentation de près de 10% dans le plan de l'échantillon. Pour rappel, les agrégats non-recuits sont fcc et orientés aléatoirement. La diffusion, puis les contraintes de la matrice sont susceptibles d'engendrer une orientation préférentielle des cristallites $L1_2$, menant à cette légère augmentation du moment dans le plan. De plus, les interactions spin-orbite et la rugosité des interfaces entre atomes de nature différente peuvent mener à une réorientation des moments éclipant l'anisotropie magnéto-cristalline [176, 177]. En particulier, la présence d'atomes différents et leur interdiffusion comme dans le cas des NC Co@FePt sont susceptibles de rendre le moment orbital non proportionnel à l'anisotropie magnéto-cristalline. À cela il faut ajouter que les mesures en TEY souffrent d'un phénomène de saturation qui résulte en un signal qui n'est plus proportionnel à la section efficace, et ce en particulier à incidence rasante [126].

4.2.5 Comportement à basse température

Deux paramètres dépendants de la température sont susceptibles de modifier le couplage entre les phases dure et douce :

- La longueur d'échange l_{ex} , qui est la longueur caractéristique du couplage d'échange et qui est définie comme le rapport de l'énergie d'échange et l'énergie dipolaire.

- La taille des parois de domaines de la phase dure D_h : si cette taille est très inférieure au diamètre des inclusions douces, la nucléation est bien plus facile et une aimantation opposée dans la phase douce est possible à champ plus bas.

4.2.5.1 Longueur d'échange

La longueur d'échange l_{ex} , fait intervenir la constante d'échange A_{ex} (équation 4.1) [1].

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (4.1)$$

A_{ex} est reliée à l'aimantation à saturation M_s , elle-même dépendante de la température [178, 179]. l_{ex} est donc également fonction de la température : elle devient plus faible aux basses températures. Il est donc à priori possible d'observer le découplage des phases lorsque l'on baisse la température.

L'évolution de M_s avec la température suit une loi de la forme donnée en équation 4.2 [180].

$$M_s(T) = M_s(0) \left[1 - s \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} - (1-s) \left(\frac{T}{T_C} \right)^p \right]^{1/3} \quad (4.2)$$

Les paramètres de cette équation sont regroupés dans le tableau 4.4 pour les éléments qui nous intéressent. Ceci nous permet de tracer l'aimantation en fonction de la température (figure 4.18).

Compound	$M_s(0)$ (kA.m ⁻¹)	T_C (K)	p	s
Co <i>fcc</i>	1455	1385	5/2	0.11
Fe	1744	1044	4	0.35
L1 ₀ -FePt	1418	750	1.29	0

Tableau 4.4 – Aimantation à saturation et température nulle $M_s(0)$, température de Curie T_C et paramètres p et s [181, 182]. Les paramètres pour le FePt ont été déduits de [183, 184, 185, 1].

La variation de A_{ex} avec M_s suit une loi du type $A_{ex} \propto M_s^\gamma$. Pour le FePt-L1₀, des simulations micro-magnétiques ont montré que $\gamma = 1,76$ [178], et pour le Co *fcc* $\gamma = 1,8$ [179].

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \propto \sqrt{\frac{M_s^\gamma}{M_s^2}} \propto M_s^{\gamma/2-1} \quad (4.3)$$

Des mesures XMCD ont été réalisées à 4 K. La variation de l'aimantation à saturation entre 4 K et la température ambiante $M_s(4 \text{ K})/M_s(300 \text{ K})$ permet de calculer le rapport

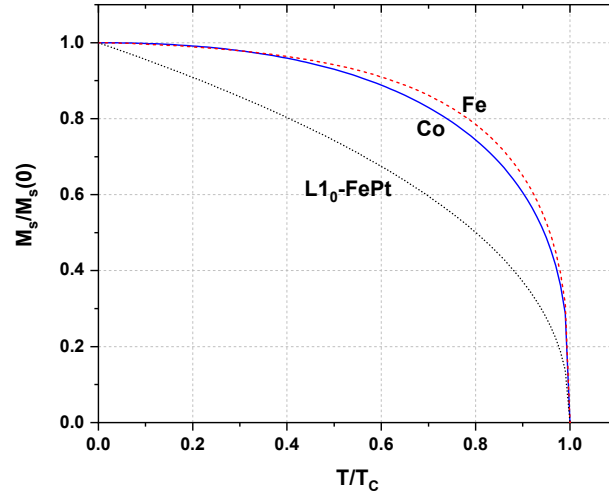


Figure 4.18 – Aimantation réduite $M_s/M_s(0)$ en fonction de la température réduite T/T_C pour le Co, le Fe et le FePt-L1₀.

des longueurs d'échange $l_{ex}(4\text{ K})/l_{ex}(300\text{ K})$ dans chacun des cas. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.5.

Compound	$M_s(4\text{ K})/M_s(300\text{ K})$	$l_{ex}(4\text{ K})/l_{ex}(300\text{ K})$
Co <i>fcc</i>	1.01	0.999
Fe	1.02	1.08
FePt	1.13	0.986

Tableau 4.5 – Rapport des aimantations à saturation et des longueurs d'échange à 4 K et à 300 K $M_s/M_s(0)$ pour le Co, le Fe [186] et le FePt-L1₀.

Les variations de l_{ex} sont très faibles dans tous les cas et ne peuvent permettre d'observer un découplage à basse température.

4.2.5.2 Taille des parois de domaines de la phase dure

La taille des parois de domaines de la phase dure D dépend de la constante d'échange A_{ex} et de la constante d'anisotropie K_1 (équation 4.4).

$$D = \pi \sqrt{\frac{A_{ex}}{K_1}} \quad (4.4)$$

Pour le FePt, la variation de A_{ex} peut s'écrire [184] :

$$K_1(T) = K_1(0) \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^{2,5} \quad (4.5)$$

D'où la taille de la paroi de domaine de la phase dure :

$$D_h = \pi \sqrt{\frac{A_{ex}}{K_1}} \propto \sqrt{\frac{M_s^\gamma}{M_s^{2,5}}} \propto M_s^{(1,76-2,5)/2} \propto M_s^{-0,37} \quad (4.6)$$

$D_h(4 \text{ K})/D_h(300 \text{ K}) \sim 0,92$, soit une baisse de 8%. Partant d'une paroi de domaine de $D_h(300 \text{ K}) = 5,4 \text{ nm}$ à 300 K [185], on obtient $D_h(4 \text{ K}) = 4,9 \text{ nm}$ à 4 K.

Les deux paramètres l_{ex} et D_h présentent donc bien une variation thermique qui va dans le sens d'un découplage des phases à basse température, mais qui est très faible à 4 K (respectivement de l'ordre de 1% et 8% de différence). Des mesures XMCD ont néanmoins été réalisées afin de tenter d'observer ce découplage.

Les mesures MH (figure 4.19) donnent pour les seuils L_3 du Fe et du Co un champ coercitif de 0,92 T dans les deux cas pour une teneur en Co proche de 15%. Le découplage n'a donc pas été observé.

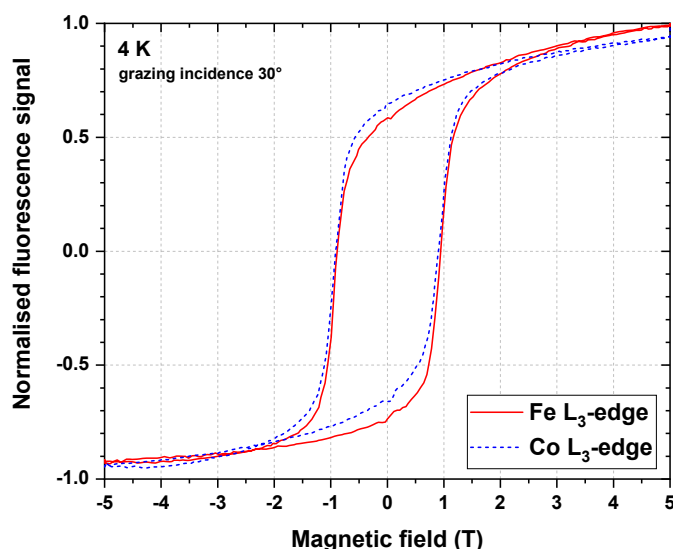


Figure 4.19 – Cycles MH à 4 K mesurés aux seuils L_3 du Fe et du Co.

Les mesures XMCD ont également permis de mesurer les moments à 4 K (tableau 4.6). Les variations sont assez faibles et ne permettent pas d'en déduire une tendance.

Temperature	Co			Fe		
	μ_L	μ_S	μ_L/μ_S	μ_L	μ_S	μ_L/μ_S
300 K	0.27	2.46	0.110	0.13	2.28	0.057
4 K	0.21	2.56	0.082	0.13	2.67	0.049

Tableau 4.6 – Moments magnétiques orbital, de spin et rapport pour le Co et le Fe à 300 K et à 4 K à une concentration en Co proche de 15%.

4.2.6 Influence de la température de recuit

Des mesures ont été réalisées sur un échantillon NC 30% Co dont le recuit a été fait à 550°C (figure 4.20). Les mesures sur la matrice ont montré que si la phase $L1_0$ n'était pas visible en DRX à cette température de recuit (partie 3.2), la coercivité était déjà comprise entre 0,75 et 0,85 T (partie 4.1.1). Ceci a été confirmé par les mesures XMCD pour une teneur nulle en Co. À forte concentration en agrégats, la coercivité est la même que pour le recuit à 700°C ce qui s'explique par une phase $L1_2$ majoritaire, issue de l'interdiffusion matrice-agrégats. Entre ces deux valeurs extrêmes, la pente du recuit à 550°C est linéaire de pente plus faible que le recuit à 700°C. Les valeurs de H_c pour le Fe et le Co sont en tout point identiques, le NC se comportant là encore comme une seule et même phase magnétique.

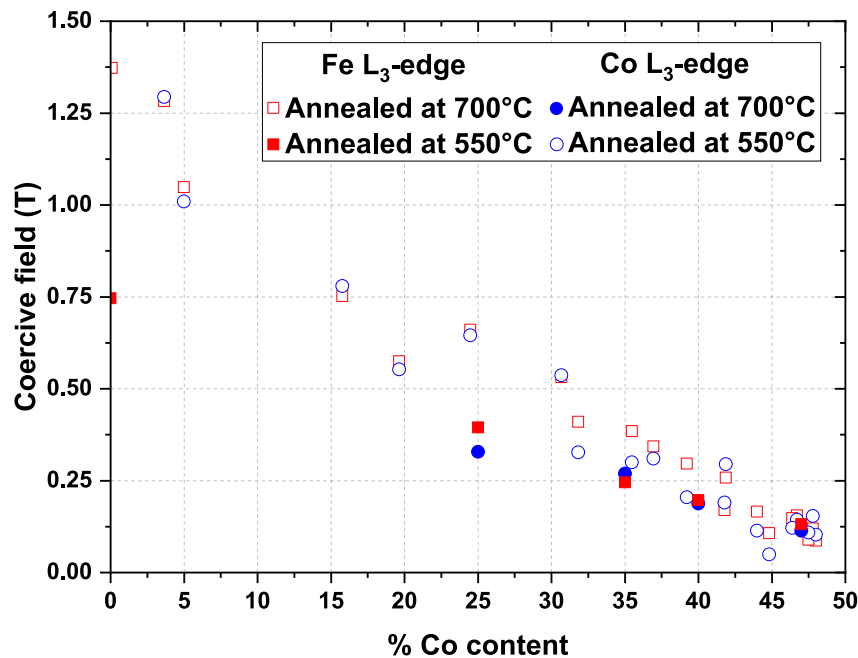


Figure 4.20 – Champ coercitif en fonction de la teneur en Co mesuré sur un même échantillon NC en balayage le long de la tache d'agrégats, et à deux températures de recuits différents (550°C et 700°C). Mesures effectuées aux seuils L_3 du Fe et du Co.

4.2.7 Échantillon oxydé $Co_{1200V}@FePt$

Un échantillon NC comportant des agrégats de 1200 V (contre 600 V habituellement) a été préparé et mesuré. La taille des agrégats supérieure à celle des 600 V (autour de 10 nm) aurait pu permettre d'observer un découplage à basse température. Cependant le spectre d'absorption X a révélé une forte oxydation de cet échantillon (figure 4.21), tant au niveau du Fe que du Co. Cette oxydation a probablement eu lieu pendant le recuit.

Une hypothèse expliquant l'oxydation dans cet échantillon pourrait être liée à la taille des agrégats. En effet, la taille des agrégats passant de 7,9 à 10 nm, la rugosité augmente puisque les mesures AFM montrent que la rugosité des NC est comparable à la taille

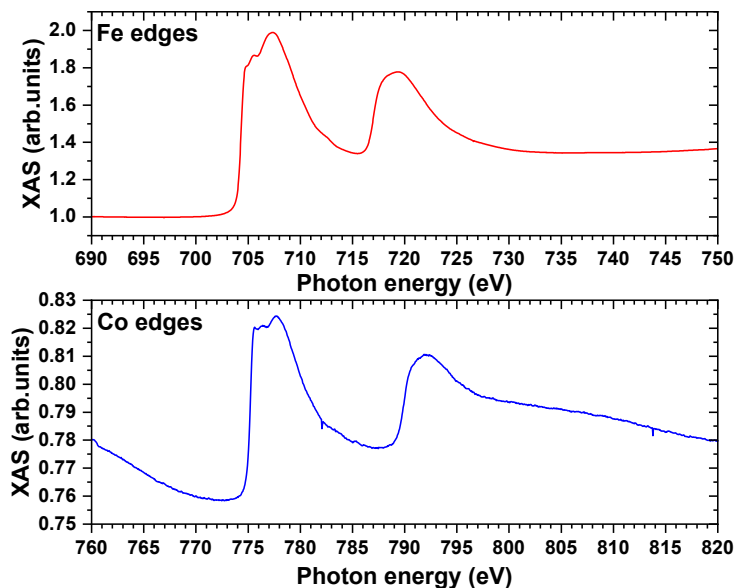


Figure 4.21 – Signaux XAS d’un NC comportant des agrégats de 1200 V aux seuils du Fe et du Co, présentant une forte oxydation.

des agrégats. Ainsi, la dernière couche de Pt, d’une épaisseur de 1,4 nm, pourrait être discontinue par effet d’ombrage, ce qui favoriserait l’oxydation.

4.3 Analyse du couplage par FORC

Une technique relativement nouvelle s’est imposée depuis quelques années comme technique standard d’analyse des interactions d’une assemblée de particules magnétiques, rendue possible par l’apparition de magnétomètres à acquisition rapide : le First-Order Reversal Curve (FORC). D’abord utilisée pour l’analyse d’échantillons géologiques, qui comportent souvent des grains magnétiques de différentes tailles [187], elle donne des renseignements sur les champs de retournement ainsi que sur les interactions locales inter-particules.

Le développement théorique débute avec le modèle de Preisach [188], continué par Krasnoselskii [189] et qui permet de s’affranchir des considérations physiques.

Le mécanisme du retournement d’aimantation y est décrit comme le retournement individuel d’hystérons, dont les caractéristiques peuvent être représentées par des hystérèses telles que celle présentée en figure 4.22. Chaque hystéron comprend deux positions : ± 1 , et est caractérisé par deux valeurs H_a (retournement *down*) et H_b (retournement *up*). À chaque valeur d’entrée H comprise entre H_a et H_b , la valeur de sortie M dépend de l’histoire de l’hystéron $\hat{\gamma}_{H_a, H_b}$ (équation 4.7).

$$M(t) = \hat{\gamma}_{H_a, H_b} H(t) \quad (4.7)$$

Pour une assemblée d’hystérons dont les paramètres H_a et H_b suivent une loi de

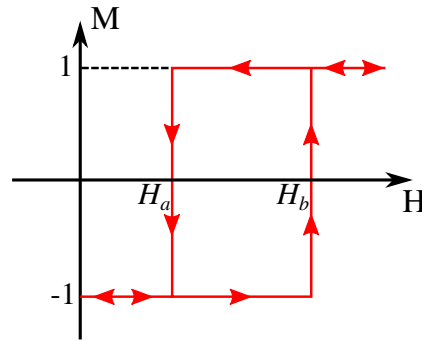


Figure 4.22 – Opérateur $\hat{\gamma}_{H_a, H_b}$ d'un hystéron magnétique.

distribution $\rho(H_a, H_b)$, la valeur de sortie s'obtient en sommant sur l'ensemble des hystérons (équation 4.8).

$$M(t) = \iint_{H_b \geq H_a} \rho(H_a, H_b) \hat{\gamma}_{H_a, H_b} H(t) dH_a dH_b \quad (4.8)$$

La loi de distribution $\rho(H_a, H_b)$ permet donc de déduire les caractéristiques du système. Pour l'obtenir, il faut réaliser autant de cycles dits de renversements du premier ordre qu'il y a de valeurs H_a différentes, c'est-à-dire qu'un seul groupe d'hystérons dont la valeur de retournement *down* est identique s'y est retourné à la fois. Dans la pratique, une cinquantaine de cycles suffit. Avant chaque cycle de renversement du premier ordre, il est nécessaire de saturer tous les hystérons afin d'effacer leur historique. Mayergoyz montre que la distribution $\rho(H_a, H_b)$ peut alors être déduite par une procédure relativement simple [190] :

1. Saturation de l'échantillon en appliquant un fort champ positif $H > 0$.
2. Diminution du champ jusqu'à un champ $H_a < 0$ auquel a lieu le retournement des hystérons dont H_a est le champ de retournement *down*.
3. Partant de ce champ H_a , le champ est augmenté progressivement jusqu'à saturation de l'échantillon. La courbe obtenue est une courbe de renversement du premier ordre.

Ces trois étapes étant répétées un grand nombre de fois pour différentes valeurs H_a afin d'obtenir de nombreuses courbes de renversement du premier ordre. À chaque courbe H_a correspond un ensemble de champs H_b de retournement *down* d'hystérons (figure 4.23).

Il est donc possible de déduire la fonction de distribution $\rho(H_a, H_b)$ (équation 4.9).

Distribution FORC

$$\rho(H_a, H_b) = -\frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b} \quad (4.9)$$

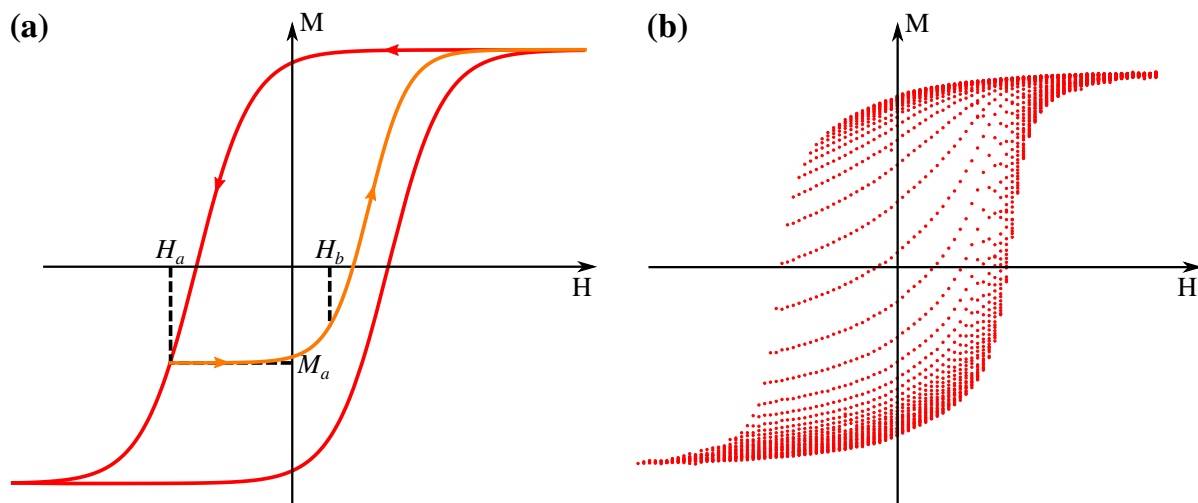


Figure 4.23 – (a) Cycle majeur et courbe de renversement du premier ordre des hystérons dont la valeur de retournement *down* est H_a . Chaque point de cette courbe dont l'ordonnée n'est pas égale à M_a correspond au retournement d'hystérons dont la valeur de retournement *up* est H_b . (b) Exemple d'acquisitions de données FORC.

La représentation des données FORC se fait en traçant un diagramme de la distribution ρ dans le plan (H_a, H_b) (avec $H_a < H_b$, c'est pourquoi seul un demi-plan est utilisé). Il est cependant plus commode de changer les coordonnées (H_a, H_b) vers $(H_c = (H_b - H_a)/2 ; H_u = (H_a + H_b)/2)$. Une particule mono-domaine isolée de champ de retournement H_{sw} contribuera alors à la distribution FORC au point $(H_u = 0, H_c = H_{sw})$ (figure 4.24a). Lorsque cette même particule est plongée dans un champ d'interaction H_{int} , elle contribuera alors au point $(H_u = H_{int}, H_c = H_{sw})$ (figure 4.24b) [187]. Le diagramme FORC permet donc de représenter la distribution des champs de retournement et d'interactions locales de particules mono-domaines, ce qui est parfaitement adapté aux nano-inclusions mono-domaines douces en matrice dure.

Deux grandes tendances peuvent être observées selon que les interactions dipolaires ou d'échanges dominant (figure 4.25).

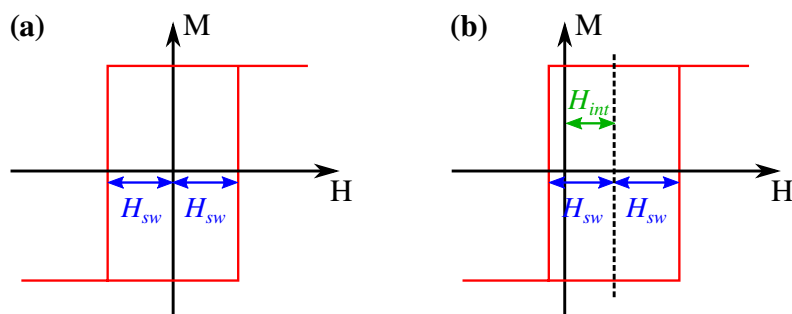


Figure 4.24 – Cycles d'une particule mono-domaine de champ de retournement H_{sw} (a) isolée et (b) plongée dans un champ d'interaction H_{int} . Adapté de [187].

Il est à noter que la qualité du diagramme FORC dépend fortement de l'acquisition SQUID. En effet, le moindre défaut de déviation de la valeur mesurée de M engendrera

une explosion de la valeur de ρ par la double dérivation. Différentes stratégies ont été mises en œuvre afin de corriger les points aberrants par des moyennes glissantes et des seuils sur les MH , et des lissages 2D par convolution avec une matrice adaptée sur le graphique FORC. Ces stratégies ne permettent cependant pas de corriger l'ensemble des erreurs de mesures SQUID. Ils sont heureusement repérables aisément car donnent naissance à un doublet de pics positif-négatif côte à côte.

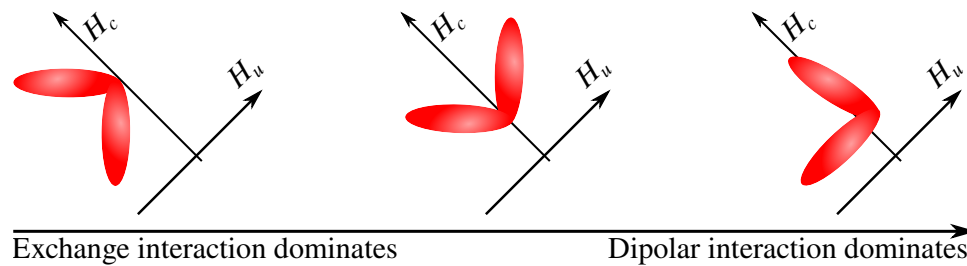


Figure 4.25 – Configurations typiques observées sur des diagrammes FORC selon la prédominance des interactions d'échange ou dipolaires [191].

Le résultats d'analyse FORC pour un NC 20% Co sont présentés en figure 4.26. Un certain nombre d'artefacts apparaissant sur le diagramme provient d'erreurs de mesures du SQUID autour de $M = 0$.

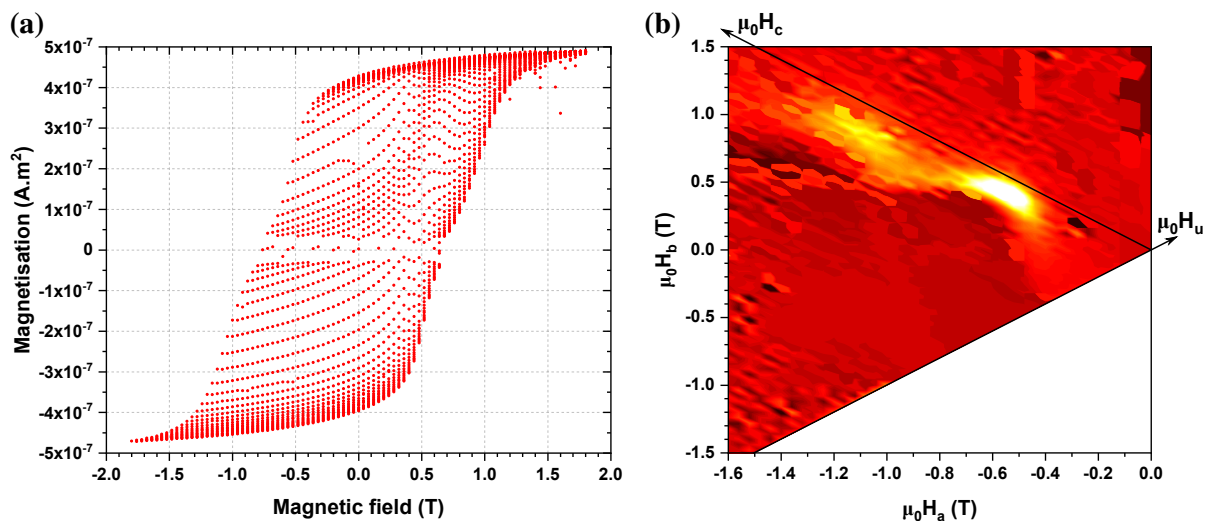


Figure 4.26 – (a) Cycles MH FORC d'un échantillon NC 20% Co et (b) diagramme FORC associé. Les courbes MH laissent apparaître des erreurs de mesures qui ont dû être corrigées.

Le diagramme révèle deux principaux îlots autour de $(\mu_0 H_a = -0,6 \text{ T}; \mu_0 H_b = 0,4 \text{ T})$ et $(\mu_0 H_a = -1 \text{ T}; \mu_0 H_b = 0,7 \text{ T})$, qui sont deux pics de la distribution des champs de retournement centrés autour de $\mu_0 H_c = 0,5 \text{ T}$ et $\mu_0 H_c = 0,85 \text{ T}$. L'îlot principal (en (1) sur la figure 4.27a) forme deux branches à 45° de l'axe H_c et qui se rejoignent vers cet axe. Cette configuration est caractéristique des systèmes pour lesquels l'interaction d'échange domine (figure 4.25) [192, 191]. La présence des deux îlots est révélatrice de l'existence de deux phases magnétiques dans le NC, et l'étalement est probablement issu

de l'interdiffusion due au recuit : le FePt proche des agrégats subit un fort enrichissement en Co, ce qui forme par endroit la phase douce $L1_2$, abaissant la coercivité à 0,5 T. Les zones de FePt les plus éloignées des agrégats sont $L1_0$, d'où le second pic de coercivité près de 0,85 T (figure 4.27c). À l'inverse, la distribution des champs d'interaction H_u est étroite, centrée autour de $\mu_0 H_u = 0,01$ T environ (figure 4.27b) et indique que ce champ d'interaction est homogène dans le NC.

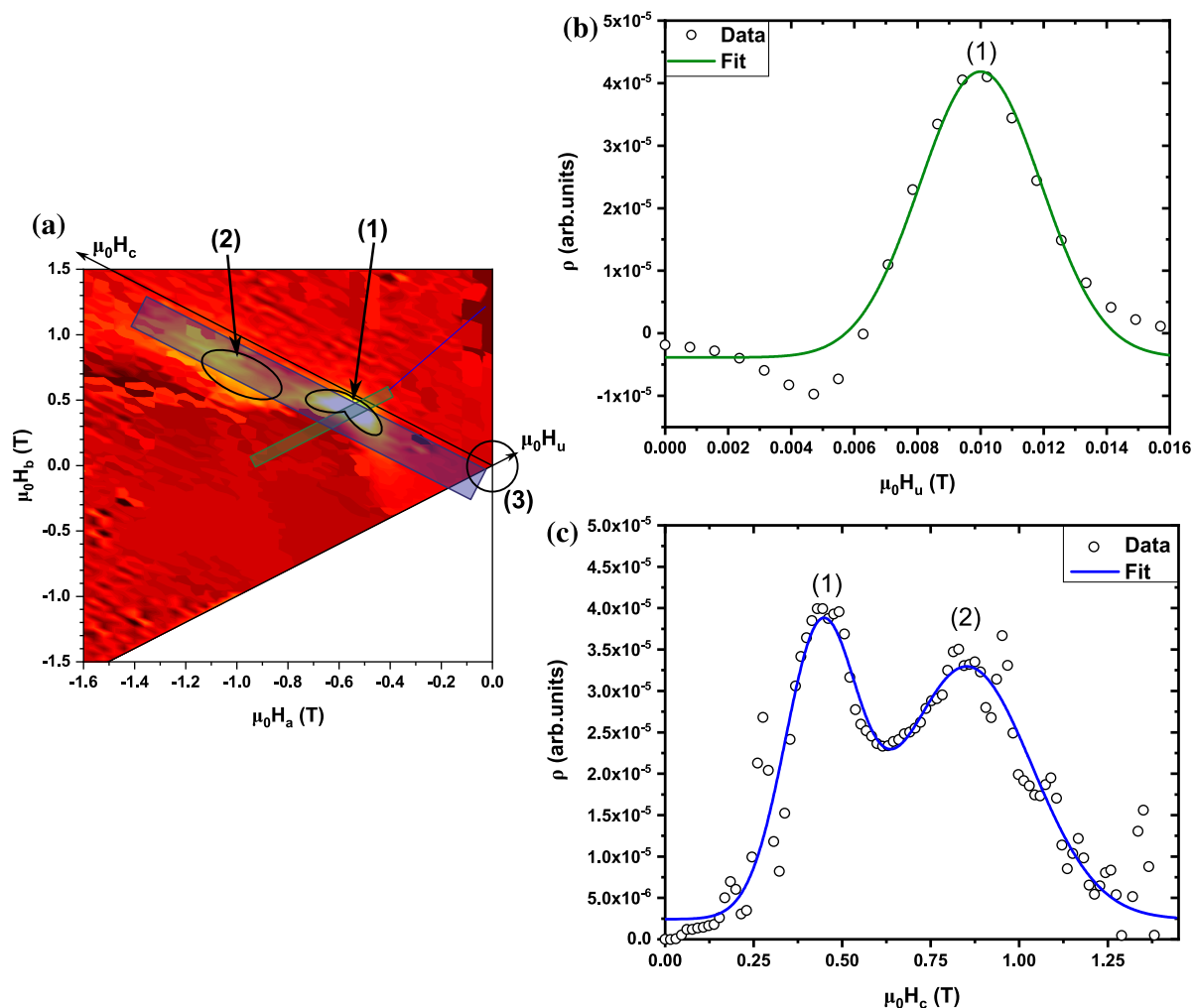


Figure 4.27 – (a) Diagramme FORC d'un échantillon NC 20% Co avec lignes de profils en surimpression et (b,c) profils correspondants. Les courbes en traits continus sont des interpolations gaussiennes et bi-gaussiennes.

La forme obtenue indique une prédominance des interactions d'échange plutôt que dipolaires (figure 4.25). Celle-ci est très proche de la forme obtenue par Wen *et al.* sur des nanocomposites FeCo@CoPt- $L1_0$ [193], à l'exception près qu'aucune zone douce non couplée n'apparaît ici (elle apparaîtrait en (3) sur la figure 4.27). En particulier, le second îlot d'amplitude plus faible (2) est présent.

4.4 Conclusion

Les propriétés magnétiques confirment que les inclusions douces des NC n'ont pas totalement diffusé dans la matrice de FePt au cours du recuit. La courbe SQUID des échantillons 30% Co montre bien le comportement radicalement différent des NC et des NF, ces derniers étant totalement homogènes après recuit.

La caractérisation en balayage effectuée en AFM et EXAFS a pu être poursuivie par des analyses en MOKE et XMCD, où une importante hausse de μ_L et μ_S a été observée aux seuils du Fe et du Co et sont dans la fourchette des valeurs hautes trouvées dans la littérature. Leur variation avec la concentration en agrégats de Co diffère cependant : les moments du Fe augmentent lorsque cette concentration augmente, alors que ceux du Co diminuent. Il faut cependant être prudent concernant les valeurs absolues des moments aux seuils du Co puisque l'occupation des orbitales $3d$ diffère de celle du massif. Le bon couplage entre le Fe et le Co a été vérifié en XMCD.

Le comportement à basse température n'a pas permis d'observer de découplage entre les phases ferromagnétiques dures et douces. La température n'était cependant probablement pas assez basse (4 K) pour observer un tel découplage, les variations des longueurs d'échange et des parois de domaines étant de moins de 10%.

L'analyse FORC a mis en évidence la présence de deux phases magnétiques de coercivité différente, en accord avec l'obtention pendant le recuit des phases $L1_0$ d'une part, et $L1_2$ d'autre part à l'interface agrégats-matrice et avec laquelle se retournent les agrégats.

5 Limitation de l'interdiffusion agrégat-matrice

5.1	Recuits Flash	142
5.1.1	Recuits Flash à l'Institut Néel	142
5.1.2	Recuits Flash à l'IRCER	145
5.1.2.1	Analyses DRX	145
5.1.2.2	Analyses SQUID	146
5.1.2.3	Analyses AFM et MEB	147
5.1.2.4	Analyses EDX d'une lame mince	149
5.2	Couches de FePt plus fines	150
5.2.1	Courbes d'aimantation	150
5.2.2	Analyses FORC	151
5.3	Conclusion	152

L'effet de la diffusion sur les propriétés magnétiques d'un nanocomposite et plus spécifiquement d'une interface diffuse entre la phase dure et la phase douce n'est pas univoque, ni même consensuelle et dépend de la nature des matériaux et de leur utilisation :

- Dans le cas des aimants permanents, si l'interface entre les inclusions douces et la matrice est graduelle, la taille effective de l'inclusion douce peut être modifiée. Si celle-ci diminue, le champ de nucléation est peu impacté [194, 15]. Mais si la taille de l'inclusion augmente et dépasse la taille critique de deux fois la largeur des parois de domaine de la phase dure, le champ de nucléation s'effondre (figure 1.19).
- Pour un matériau pour lequel l'anisotropie graduelle est souhaitée (mémoires magnétiques, par exemple), la diffusion peut être un moyen de faciliter la synthèse et favoriser la propagation des parois de domaine lors du retournement d'aimantation.

Dans tous les cas, si la diffusion provoque l'apparition de couches magnétiquement mortes (telles que des couches Nb-Co en surface d'agrégats de Co [195]), ou des vides de Kirkendall (tels que ceux observés dans les nanocomposites de Co@FePt obtenus par lithographie par Isabelle De Moraes [196]) le couplage peut être affaibli, voire rompu.

Le contrôle de la diffusion est donc un facteur critique de la nanostructuration.

5.1 Recuits Flash

Des recuits ultra-rapides ont été réalisés dans un four LASER développé à Grenoble grâce à une collaboration avec Pierre-Frédéric Sibeud [197] (Institut Néel, Grenoble) et à Limoges avec Frédéric Dumas-Bouchiat et Tuan Nguyen Van (Institut de Recherche sur les Céramiques de Limoges, IRCER) dans un four RTA (*rapid thermal annealing*). Ces recuits ont été entrepris afin de tenter d'obtenir la phase FePt-L1₀ tout en diminuant l'interdiffusion agrégats-matrice.

Il existe un certain nombre de travaux sur les recuits flash de films minces de FePt [198, 199, 200] pour des recuits allant d'une durée de quelques nanosecondes, à quelques centaines de secondes.

La mise en ordre vers la phase L1₀ est caractérisée par un paramètre d'ordre S , obtenu à partir des rapports des intensités I des pics sur le diffractogramme. Plusieurs définitions de ce paramètre existent, selon la qualité du film ou la sensibilité du diffractomètre. Deux définitions sont présentées en équation 5.1 [201, 202].

$$S = \sqrt{\frac{(I_{110}/I_{220})_{\text{exp}}}{(I_{110}/I_{220})_{\text{calc}}}} \quad S' = \sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{\text{calc}} \times \left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{\text{exp}}} \approx 0,59 \sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{\text{exp}}} \quad (5.1)$$

Pour des recuits LASER de l'ordre de la milliseconde de films de 10 nm d'épaisseur (*i.e.* deux fois plus minces que dans notre cas) déposés sur des substrats de verre, un diagramme du paramètre d'ordre S en fonction de la température et de la durée effective de recuit a été élaboré par Inaba *et al.* [203] (*time-temperature-transformation curve*), reporté en figure 5.1. Ce diagramme indique que les transitions les plus complètes vers la phase tétragonale ($S = 0,5$) se produisent pour des températures proches de 700°C et pour des recuits d'au moins 4 ms, voire plus.

5.1.1 Recuits Flash à l'Institut Néel

Les recuits effectués à l'institut Néel sont réalisés sous vide (pression inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar) et en plusieurs étapes :

1. la température est montée à environ 100°C et maintenue à cette température pendant 30 min,
2. le four flash est ensuite activé pour obtenir une température spécifiée dans le tableau 5.1 (les courbes de chauffage et de température du substrat sont disponibles en annexe A4),
3. l'échantillon est laissé à refroidir naturellement.

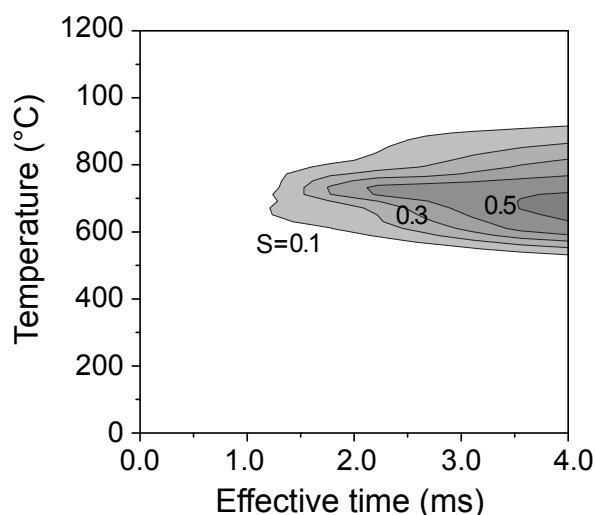


Figure 5.1 – Diagramme *time-temperature-transformation* de Inaba *et al.* [203]. Le temps de recuit effectif représente la durée réelle pendant laquelle la diffusion peut avoir lieu, lorsque la température est supérieure à l'énergie d'activation de la diffusion.

Des photographies du four et d'un échantillon avant recuit sont présentées en figure 5.2.

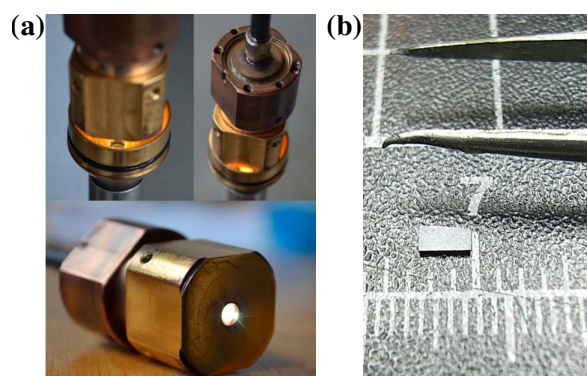


Figure 5.2 – (a) Four LASER utilisé pour les recuits à l'institut Néel. (b) Échantillon de FePt avant recuit.

Les courbes SQUID des échantillons de FePt (échantillons 2 à 12) (figure A4.1) révèlent qu'au-delà d'une température de recuit de 750°C, l'aimantation diminue fortement. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les films s'écaillent sous l'effet des contraintes et que ce qui reste du film FePt s'oxyde partiellement, l'aspect visuel des échantillons étant très différents de ceux ayant subi des recuits conventionnels (pour les recuits classiques : surface uniforme -en dehors de la tache d'agrégats, plus sombre- et réfléchissante, indiscernables des échantillons non recuits).

Quelle que soit la température de recuit, une durée de 30 s ne permet d'obtenir que des courbes quasiment réversibles, ce qui indique que seule la phase chimiquement désordonnée A1 a été formée. Pour le recuit de 5 min à 550°C, la courbe d'aimantation s'ouvre avec un champ coercitif de 0,5 T. Ce champ est assez éloigné de celui observé dans les recuits classiques (à 1,5 T environ), mais est encourageant. Les recuits aux températures plus

Sample	Composition	Applied temperature	Annealing time	Slope	Delay	Overshoot
1	30% Co NC	700°C	30 s	150°C/s	4 s	12.0°C
2	FePt	550°C	30 s	140°C/s	3 s	16.6°C
3	FePt	550°C	5 min	528°C/s	1 s	78°C
4	FePt	700°C	30 s	120°C/s	5 s	4.2°C
5	FePt	750°C	30 s	130°C/s	5 s	12.5°C
6	FePt	750°C	5 min	129°C/s	5 s	0.7°C
7	FePt	950°C	30 s	130°C/s	7 s	60.3°C
8	FePt	950°C	5 min	122°C/s	7 s	4.3°C
9	FePt	700°C	10 s	88°C/s	10 s	2.0°C
10	FePt	750°C	10 s	82°C/s	11 s	2.0°C
11	FePt	800°C	10 s	87°C/s	11 s	2.0°C
12	FePt	850°C	10 s	88°C/s	10 s	2.0°C

Tableau 5.1 – Caractéristiques des recuits flash effectués à l’institut Néel. Le délai est le temps mis par le substrat pour atteindre la température appliquée.

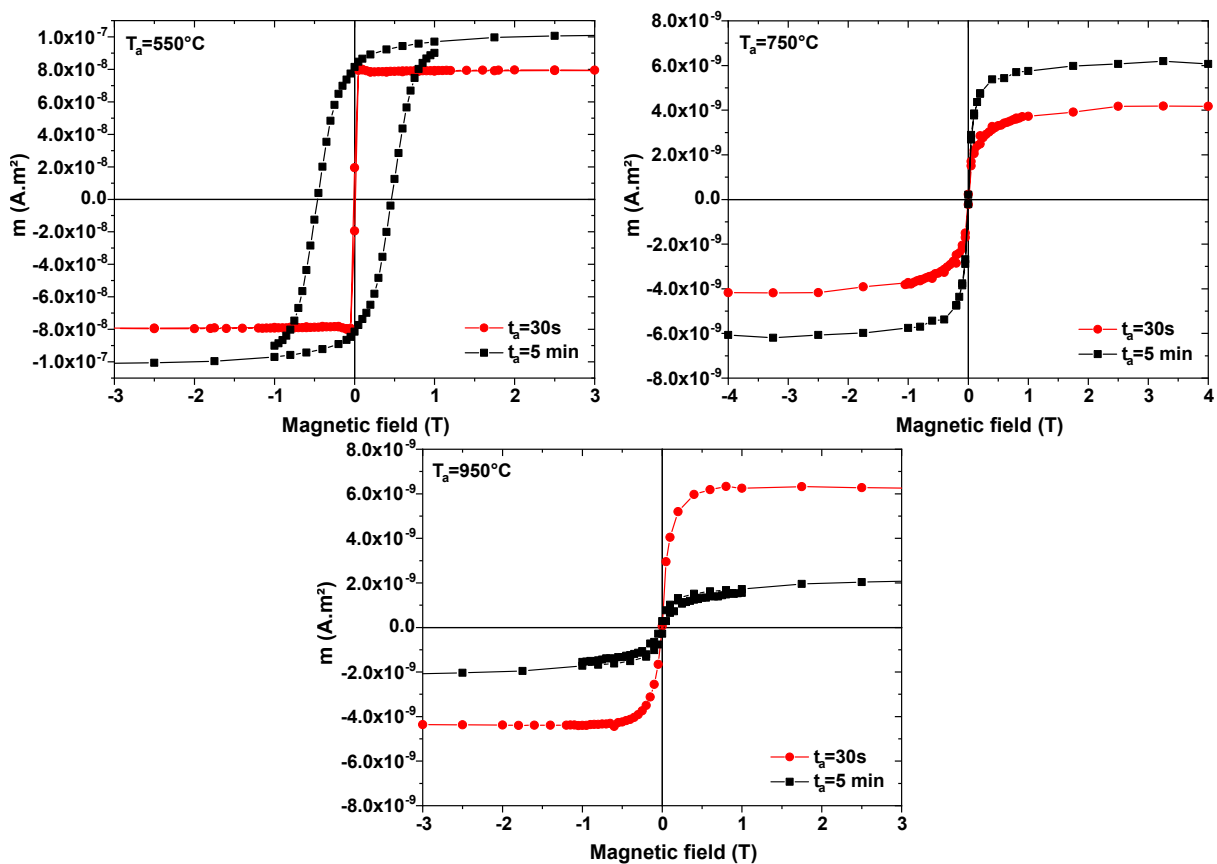


Figure 5.3 – Courbes SQUID des échantillons recuits flash à différentes températures (550, 750 ou 950°C) et durées (30 ou 300 s).

hautes n’ont pas permis l’obtention de la phase L_{10} , probablement à cause des pertes de matière subies par l’échantillon.

Plusieurs échantillons n'ont pas pu être mesurés en raison de la trop faible quantité de matière restante sur le substrat après les recuits.

5.1.2 Recuits Flash à l'IRCER

Deux échantillons sur Si(100) ont été recuits à Limoges : un échantillon de FePt, et un large échantillon 30% Co NC.

Ces échantillons ont été découpés comme montré sur la figure 5.4 puis recuits selon les caractéristiques présentées dans le tableau 5.2. Ils ont ensuite été analysés par DRX à 2θ (figure 5.5).

5.1.2.1 Analyses DRX

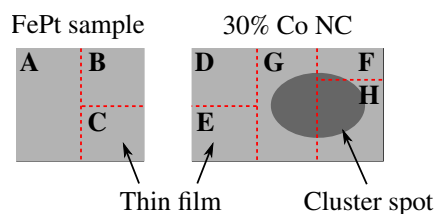


Figure 5.4 – Schéma de découpe des échantillons recuits flash à l'IRCER. Les parties A, B et C sont du FePt. D et E sont les parties FePt prélevées sur le NC et sont susceptibles de comporter un peu d'agrégats de Co. F comporte une quantité non négligeable d'agrégats de Co, et G et H comportent environ 30% Co.

Sample	Composition	Applied temperature	Annealing time	Slope
A	FePt as prepared	none		
B	FePt	750°C	2 s	50°C/s
C	FePt	750°C	10 s	50°C/s
D	FePt part from NC	750°C	5 s	50°C/s
E	FePt part from NC	750°C	60 s	50°C/s
F	low Co content NC	750°C	10 s	50°C/s
G	30% Co NC	750°C	10 s	50°C/s
H	30% Co NC	750°C	60 s	50°C/s

Tableau 5.2 – Caractéristiques des recuits flash effectués à l'IRCER.

Le diffractogramme révèle l'apparition de la phase $L1_0$ sur les échantillons de FePt dès 2 s de recuit (B, C), avec un très fort rapport (001)/(110), tout comme lors des recuits classiques et indique une texture c préférentiellement hors plan, mais un (111) relativement faible.

Pour les échantillons issus de la découpe du NC (D, E, F, G, H), aucun recuit ne permet l'obtention de la phase tétragonale, même pour ceux prélevés dans la zone FePt. Des pics pouvant être attribués à la phase Fe_3Pt apparaissent cependant pour les échantillons

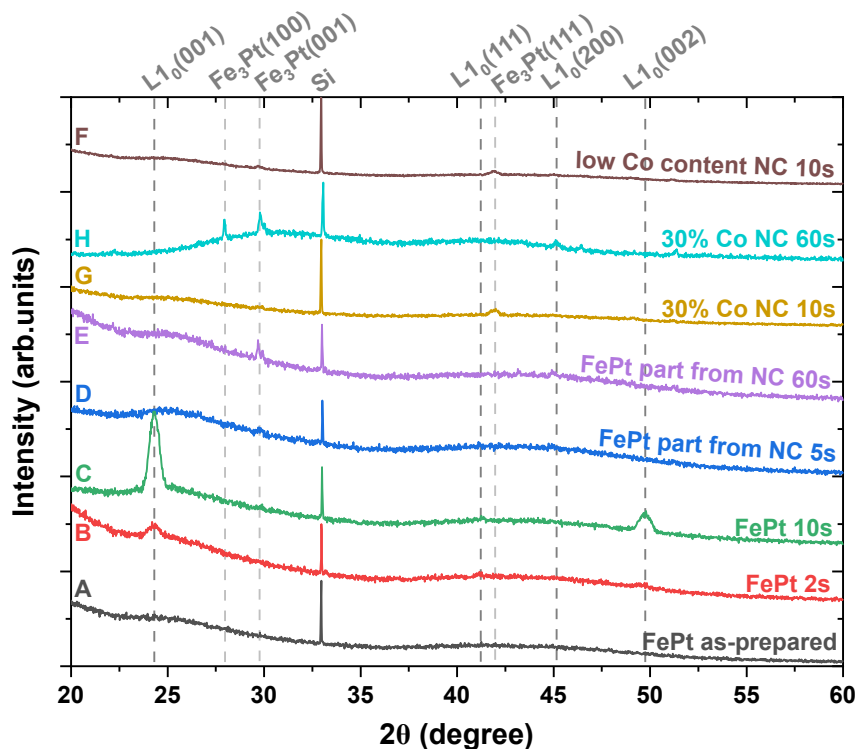


Figure 5.5 – Diffractogrammes de rayons X à 2θ des échantillons recuits à Limoges.

recuits pendant 60 s, témoignant de l'interdiffusion agrégat-matrice (voir 3.5). En revanche, pour les parties de FePt prélevées sur le NC (D et E), l'absence de la phase $L1_0$ ne peut être expliquée par la diffusion du Co. Une explication possible est l'éloignement du centre de l'échantillon, qui engendre des inhomogénéités dans les couches minces déposées, ayant ici favorisé un enrichissement en Fe. La DRX montre en effet la présence de Fe_3Pt .

Le paramètre d'ordre S ne peut pas être calculé ici, puisque les pics (110) et (220) (attendus respectivement à $2\theta = 33^\circ$ et 69° pour $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$) n'apparaissent pas. Pour S' , on obtient pour les échantillons de FePt recuits à 2 (B) et 10 s (C) $S' = 1,19$ et $S' = 1,22$, bien plus que pour les recuits classiques à $S' = 0,72$.

Ces paramètres d'ordre ne donnent cependant aucune information sur les propriétés magnétiques des films obtenus. Les films peuvent en effet former des îlots séparés les uns des autres très bien structurés, mais dont l'éloignement provoque un découplage et donc une faible coercivité.

5.1.2.2 Analyses SQUID

Des mesures de magnétométrie ont été réalisées sur ces échantillons. Seules les courbes des échantillons de FePt recuits (B et C) sont présentées ici, les autres échantillons n'ayant pas montré de phase magnétique dure $L1_0$. Les courbes MH dans et hors-plan sont présentées en figure 5.6.

La texturation c observée en DRX témoigne bien d'un axe de facile aimantation hors

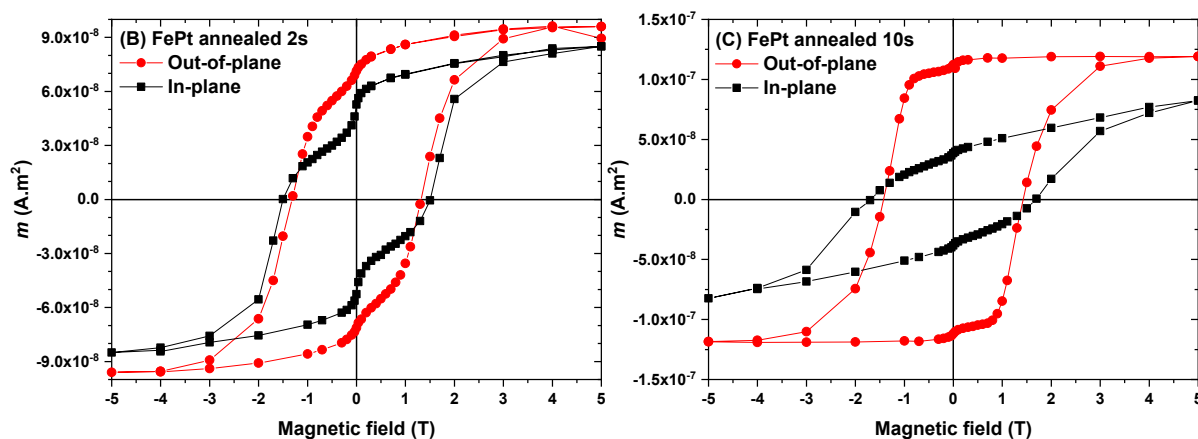


Figure 5.6 – Courbes MH à température ambiante des échantillons de FePt recuits pendant 2 (B) et 10 s (C) dans et hors plan.

plan : contrairement aux recuits classiques, les échantillons présentent clairement une aimantation préférentiellement hors-plan. Cet effet est plus prononcé pour un recuit de 10 s : le cycle est plus carré et moins de moments se retournent à faible champ externe.

Le champ coercitif obtenu est de 1,5 T, identique aux recuits classiques. Le critère $\mu_0 H_c > \mu_0 M_s / 2$ [15] est bien vérifié. En prenant une aimantation du FePt de 1140 kA.m^{-1} [204], le produit énergétique obtenu est de 310 kJ.m^{-3} , soit seulement 25% de moins que la limite imposée par le champ coercitif du FePt-L1₀ à 408 kJ.m^{-3} [1].

Cependant, on observe un retournement d'au moins deux phases de coercivité différente, signe d'un couplage imparfait. Ce comportement est atténué mais reste néanmoins visible après un recuit de 10 s.

Visuellement, ces échantillons présentent un aspect similaire à ceux recuits flash à l'institut Néel. Des analyses AFM et de rugosité ont donc été réalisées.

5.1.2.3 Analyses AFM et MEB

Les échantillons de FePt non recuits (figure 5.7) ont une topographie relativement plane, avec une rugosité de 6,0 nm pic-à-pic, les variations de hauteurs ayant lieu sur des distances de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$. Suite aux recuits, cette rugosité augmente radicalement : elle passe de 8,0 nm pour un recuit de 2 s à 90 nm d'amplitude pic-à-pic après 10 s. Les variations de la topographie s'opèrent sur des échelles de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$. Ces croissances des inhomogénéités de surface s'expliquent par un démouillage du FePt qui s'agglomère en gouttelettes de plus en plus grosses au fur et à mesure du recuit. Le phénomène est également visible en MEB (figure 5.8).

Ces images montrent que les couches minces ont complètement démouillé du substrat. Pour l'échantillon de FePt recuit 2 s (B), de larges zones du substrat sont visibles, les îlots étant séparés d'environ $0,5 \mu\text{m}$ pour un diamètre d'environ $0,5 \mu\text{m}$ également. À 10 s de

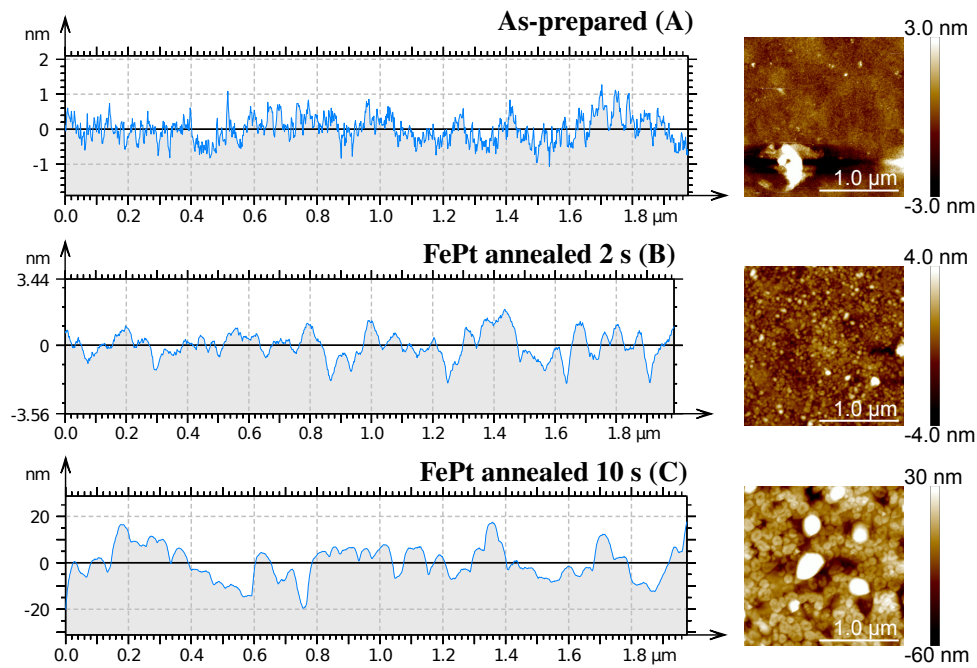


Figure 5.7 – Profil de rugosité et cartographie AFM pour les trois échantillons de FePt non recuit, recuit pendant 2 s et recuit pendant 10 s.

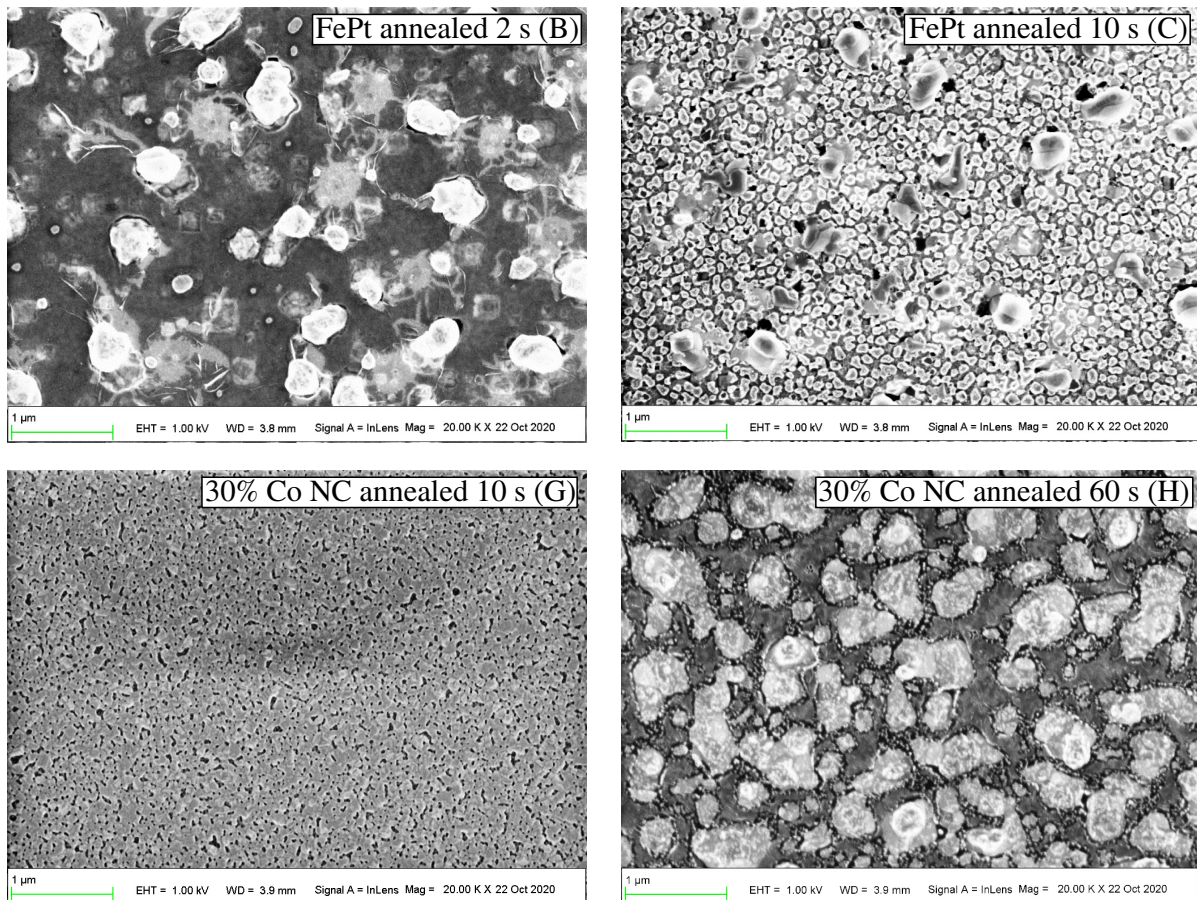


Figure 5.8 – Images MEB des échantillons de FePt recuits à 2 et 10 s, et 30% Co NC recuits à 10 et 60 s.

recuit (C), en plus des îlots déjà présents à 2 s, des nouvelles gouttelettes plus petites (diamètre d'environ $0,1 \mu\text{m}$) couvrent le substrat. Les îlots apparaissent plus sombres, ce qui témoigne d'un changement de forme. La surface de l'échantillon NC 30% Co recuit 10 s (G) est très différente de celle du FePt au recuit identique (C) : on retrouve des structures en serpentins vues en TEM sur des couches minces (partie 3.1.3), plus petites (longueur inférieure à $0,05 \mu\text{m}$) mais plus nombreuses. Après le recuit de 60 s (H), une agrégation du FePt laissant des zones de substrat à nu est observable. Ce phénomène a déjà été observé, y compris sur des dépôts en épitaxie sur MgO où les îlots formés ont une hauteur d'environ 14 nm [38].

Malgré un champ coercitif important, il est possible que les échantillons n'aient pas conservé une stoechiométrie parfaite 50-50 entre Fe et Pt. En effet, Liu *et al.* ont montré qu'un léger enrichissement en Fe permet de créer des zones douces riches en Fe, couplées au FePt-L1₀ magnétiquement dur pour un recuit rapide [160]. Dans leur étude cependant, les couches minces sont légèrement plus riches en Fe dès le dépôt. Dans notre cas, le recuit pourrait avoir favorisé une ségrégation en plus des zones de FePt-L1₀, voire une évaporation préférentielle d'une espèce. Une lame mince de l'échantillon de FePt recuit pendant 10 s a donc été préparée.

5.1.2.4 Analyses EDX d'une lame mince

L'échantillon de FePt (C) recuit pendant 10 s a été préparé sur une lame mince puis analysé en EDX.

La figure 5.9 présente trois séries de cartographies EDX ainsi que l'image STEM-ADF associée. Sur l'image STEM-ADF, le substrat de Si apparaît à gauche en noir. Les deux couches minces continues plus claires sont des couches de protection riches en Pt ajoutées après recuit pour la préparation de la lame mince (avant amincissement par FIB). Les protubérances visibles en MEB apparaissent clairement ici. Les plus petits îlots de l'image MEB se révèlent être des bulles de FePt incrustées dans le substrat. Ceci peut s'expliquer par la rapidité du recuit qui engendre des contraintes sur le substrat, provoquant des fissures dans lesquelles le FePt peut s'insérer. Des images à plus fort grossissement ont été prises sur des protubérances internes (dans le Si) et externes. Celle dans le substrat fait apparaître une ségrégation de Fe et du Pt : le Fe est très présent sur les bords de la bulle, tandis que le Pt occupe préférentiellement l'espace central. Il ne peut donc pas y avoir de phase L1₀ dans ces protubérances internes. Pour la protubérance externe, il y a une distribution homogène du Fe et du Pt, ainsi, le recuit permet la transition vers la phase tétragonale.

La présence à la fois de bulles séparant le Fe et le Pt ainsi que de bulles homogènes en FePt permet de comprendre les mesures magnétométriques : les premières bulles sont magnétiquement douces, les secondes sont dures. La distance entre bulles, de l'ordre de

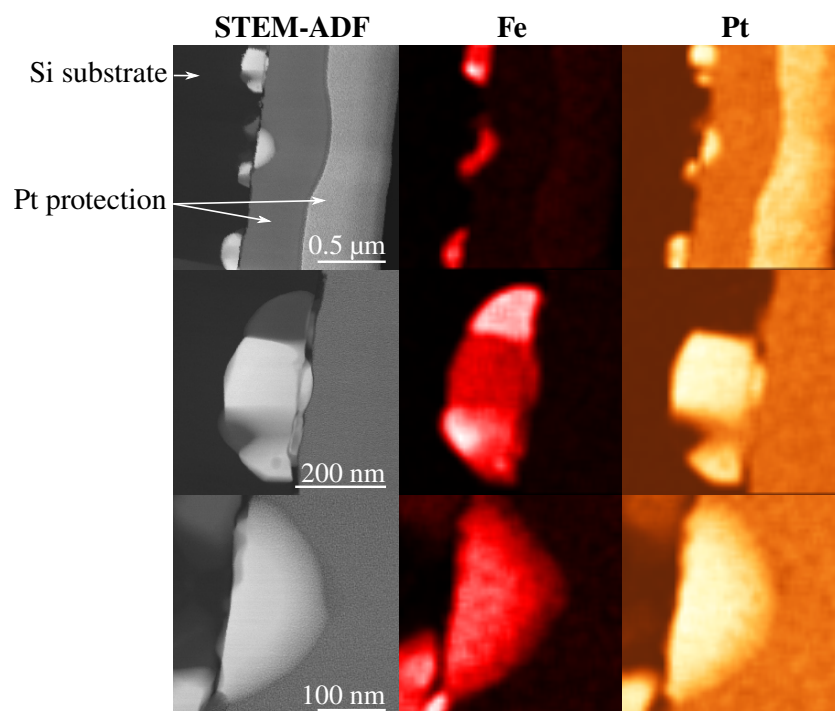


Figure 5.9 – Images STEM-ADF et cartographies EDX Fe (raie K_{α_1}) et Pt (M_I) d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon recuit à Limoges. La zone la plus sombre à gauche est le substrat de Si, les deux couches plus à droite sont des couches de protection riches en Pt ajoutées après recuit pour la préparation de la lame mince (avant amincissement par FIB).

500 nm, ne permet pas un couplage suffisant pour que l'échantillon se comporte comme une seule et même phase magnétique. De même, l'anisotropie de forme n'est pas celle d'un film mince puisque ce n'est plus un film continu.

5.2 Couches de FePt plus fines

5.2.1 Courbes d'aimantation

Afin de favoriser la mise en ordre $L1_0$ de la matrice à plus faible température, des couches plus fines de Fe et de Pt ont été réalisées (figure 5.10). Au lieu d'une couche de 1,15 nm de Fe et de 1,40 nm de Pt répétées 6 fois, des couches de 0,20 nm de Fe et 0,25 nm de Pt répétées 35 fois ont été déposées.

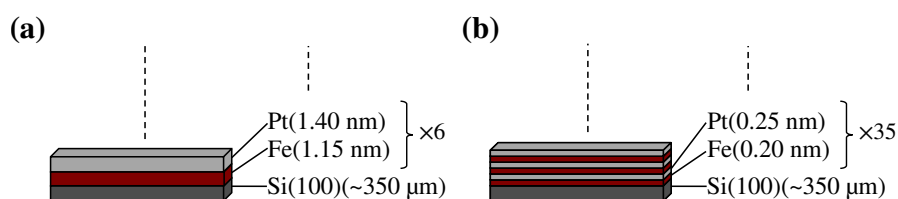


Figure 5.10 – Schémas d'un (a) échantillon classique 6 couches de FePt et d'un (b) échantillon de FePt 35 couches.

Après un premier recuit à 500°C pendant 5 min, l'échantillon a été mesuré au SQUID (figure 5.11). Le cycle est déjà très ouvert, avec un champ coercitif de 1,0 T. Pour les épaisseurs classiques de Fe et de Pt, un recuit à cette température pendant 20 min ne permet d'obtenir qu'une coercivité de 0,75 T environ.

Les mesures ne permettent pas d'observer une texturation c , mais le facteur démagnétisant requis pour que les cycles hors-plan et dans le plan se superposent est $\mathcal{D} = 1$ (il est de 0,8 pour les couches d'épaisseurs usuelles recuites à 700°C pendant 20 min), ce qui indique l'anisotropie de l'échantillon est plutôt dans le plan.

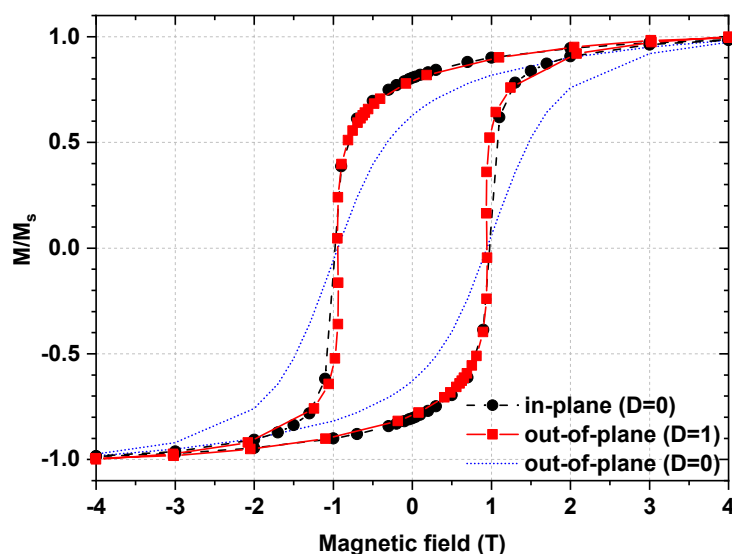


Figure 5.11 – Courbes SQUID dans et hors du plan d'un échantillon FePt de 35 couches recuit à 500°C pendant 5 min. La courbe en pointillés est la mesure hors-plan non corrigées du facteur démagnétisant.

Un échantillon NC contenant également 10% Co dans cette matrice a également été préparé (le Co étant toujours ajouté en 6 fois, soit toutes les 5 couches de FePt). L'échantillon a été recuit une première fois à 550°C pendant 5 min, puis une seconde à 600°C pendant 5 min. Les courbes MH sont présentées en figure 5.12. La coercivité évolue très peu entre ces deux recuits : 0,72 T après premier recuit, 0,79 T après le second, ce qui est également légèrement supérieur à la valeur obtenue après les recuits classiques : 0,71 T.

5.2.2 Analyses FORC

Des analyses FORC ont été réalisées sur l'échantillon NC 10% Co à 35 couches de FePt. Les courbes sont présentées en figure 5.13 sur une zone pauvre en agrégats et une zone plus riche. Les lignes bleues sur les diagrammes correspondent aux îlots observés sur le FORC 20% Co classique (partie 4.3).

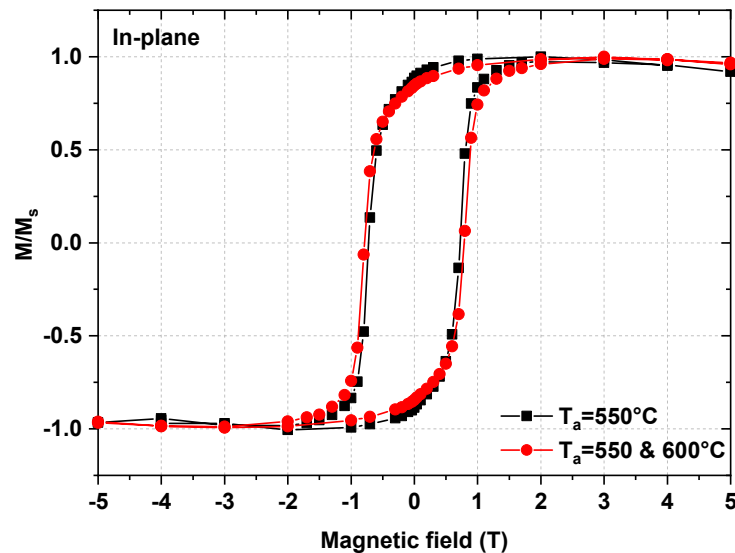


Figure 5.12 – Courbes SQUID dans le plan d’un échantillon NC 10% Co 35 couches recuit à 550°C pendant 5 min puis 600°C pendant 5 min.

5.3 Conclusion

Les recuits flash ainsi que les couches plus fines de FePt donnent des résultats encourageants : ils permettent de diminuer à la fois la durée de recuit et les températures requises pour atteindre la phase FePt-L1₀. Ils permettent en outre d’obtenir une texturation uniaxiale dans la direction perpendiculaire au plan du substrat. Cependant, les analyses AFM et MEB montrent que la morphologie du substrat est altérée de manière significative puisqu’on passe d’un film continu à un ensemble de gouttelettes isolées. Par ailleurs, une partie du FePt rentre dans le substrat du Si et forme des gouttelettes de siliciures sous la surface avec une ségrégation des éléments Fe et Pt. Notons que la formation de gouttelettes isolées et découplées par échange engendre une augmentation du champ coercitif. Le substrat joue un rôle déterminant dans le résultat de tels traitements thermiques. Dans leur étude sur les recuits LASER, Inaba *et al.* [203] utilisent un substrat de verre et déposent leurs couches de FePt entre deux couches de Si₃N₄ afin d’empêcher la diffusion.

Les couches plus minces de FePt ont l’avantage de nécessiter un recuit bien moins violent pour l’échantillon et le substrat, tout en étant plus simples à mettre en œuvre. Les analyses FORC sur un NC 10% Co montrent que le couplage est également bien meilleur, puisque seule une distribution de coercivité est observée alors que deux étaient visibles pour les échantillons classiques.

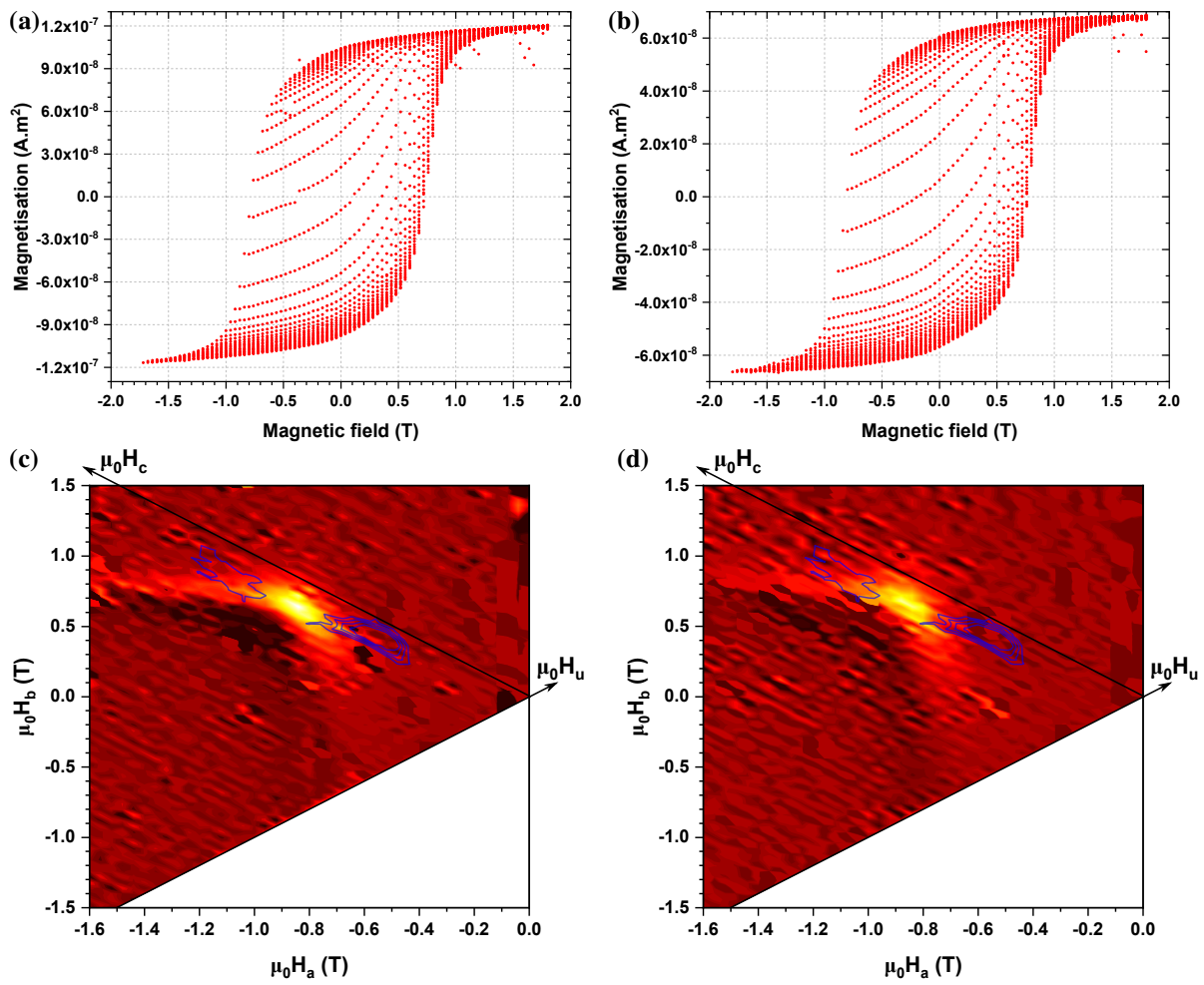


Figure 5.13 – Cycles *MH* FORC d'un échantillon NC 10% Co, sur une partie pauvre en agrégats (a,c) et une zone plus riche en agrégats (b,d) avec les diagrammes FORC associés. Les lignes bleues sur les diagrammes correspondent aux îlots observés sur le FORC 20% Co classique (partie 4.3).

6 Conclusion & Perspectives

Les analyses structurales et magnétiques ont montré que les films de FePt intégrant des agrégats de Co synthétisés pendant cette thèse sont hétérogènes en composition et présentent des propriétés magnétiques plus dures que des films d'alliages de même composition atomique. En effet, pour toutes les teneurs en agrégats de Co testées (comprises entre 0 et 50%), la coercivité des nanocomposites est systématiquement supérieure à celle des nanofilms.

La principale difficulté est la caractérisation et le contrôle de la diffusion, c'est pourquoi de nombreuses études structurales ont été réalisées. Le système étudié de Co@FePt, s'il n'est pas optimal du point de vue des performances magnétiques, permet une étude où l'interdiffusion agrégats-matrice a pu être caractérisée. Les analyses EXAFS ont ainsi montré que la diffusion menait à la présence d'une phase cubique de type (CoFe)₃Pt ferromagnétique douce, et la persistance d'un cœur de Co pur a été attestée par diffraction d'électrons. La structure obtenue est donc de type cœur@coquille@matrice : Co@(CoFe)₃Pt@FePt-L1₀. Si la taille du cœur de Co pur n'a pas pu être déterminée, la taille des inclusions douces cœur-coquille est estimée à environ 7,4 nm. Dans les nanofilms, l'interdiffusion mène préférentiellement à la phase cubique (CoFe)₃Pt, ne formant la phase L1₀ que marginalement.

Du point de vue magnétique, une forte augmentation des moments orbitaux et de spins du Fe et du Co ont été observés en XMCD. Les moments du Fe augmentent avec la teneur en Co, tandis que ceux du Co diminuent. Si la tendance est bonne, le nombre de trous $3d$ utilisé dans les calculs des règles de somme du Co est cependant à prendre avec prudence et influe sur les valeurs absolues des moments (les moments étant proportionnels au nombre de trous). Pour améliorer l'estimation de ces moments, il est nécessaire de déterminer la proportion de Co sous forme *fcc* et (CoFe)₃Pt, et de caractériser plus précisément les taux de Co et de Fe dans la phase L1₂. La coercivité mesurée aux seuils Fe et Co révèle le comportement composite équivalent à une phase magnétique unique, les moments se retournant en même temps, quelle que soit la concentration en Co.

Les analyses à 4 K n'ont pas permis d'observer un découplage des deux phases ferromagnétiques. La température n'est probablement pas suffisamment basse, puisqu'une différence de moins de 10% des longueurs d'échange et des parois de domaine était attendue. L'analyse FORC a révélé une double distribution de coercivité, invisible sur les courbes d'aimantation : elles indiquent des inhomogénéités de champ de retournement, certainement causées par des différences locales de concentration en Fe et Co, et donc une structure différente.

L'orientation de l'axe *c* préférentiellement hors-plan de l'échantillon suggérée par la DRX semble en accord avec l'anisotropie du moment orbital vu en XMCD, mais les effets de

saturation de la détection TEY ne sont pas à exclure.

Les tentatives de limitation de la diffusion par recuits flash se montrent encourageantes, mais modifient grandement la morphologie des films. Le dépôt de FePt en couches plus minces donne d'excellents résultats, et leur analyse FORC ne donne qu'une seule et même distribution de coercivité.

Perspectives

La proximité du Fe et du Co dans le tableau périodique donne un contraste en Z faible ($\Delta Z = 1$), ce qui a été source de nombreuses difficultés, tant en EXAFS qu'en EDX. Une étude purement structurale pourrait peut-être apporter de nombreux renseignements sur l'interdiffusion matrice-agrégats en utilisant une matrice de type $L1_0$ non magnétique. L'utilisation de AuCu pour la matrice pourrait permettre de mieux caractériser la taille du cœur de Co après recuit. Cet alliage présente en effet un diagramme de phase similaire à celui de Fe-Pt et du Co-Pt (figure 6.1). En particulier, les phases Au_3Cu et $AuCu_3$ sont $L1_2$, et la phase AuCu est $L1_0$ [205] ($a = b = 3,98 \text{ \AA}$, $c = 3,69 \text{ \AA}$ [206]). La température de mise en ordre bien plus basse pourrait alors permettre de réaliser des échantillons de temps de recuits différents, puis une analyse EXAFS permettrait la même étude du voisinage des agrégats de Co en fonction du recuit. La différence de nombre de protons entre le Co et le Cu est toujours assez faible ($\Delta Z = 2$), mais la matrice diamagnétique permettrait des analyses Zero-Field-Cool/Field-Cool (ZFC/FC) qui donnerait la distribution de l'énergie d'anisotropie magnétique $K_u \times V$, et donc de la taille du cœur de Co pur [207, 195].

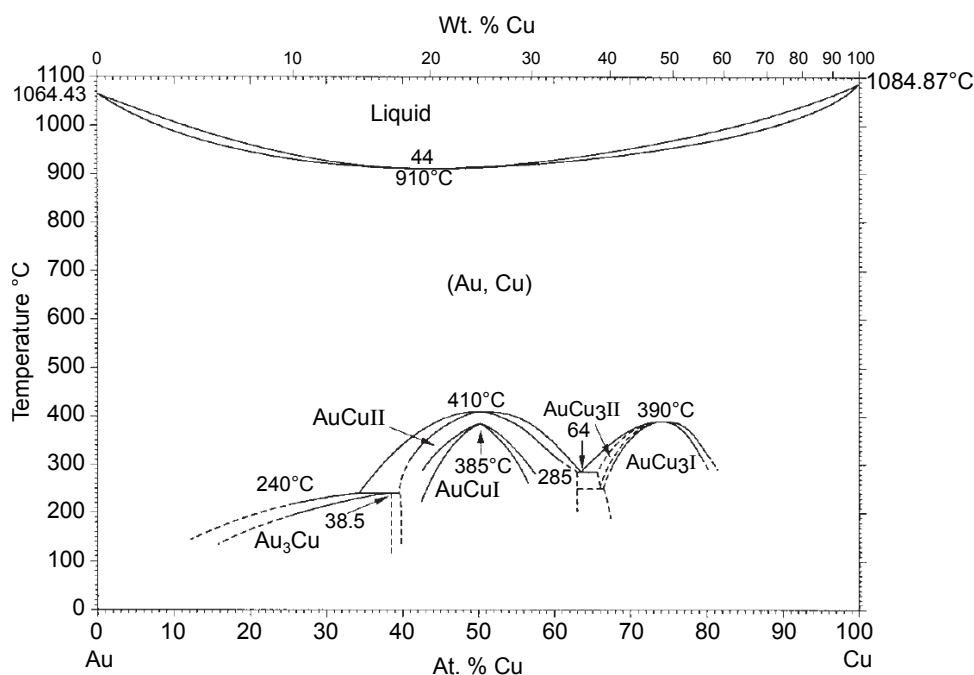


Figure 6.1 – Diagramme de phase Au-Cu en fonction de la température [23]. Les phases Au_3Cu et $AuCu_3$ sont $L1_2$, et la phase AuCu est $L1_0$ [205].

L'étude des nanocomposites Co@FePt en diffraction locale telle que réalisée sur la ligne BM02-D2AM de l'ESRF peut également apporter des informations structurales intéressantes : une taille du faisceau de $100 \times 100 \mu\text{m}$ permettrait de compléter l'étude en balayage déjà entamée en AFM (composition), MOKE (magnétisme global) et en XMCD (magnétisme chimiquement spécifique) afin d'apporter les informations sur la structure en fonction de la teneur en Co. Le suivi des taches de diffraction les plus intenses Co-*fcc*(111) et FePt-L1₀(001) indiquerait plus précisément les zones de formations préférentielle de la phase (CoFe)₃Pt.

S'il est peu probable d'envisager la réalisation d'aimants permanents massifs par la synthèse et les matériaux utilisés au cours de cette thèse (dont l'objet était d'étudier le principe des aimants nanocomposites dans un système modèle), de nombreux points peuvent être améliorés et restent à étudier afin de mieux comprendre les mécanismes de retournement et le couplage inter-phases.

Le remplacement des agrégats de Co par des agrégats de Fe₆₅Co₃₅ à l'aimantation bien supérieure peut être un moyen simple d'améliorer les performances magnétiques. L'effet de la taille des agrégats reste également à étudier (les échantillons 1200 V réalisés ayant souffert d'une oxydation), en particulier, à partir de quelle taille d'agrégats observe-t-on un découplage des phases dure et douce.

Concernant la matrice, outre des couches plus fines, une synthèse sur un substrat de MgO est susceptible d'amener une meilleure texturation de l'axe *c* tout en préservant une morphologie de couche continue.

Les aimants permanents ne sont pas le seul domaine d'application des nanocomposites. Comme vu en section 1.4, le besoin d'accroître les densités de stockage des mémoires magnétiques nécessite des astuces pour permettre de faciliter l'écriture. On peut imaginer l'utilisation de grains de FePt couplée à une concentration graduelle en agrégats de Co près de la tête d'écriture. Une étude du retournement et de la stabilité de l'aimantation (nucléation en surface, température) est pour cela nécessaire.

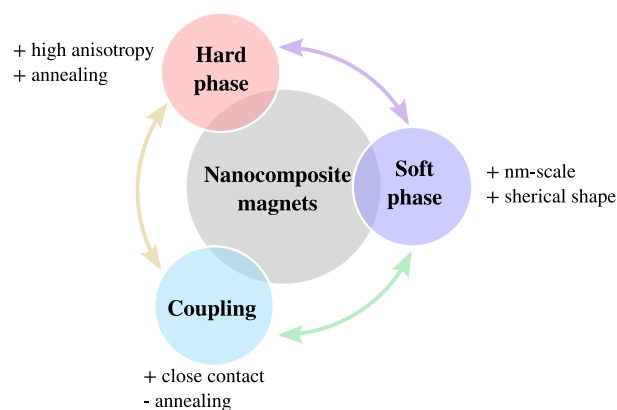


Figure 6.2 – Diagramme de paramètres influençant les performances des nanocomposites Co@FePt.

Références

- [1] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [2] R. Skomski and J.M.D. Coey. Magnetic anisotropy — how much is enough for a permanent magnet? *Scripta Materialia*, 112:3–8, Feb 2016.
- [3] Etienne du Trémolet De Lacheisserie and M Cyrot. *Magnétisme. I, Fondements (Collection Grenoble sciences)*. EDP Sciences, 2000.
- [4] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, 96(1):99–102, Oct 1954.
- [5] Michel Bertin, Jean Pierre Faroux, and Jacques Renault. *Electromagnétisme 4: Milieux diélectriques et milieux aimantés*. Dunod Université, 1984.
- [6] Ralph Skomski. *Simple models of magnetism*. Oxford University Press, 2008.
- [7] E C Stoner. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [8] H Kronmüller. Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets. *physica status solidi (b)*, 144(1):385–396, 1987.
- [9] Nicola Jones. Materials science: The pull of stronger magnets. *Nature*, 472(7341):22–23, Apr 2011.
- [10] W. A. J. J. Velge and K. H. J. Buschow. Magnetic and crystallographic properties of some rare earth cobalt compounds with CaZn_5 structure. *Journal of Applied Physics*, 39(3):1717–1720, Feb 1968.
- [11] J.M.D. Coey. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets. *Engineering*, 6(2):119–131, Feb 2020.
- [12] Eiichi Goto, Nobuo Hayashi, Takaaki Miyashita, and Keisuke Nakagawa. Magnetization and switching characteristics of composite thin magnetic films. *Journal of Applied Physics*, 36(9):2951–2958, Sep 1965.
- [13] Eckart F Kneller and Reinhard Hawig. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4):3588–3560, 1991.
- [14] Ralph Skomski and JMD Coey. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. *Physical Review B*, 48(21):15812, 1993.
- [15] Ralph Skomski, Priyanka Manchanda, Pankaj K. Kumar, B. Balamurugan, Arti Kashyap, and D. J. Sellmyer. Predicting the future of permanent-magnet materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(7):3215–3220, Jul 2013.

- [16] H Moumeni, S Alleg, and JM Greneche. Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 386(1-2):12–19, 2005.
- [17] M Jamet, M Négrier, V Dupuis, J Tuaille-Combes, P Mélinon, A Pérez, W Wernsdorfer, B Barbara, and B Baguenard. Interface magnetic anisotropy in cobalt clusters embedded in a platinum matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 237(3):293–301, Dec 2001.
- [18] M Jamet, W Wernsdorfer, C Thirion, D Mailly, V Dupuis, P Melinon, and A Perez. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster. *Physical Review Letters*, 86(20):4676, 2001.
- [19] Ikuo Ohnuma, Hirotohi Enoki, Osamu Ikeda, Ryosuke Kainuma, Hiroshi Ohtani, Bo Sundman, and Kiyohito Ishida. Phase equilibria in the Fe–Co binary system. *Acta Materialia*, 50(2):379–393, Jan 2002.
- [20] V. Dupuis, G. Khadra, S. Linas, A. Hillion, L. Gagnaniello, A. Tamion, J. Tuaille-Combes, L. Bardotti, F. Tournus, E. Otero, and et al. Magnetic moments in chemically ordered mass-selected CoPt and FePt clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 383:73–77, Jun 2015.
- [21] Choong-Shik Yoo, Per Söderlind, and Hyunchae Cynn. The phase diagram of cobalt at high pressure and temperature: the stability of-cobalt and new-cobalt. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(20):L311, 1998.
- [22] Pascal Andreazza, Véronique Pierron-Bohnes, Florent Tournus, Caroline Andreazza-Vignolle, and Véronique Dupuis. Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys: from thin films to supported clusters. *Surface Science Reports*, 70(2):188–258, Jun 2015.
- [23] William F Gale and Terry C Totemeier. *Smithells metals reference book*. Elsevier, 2003.
- [24] O. Gutfleisch, J. Lyubina, K.-H. Müller, and L. Schultz. FePt hard magnets. *Advanced Engineering Materials*, 7(4):208–212, Apr 2005.
- [25] Gaspare Varvaro and Francesca Casoli. *Ultrahigh-density magnetic recording: storage materials and media designs*. CRC Press, 2016.
- [26] RA Ristau, K Barmak, LH Lewis, KR Coffey, and JK Howard. On the relationship of high coercivity and L1₀ ordered phase in CoPt and FePt thin films. *Journal of applied physics*, 86(8):4527–4533, 1999.
- [27] MR Visokay and R Sinclair. Direct formation of ordered CoPt and FePt compound thin films by sputtering. *Applied Physics Letters*, 66(13):1692–1694, 1995.
- [28] Jingsheng Chen, Chengjun Sun, and Gan Moog Chow. A review of L1₀-FePt films for high-density magnetic recording. *International Journal of Product Development*, 5(3/4):238, 2008.

- [29] Tomoyuki Maeda, Tadashi Kai, Akira Kikitsu, Toshihiko Nagase, and Jun-ichi Akiyama. Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu. *Applied physics letters*, 80(12):2147–2149, 2002.
- [30] CL Platt, KW Wierman, EB Svedberg, R Van de Veerdonk, JK Howard, AG Roy, and DE Laughlin. L1₀ ordering and microstructure of FePt thin films with Cu, Ag, and Au additive. *Journal of Applied Physics*, 92(10):6104–6109, 2002.
- [31] YZ Zhou, JS Chen, GM Chow, and JP Wang. Structure and magnetic properties of in-plane oriented FePt-Ag nanocomposites. *Journal of applied physics*, 93(10):7577–7579, 2003.
- [32] Toshio Suzuki, Kiko Harada, Naoki Honda, and Kuzuhiro Ouchi. Preparation of ordered Fe-Pt thin films for perpendicular magnetic recording media. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 193(1-3):85–88, 1999.
- [33] D Ravelosona, C Chappert, V Mathet, and H Bernas. Chemical order induced by He⁺ ion irradiation in FePt(001) films. *Journal of Applied Physics*, 87(9):5771–5773, 2000.
- [34] D Ravelosona, C Chappert, V Mathet, and H Bernas. Chemical order induced by ion irradiation in FePt(001) films. *Applied Physics Letters*, 76(2):236–238, 2000.
- [35] Masato Watanabe and Motofumi Homma. Perpendicular magnetization of epitaxial FePt(001) thin films with high squareness and high coercive force. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 10A):L1264–L1267, Oct 1996.
- [36] Márcio M. Soares, Hélio C. N. Tolentino, Maurizio De Santis, Aline Y. Ramos, and Júlio C. Cezar. Highly anisotropic epitaxial L1₀ FePt on Pt(001). *Journal of Applied Physics*, 109(7):07D725, Apr 2011.
- [37] H. Zeng, M. L. Yan, N. Powers, and D. J. Sellmyer. Orientation-controlled nonepitaxial L1₀ CoPt and FePt films. *Applied Physics Letters*, 80(13):2350–2352, Apr 2002.
- [38] Y. Liu, T. A. George, Ralph Skomski, and D. J. Sellmyer. Aligned and exchange-coupled FePt-based films. *Applied Physics Letters*, 99(17):172504, Oct 2011.
- [39] Y. Liu, T. A. George, R. Skomski, and D. J. Sellmyer. Aligned and exchange-coupled L1₀ (Fe,Co)Pt-based magnetic films. *Journal of Applied Physics*, 111(7):07B537, Apr 2012.
- [40] Jan F Herbst, John J Croat, Frederick E Pinkerton, and WB Yelon. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B. *Physical Review B*, 29(7):4176, 1984.
- [41] Koichi Momma and Fujio Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011.
- [42] Brian FG Johnson. Nanoparticles in catalysis. *Topics in Catalysis*, 24(1):147–159, 2003.

- [43] Didier Astruc. *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons, 2008.
- [44] RH Kodama. Magnetic nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200(1-3):359–372, 1999.
- [45] Sergey P Gubin. *Magnetic nanoparticles*. John Wiley & Sons, 2009.
- [46] E Cottancin and M Pellarin. *Optical probes of the chemical structure in metallic nanoalloys*. Elsevier: Amsterdam, 2013.
- [47] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical properties of metal clusters*, volume 25. Springer Science & Business Media, 2013.
- [48] Oleg V Salata. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1):1–6, 2004.
- [49] David A Giljohann, Dwight S Seferos, Weston L Daniel, Matthew D Massich, Pinal C Patel, and Chad A Mirkin. Gold nanoparticles for biology and medicine. *Spherical Nucleic Acids*, pages 55–90, 2020.
- [50] Riccardo Ferrando. *Structure and properties of nanoalloys*. Frontiers of nanoscience. Elsevier, 2016.
- [51] Robert Vajtai. *Springer handbook of nanomaterials*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [52] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3):845–910, Mar 2008.
- [53] Louis Néel. Influence des fluctuations thermiques sur l’aimantation des substances ferromagnétiques massives. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie Des Sciences*, 228(14):1210–1212, 1949.
- [54] William Fuller Brown Jr. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical review*, 130(5):1677, 1963.
- [55] J.L. Dormann. Le phénomène de superparamagnétisme. *Revue de Physique Appliquée*, 16(6):275–301, 1981.
- [56] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472–2475, Nov 1988.
- [57] Uwe Hartmann. *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance: Fundamentals and Industrial Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [58] Hans Jürgen Richter. Recent advances in the recording physics of thin-film media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(21):R147–R168, Nov 1999.
- [59] Stanley H Charap, Pu-Ling Lu, and Yanjun He. Thermal stability of recorded information at high densities. *IEEE Transactions on Magnetics*, 33(1):978–983, 1997.

- [60] M. M. Vopson, E. Zemaityte, M. Spreitzer, and E. Namvar. Multiferroic composites for magnetic data storage beyond the super-paramagnetic limit. *Journal of Applied Physics*, 116(11):113910, Sep 2014.
- [61] Robert E Rottmayer, Sharat Batra, Dorothea Buechel, William A Challener, Julius Hohlfield, Yukiko Kubota, Lei Li, Bin Lu, Christophe Mihalcea, Keith Mountfield, et al. Heat-assisted magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(10):2417–2421, 2006.
- [62] Mark H Kryder, Edward C Gage, Terry W McDaniel, William A Challener, Robert E Rottmayer, Ganping Ju, Yiao-Tee Hsia, and M Fatih Erden. Heat assisted magnetic recording. *Proceedings of the IEEE*, 96(11):1810–1835, 2008.
- [63] Jian-Gang Zhu, Xiaochun Zhu, and Yuhui Tang. Microwave assisted magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(1):125–131, 2007.
- [64] Satoshi Okamoto, Nobuaki Kikuchi, Masaki Furuta, Osamu Kitakami, and Takehito Shimatsu. Microwave assisted magnetic recording technologies and related physics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(35):353001, 2015.
- [65] RH Victora and Xiao Shen. Composite media for perpendicular magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(2):537–542, 2005.
- [66] JS Chen, LS Huang, JF Hu, G Ju, and GM Chow. FePt–C graded media for ultra-high density magnetic recording. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(18):185001, 2010.
- [67] R. Skomski, T. A. George, and D. J. Sellmyer. Nucleation and wall motion in graded media. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07F531, Apr 2008.
- [68] Kai-Zhong Gao and H Neal Bertram. Magnetic recording configuration for densities beyond 1 Tb/in² and data rates beyond 1 Gb/s. *IEEE transactions on magnetics*, 38(6):3675–3683, 2002.
- [69] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 1 edition, Jan 2001.
- [70] D. Goll, A. Breitling, L. Gu, P. A. van Aken, and W. Sigle. Experimental realization of graded L1₀-FePt/Fe composite media with perpendicular magnetization. *Journal of Applied Physics*, 104(8):083903, Oct 2008.
- [71] D. Suess. Multilayer exchange spring media for magnetic recording. *Applied Physics Letters*, 89(11):113105, Sep 2006.
- [72] A. Goncharov, T. Schrefl, G. Hrkac, J. Dean, S. Bance, D. Suess, O. Ertl, F. Dorfbauer, and J. Fidler. Recording simulations on graded media for area densities of up to 1 Tbit/in². *Applied Physics Letters*, 91(22):222502, Nov 2007.
- [73] K Mitsuzuka, Takehito Shimatsu, Hiroaki Muraoka, H Aoi, Nobuaki Kikuchi, and Osamu Kitakami. Magnetic properties of Co-Pt/Co hard/soft stacked dot arrays. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07C504, 2008.

- [74] Hao Wang, Haibao Zhao, Tofizur Rahman, Yousuke Isowaki, Yoshiyuki Kamata, Tomoyuki Maeda, Hiroyuki Hieda, Akira Kikitsu, and Jian-Ping Wang. Fabrication and characterization of FePt exchange coupled composite and graded bit patterned media. *IEEE transactions on magnetics*, 49(2):707–712, 2013.
- [75] R Coehoorn, DB De Mooij, and C De Waard. Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase. *J. Magnet. Magnet. Mater*, 80:101–104, 1989.
- [76] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow. Novel permanent magnetic materials made by rapid quenching. *Le Journal de Physique Colloques*, 49(C8):C8–669–C8–670, Dec 1988.
- [77] Norman C Koon and BN Das. Magnetic properties of amorphous and crystallized $(\text{Fe}_{0.82}\text{B}_{0.18})_{0.9}\text{Tb}_{0.05}\text{La}_{0.05}$. *Applied Physics Letters*, 39(10):840–842, 1981.
- [78] J. Ding, P.G. McCormick, and R. Street. Structure and magnetic properties of mechanically alloyed $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 191(2):197–201, Feb 1993.
- [79] Chuanbing Rong, Ying Zhang, Narayan Poudyal, Xiangyuan Xiong, Matthew J Kramer, and J Ping Liu. Fabrication of bulk nanocomposite magnets via severe plastic deformation and warm compaction. *Applied Physics Letters*, 96(10):102513, 2010.
- [80] S. Sun. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460):1989–1992, Mar 2000.
- [81] Kevin Elkins, Daren Li, Narayan Poudyal, Vikas Nandwana, Zhiqiang Jin, Kanghua Chen, and J Ping Liu. Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(14):2306, 2005.
- [82] Shouheng Sun and Hao Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28):8204–8205, 2002.
- [83] Hao Zeng, Jing Li, J. P. Liu, Zhong L. Wang, and Shouheng Sun. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 420(6914):395–398, Nov 2002.
- [84] Fei Liu, Jinghan Zhu, Wenlong Yang, Yunhe Dong, Yanglong Hou, Chenzhen Zhang, Han Yin, and Shouheng Sun. Building nanocomposite magnets by coating a hard magnetic core with a soft magnetic shell. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(8):2176–2180, 2014.
- [85] Ming Yue and Xiangyi Zhang. Fabrication of bulk nanostructured permanent magnets with high energy density: challenges and approaches. *Nanoscale*, 9(11):3674–3697, 2017.
- [86] Stefan M Parhofer, Joachim Wecker, Christian Kuhrt, Gunter Gieres, and Ludwig Schultz. Remanence enhancement due to exchange coupling in multilayers of hard- and softmagnetic phases. *IEEE Transactions on Magnetics*, 32(5):4437–4439, 1996.

- [87] M Shindo, M Ishizone, H Kato, T Miyazaki, and A Sakuma. Exchange-spring behavior in sputter-deposited α -Fe/Nd₂Fe₁₄B multilayer magnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 161:L1–L5, 1996.
- [88] Balamurugan Balasubramanian, Bhaskar Das, Ralph Skomski, Wenyong Y Zhang, and David J Sellmyer. Novel nanostructured rare-earth-free magnetic materials with high energy products. *Advanced Materials*, 25(42):6090–6093, 2013.
- [89] Balamurugan Balasubramanian, Pinaki Mukherjee, Ralph Skomski, Priyanka Manchanda, Bhaskar Das, and David J Sellmyer. Magnetic nanostructuring and overcoming Brown’s paradox to realize extraordinary high-temperature energy products. *Scientific reports*, 4(1):1–6, 2014.
- [90] S Okamoto, N Kikuchi, O Kitakami, T Miyazaki, Y Shimada, and K Fukamichi. Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of FePt(001) epitaxial films. *Physical Review B*, 66(2):024413, 2002.
- [91] David E Powers, Steven G Hansen, ME Geusic, AC Puiiu, JB Hopkins, TG Dietz, MA Duncan, PRR Langridge-Smith, and RE Smalley. Supersonic metal cluster beams: laser photoionization studies of copper cluster (Cu₂). *The Journal of Physical Chemistry*, 86(14):2556–2560, 1982.
- [92] Paolo Milani and Walt A deHeer. Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters. *Review of scientific instruments*, 61(7):1835–1838, 1990.
- [93] M Pellarin, E Cottancin, J Lermé, JL Vialle, JP Wolf, M Broyer, V Paillard, V Dupuis, A Perez, JP Perez, et al. High-efficiency cluster laser vaporization sources based on Ti: sapphire lasers. *Chemical physics letters*, 224(3-4):338–344, 1994.
- [94] R Alayan, L Arnaud, M Broyer, E Cottancin, J Lermé, JL Vialle, and M Pellarin. Morphology and growth of metal clusters in the gas phase: A transition from spherical to ramified structures. *Physical Review B*, 73(12):125444, 2006.
- [95] John Bardeen, Leon N Cooper, and John Robert Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical review*, 108(5):1175, 1957.
- [96] Brian David Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics letters*, 1(7):251–253, 1962.
- [97] John Clarke and Alex I Braginski. *The SQUID handbook: Applications of SQUIDs and SQUID systems*. John Wiley & Sons, 2006.
- [98] Richard P Feynman, Robert B Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman lectures on physics: volume 3: quantum mechanics*. American Association of Physics Teachers, 1965.
- [99] Wolfgang Wernsdorfer. *Magnétométrie à micro-SQUID pour l’étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles*. Theses, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, March 1996.
- [100] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, and H. C. Pollock. Radiation from electrons in a synchrotron. *Physical Review*, 71(11):829–830, Jun 1947.

- [101] Boon K Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer Berlin, 2014.
- [102] B. Ravel and M. Newville. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4):537–541, Jul 2005.
- [103] Scott Calvin. *XAFS for Everyone*. CRC press, 2013.
- [104] J. J. Rehr, R. C. Albers, and S. I. Zabinsky. High-order multiple-scattering calculations of X-ray-absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 69(23):3397–3400, Dec 1992.
- [105] A. Rogalev and F. Wilhelm. Magnetic circular dichroism in the hard X-ray range. *The Physics of Metals and Metallography*, 116(13):1285–1336, Dec 2015.
- [106] J. Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1–3):470–497, Oct 1999.
- [107] J. L. Erskine and E. A. Stern. Calculation of the $M_{2,3}$ magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 12(11):5016–5024, Dec 1975.
- [108] 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, 1987.
- [109] J. Stöhr and R. Nakajima. Magnetic properties of transition-metal multilayers studied with X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy. *IBM Journal of Research and Development*, 42(1):73–88, Jan 1998.
- [110] Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm, Nicolas Jaouen, José Goulon, and Jean-Paul Kappler. *X-ray Magnetic Circular Dichroism: Historical Perspective and Recent Highlights*, volume 697 of *Lecture Notes in Physics*, page 71–93. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler, and A. Rogalev. Experimental and theoretical X-ray magnetic-circular-dichroism study of the magnetic properties of $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ thin films. *Physical Review B*, 62(2):1157–1166, Jul 2000.
- [114] Yoshiaki Yonamoto, Toshihiko Yokoyama, Kenta Amemiya, Daiju Matsumura, and Toshiaki Ohta. Magnetism of an ultrathin Mn film on $\text{Co}(100)$ and the effect of oxidation studied by X-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review B*, 63(21):214406, May 2001.

- [115] A. I. Figueroa, J. Bartolomé, L. M. García, F. Bartolomé, O. Bunău, J. Stankiewicz, L. Ruiz, J. M. González-Calbet, F. Petroff, C. Deranlot, and et al. Structural and magnetic properties of granular Co-Pt multilayers with perpendicular magnetic anisotropy. *Physical Review B*, 90(17):174421, Nov 2014.
- [116] 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.
- [117] I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreyssé. Calculated magnetic properties of low-dimensional systems: the AuCu- and AuCu₃-type ferromagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242–245:27–32, Apr 2002.
- [118] Shoya Sakamoto, Kumar Srinivasan, Rui Zhang, Oleg Krupin, Keisuke Ikeda, Goro Shibata, Yosuke Nonaka, Zhendong Chi, Masako Sakamaki, Kenta Amemiya, and et al. Effects of cobalt substitution in L1₀-(Fe,Co)Pt thin films. *Physical Review B*, 96(14):144437, Oct 2017.
- [119] Gerrit van der Laan. Magnetic linear X-ray dichroism as a probe of the magnetocrystalline anisotropy. *Physical Review Letters*, 82(3):640–643, Jan 1999.
- [120] C Antoniak, J Lindner, M Spasova, D Sudfeld, M Acet, M Farle, K Fauth, U Wiedwald, H-G Boyen, P Ziemann, et al. Enhanced orbital magnetism in Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles. *Physical review letters*, 97(11):117201, 2006.
- [121] Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm, José Goulon, and Gérard Goujon. Advanced instrumentation for X-ray magnetic circular dichroism. In *Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources*, pages 289–314. Springer, 2013.
- [122] Charles Paleo, Véronique Dupuis, Fabrice Wilhelm, Andrei Rogalev, Olivier Proux, Olivier Boisron, Isabelle Kieffer, Thierry Epicier, Matthieu Bugnet, and Damien Le Roy. Interplay between local structure and magnetic properties of graded exchange-coupled Co@FePt nanocomposite films. *Physical Review B*, 102(22):224409, Dec 2020.
- [123] P Ohresser, E Otero, F Choueikani, K Chen, S Stanescu, F Deschamps, T Moreno, F Polack, B Lagarde, and F Marteau. DEIMOS: A beamline dedicated to dichroism measurements in the 350–2500 eV energy range. *Rev. Sci. Instrum.*, page 9, 2014.
- [124] L Joly, E Otero, F Choueikani, F Marteau, L Chapuis, and P Ohresser. Fast continuous energy scan with dynamic coupling of the monochromator and undulator at the DEIMOS beamline. *Journal of synchrotron radiation*, 21(3):502–506, 2014.
- [125] Michel Sassi, Carolyn I. Pearce, Paul S. Bagus, Elke Arenholz, and Kevin M. Rosso. First-principles Fe L_{2,3}-edge and O K-edge XANES and XMCD spectra for iron oxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(40):7613–7618, Oct 2017.
- [126] Reiko Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda. Electron-yield saturation effects in L-edge X-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni. *Physical Review B*, 59(9):6421–6429, Mar 1999.

- [127] Y. U. Idzerda, C. J. Gutierrez, L. H. Tjeng, H.-J. Lin, G. Meigs, and C. T. Chen. Magnetic circular dichroism of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ single-crystal thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 127(1–2):109–114, 1993.
- [128] P. E. Champness. *Electron diffraction in the transmission electron microscope*. Microscopy handbooks. BIOS Scientific Publishers, 2001.
- [129] R.F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer International Publishing, 2016.
- [130] Christian Kisielowski, B Freitag, M Bischoff, H Van Lin, S Lazar, Georg Knippels, Peter Tiemeijer, Maarten van der Stam, Sebastian von Harrach, Michael Stekelenburg, et al. Detection of single atoms and buried defects in three dimensions by aberration-corrected electron microscope with 0.5 Å information limit. *Microscopy and Microanalysis*, 14(5):469, 2008.
- [131] G. Cliff and G. W. Lorimer. The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, 103(2):203–207, Mar 1975.
- [132] SD Bader and ER Moog. Magnetic properties of novel epitaxial films. *Journal of applied physics*, 61(8):3729–3734, 1987.
- [133] Henry T Minden. Scatter matrix algorithm for the transverse Kerr magneto-optic effect in multilayer optical film structures. *Applied optics*, 29(27):3955–3960, 1990.
- [134] Andre Dias, Gabriel Gomez, Dominique Givord, Marlio Bonfim, and Nora M. Dempsey. Preparation and characterisation of compositionally graded SmCo films. *AIP Advances*, 7(5):056227, May 2017.
- [135] M Mayer. Simnra user’s guide, report ipp 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997; M. Mayer. In *AIP conference proceedings*, volume 475, page 541, 1999.
- [136] Wei-Kan Chu, James W. Mayer, and Marc-A. Nicolet. *Backscattering spectrometry*. Academic Press, 1978.
- [137] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, Mar 1986.
- [138] Franz J. Giessibl and Calvin F. Quate. Exploring the nanoworld with atomic force microscopy. *Physics Today*, 59(12):44–50, Dec 2006.
- [139] R Van Hardeveld and F Hartog. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. *Surface Science*, 15(2):189–230, 1969.
- [140] Chang Soo Kim, Jonathan J. Sapan, Stephanie Moyerman, Kangho Lee, Eric E. Fullerton, and Mark H. Kryder. Thickness and temperature effects on magnetic properties and roughness of L_{10} -ordered FePt films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46(6):2282–2285, Jun 2010.
- [141] M. H. Hong, K. Hono, and M. Watanabe. Microstructure of FePt/Pt magnetic thin films with high perpendicular coercivity. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4403–4409, Oct 1998.

- [142] Bernard Dennis Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [143] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, and R. Jongebreur. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38(1):1–22, Aug 1983.
- [144] S. D. Willoughby, R. A. Stern, R. Duplessis, J. M. MacLaren, M. E. McHenry, and D. E. Laughlin. Electronic structure calculations of hexagonal and cubic phases of Co_3Pt . *Journal of Applied Physics*, 93(10):7145–7147, May 2003.
- [145] RR Duplessis, RA Stern, and JM MacLaren. Phase stability criteria for cubic and orthorhombic Fe_3Pt and Fe_3Pd . *Journal of applied physics*, 95(11):6589–6591, 2004.
- [146] E. O. Smigelskas, A. D.; Kirkendall. Zinc diffusion in alpha brass. *Trans. AIME*, 171:130, 1947.
- [147] Hideo Nakajima. The discovery and acceptance of the Kirkendall effect: The result of a short research career. *JOM*, 49(6):15–19, Jun 1997.
- [148] Zequn Mei, Mudasir Ahmad, Mason Hu, and Gnyaneshwar Ramakrishna. Kirkendall voids at Cu/solder interface and their effects on solder joint reliability. In *Proceedings Electronic Components and Technology, 2005. ECTC'05.*, pages 415–420. IEEE, 2005.
- [149] Yi-Wun Wang, YW Lin, and C Robert Kao. Kirkendall voids formation in the reaction between Ni-doped SnAg lead-free solders and different Cu substrates. *Microelectronics Reliability*, 49(3):248–252, 2009.
- [150] Doosoo Kim, Jong-hyeon Chang, Jungil Park, and James Jungho Pak. Formation and behavior of Kirkendall voids within intermetallic layers of solder joints. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(7):703–716, 2011.
- [151] Tao-Chi Liu, Chien-Min Liu, Yi-Sa Huang, Chih Chen, and King-Ning Tu. Eliminate Kirkendall voids in solder reactions on nanotwinned copper. *Scripta Materialia*, 68(5):241–244, 2013.
- [152] N M Souza-Neto, A Y Ramos, H C N Tolentino, and Y Joly. Depth dependent local structures in CoPt thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 190:012112, Nov 2009.
- [153] Jong-Il Park, Min Gyu Kim, Young-wook Jun, Jae Sung Lee, Woo-ram Lee, and Jinwoo Cheon. Characterization of superparamagnetic “core-shell” nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic “solid solution” nanoalloys. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29):9072–9078, Jul 2004.
- [154] A. Maziewski, P. Mazalski, Z. Kurant, M. O. Liedke, J. McCord, J. Fassbender, J. Ferré, A. Mougin, A. Wawro, L. T. Baczewski, and et al. Tailoring of magnetism in Pt/Co/Pt ultrathin films by ion irradiation. *Physical Review B*, 85(5):054427, Feb 2012.

- [155] Tohru Ishitani and Toshie Yaguchi. Cross-sectional sample preparation by focused ion beam: A review of ion-sample interaction. *Microscopy research and technique*, 35(4):320–333, 1996.
- [156] T. Kaiser, W. Sigle, D. Goll, N. H. Goo, V. Srot, P. A. van Aken, E. Detemple, and W. Jäger. Transmission electron microscopy study of the intermixing of Fe–Pt multilayers. *Journal of Applied Physics*, 103(6):063913, Mar 2008.
- [157] Rainer Straubinger, Andreas Beyer, and Kerstin Volz. Preparation and loading process of single crystalline samples into a gas environmental cell holder for in situ atomic resolution scanning transmission electron microscopic observation. *Microscopy and Microanalysis*, 22(3):515, 2016.
- [158] J M D Coey. Novel permanent magnetic materials. *Physica Scripta*, T39:21–28, Jan 1991.
- [159] R. Skomski, J. P. Liu, and D. J. Sellmyer. Hysteresis-loop overskewing in the light of a novel nucleation mode. *Journal of Applied Physics*, 87(9):6334–6336, May 2000.
- [160] J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu, and D. J. Sellmyer. High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers. *Applied Physics Letters*, 72(4):483–485, Jan 1998.
- [161] L Nataf, F Decremps, JC Chervin, O Mathon, S Pascarelli, J Kamarád, F Baudelet, A Congeduti, and JP Itié. High-pressure magnetic study of Fe-Ni and Fe-Pt invar alloys. *Physical Review B*, 80(13):134404, 2009.
- [162] Ghassan Khadra. *Magnetic and structural properties of size-selected FeCo nanoparticle assemblies*. Theses, Université Claude Bernard - Lyon I, September 2015.
- [163] J. M. MacLaren, T. C. Schulthess, W. H. Butler, Roberta Sutton, and Michael McHenry. Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo. *Journal of Applied Physics*, 85(8):4833–4835, Apr 1999.
- [164] K Adachi. *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Neue Serie: = Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Gruppe 3 Bd. 19 Teilbd. a: Kristall- und Festkörperphysik = Crystal and solid state physics Magnetische Eigenschaften von Metallen = Magnetic properties of metals 3d-, 4d- und 5d-Elemente, Legierungen und Verbindungen*. Springer, 1986.
- [165] JS Faulkner and RG Jordan. *Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives*. Springer Science & Business Media, 1994.
- [166] O Šipr, J Minár, S Mankovsky, and H Ebert. Influence of composition, many-body effects, spin-orbit coupling, and disorder on magnetism of Co-Pt solid-state systems. *Physical Review B*, 78(14):12, 2008.
- [167] Harold Basch, M. D. Newton, and J. W. Moskowitz. The electronic structure of small nickel atom clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 73(9):4492–4510, Nov 1980.

- [168] F Luis, F Bartolomé, F Petroff, J Bartolomé, L. M García, C Deranlot, H Jaffrès, M. J Martínez, P Bencok, F Wilhelm, and et al. Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping. *Europhysics Letters (EPL)*, 76(1):142–148, Oct 2006.
- [169] D A Eastham, P M Denby, A Harrison, I W Kirkman, and A G Whittaker. Enhanced magnetocrystalline anisotropy in deposited cobalt clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(3):605–612, Jan 2002.
- [170] D A Eastham, Y Qiang, T H Maddock, J Kraft, J-P Schille, G S Thompson, and H Haberland. Quenching of ferromagnetism in cobalt clusters embedded in copper. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(37):L497–L502, Sep 1997.
- [171] A Perlov, A Yaresko, and V Antonov. Py-lmto, a spin-polarized relativistic linear muffin-tin orbitals package for electronic structure calculations. *PY-LMTO, A Spinpolarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations*, unpublished, 1995.
- [172] Till Burkert, Lars Nordström, Olle Eriksson, and Olle Heinonen. Giant magnetic anisotropy in tetragonal FeCo alloys. *Physical Review Letters*, 93(2):027203, Jul 2004.
- [173] Tetsuro Ueno, Jaivardhan Sinha, Nobuhito Inami, Yasuo Takeichi, Seiji Mitani, Kanta Ono, and Masamitsu Hayashi. Enhanced orbital magnetic moments in magnetic heterostructures with interface perpendicular magnetic anisotropy. *Scientific Reports*, 5(1):14858, Dec 2015.
- [174] W.F. Hu, H.K. Yuan, H. Chen, G.Z. Wang, and G.L. Zhang. Structural and magnetic properties of CoPt clusters. *Physics Letters A*, 378(3):198–206, Jan 2014.
- [175] Patrick Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B*, 39(1):865–868, Jan 1989.
- [176] P. Bruno and J. P. Renard. Magnetic surface anisotropy of transition metal ultrathin films. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 49(5):499–506, Nov 1989.
- [177] C Andersson, B Sanyal, O Eriksson, L Nordstrom, O Karis, D Arvanitis, T Konishi, E Holub-Krappe, and J Hunter Dunn. Influence of ligand states on the relationship between orbital moment and magnetocrystalline anisotropy. *Physical Review Letters*, page 4, 2007.
- [178] U. Atxitia, D. Hinzke, O. Chubykalo-Fesenko, U. Nowak, H. Kachkachi, O. N. Mryasov, R. F. Evans, and R. W. Chantrell. Multiscale modeling of magnetic materials: Temperature dependence of the exchange stiffness. *Physical Review B*, 82(13):134440, Oct 2010.
- [179] R. Moreno, R. F. L. Evans, S. Khmelevskyi, M. C. Muñoz, R. W. Chantrell, and O. Chubykalo-Fesenko. Temperature-dependent exchange stiffness and domain wall width in Co. *Physical Review B*, 94(10):104433, Sep 2016.

- [180] M. D. Kuz'min. Shape of temperature dependence of spontaneous magnetization of ferromagnets: Quantitative analysis. *Physical Review Letters*, 94(10):107204, Mar 2005.
- [181] J Crangle. Lix. the magnetic moments of cobalt-copper alloys. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 46(376):499–513, 1955.
- [182] J Crangle and GM Goodman. The magnetization of pure iron and nickel. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 321(1547):477–491, 1971.
- [183] RH Victora and Pin-Wei Huang. Simulation of heat-assisted magnetic recording using renormalized media cells. *IEEE transactions on magnetics*, 49(2):751–757, 2013.
- [184] Junjie Song, J. Wang, Dan Wei, Y. K. Takahashi, and K. Hono. Micromagnetic studies at finite temperature on FePt–C granular films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 53(11):1–4, Nov 2017.
- [185] C Papusoi, S Jain, R Admana, B Ozdol, C Ophus, M Desai, and R Acharya. The effect of film thickness on Curie temperature distribution and magnetization reversal mechanism for granular L₁₀ FePt films. *Appl. Phys.*, page 22, 2017.
- [186] Kodai Niitsu. Temperature dependence of magnetic exchange stiffness in iron and nickel. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(39):39LT01, Sep 2020.
- [187] Andrew P. Roberts, Christopher R. Pike, and Kenneth L. Verosub. First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B12):28461–28475, Dec 2000.
- [188] Ferenc Preisach. Über die magnetische nachwirkung. *Zeitschrift für physik*, 94(5-6):277–302, 1935.
- [189] MA Krasnoselskii and AV Pokrovskii. Systems with hysteresis (Russian) nauka, 1983.
- [190] I. Mayergoyz. Mathematical models of hysteresis. *IEEE Transactions on Magnetics*, 22(5):603–608, 1986.
- [191] Gergely Zimanyi. Theories of the FORC method, Jul 2015.
- [192] Costin-Ionuț Dobrotă and Alexandru Stancu. What does a first-order reversal curve diagram really mean? a study case: Array of ferromagnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, 113(4):043928, Jan 2013.
- [193] Xiao Wen, Jennifer S. Andrew, and David P. Arnold. Exchange-coupled hard magnetic Fe-Co/CoPt nanocomposite films fabricated by electro-infiltration. *AIP Advances*, 7(5):056225, May 2017.
- [194] R Skomski. Nanomagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(20):R841–R896, May 2003.

- [195] M Jamet, V Dupuis, P Mélinon, G Guiraud, A Pérez, W Wernsdorfer, A Traverse, and B Baguenard. Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in a niobium matrix. *Physical Review B*, 62(1):493, 2000.
- [196] Isabelle Gomes de Moraes. *Nanofabrication of hard-soft magnetic nanocomposites*. Theses, Université Grenoble Alpes, November 2020.
- [197] Pierre-Frédéric Sibeud, Éric Beaugnon, and Pont Gilles. Dispositif et procédé de chauffage d'un objet sous un champ magnétique intense (PCT, n° EP 2012/068498).
- [198] J Buschbeck, S Fähler, M Weisheit, K Leistner, J McCord, B Rellinghaus, and L Schultz. Thermodynamics and kinetics during pulsed laser annealing and patterning of FePt films. *Journal of applied physics*, 100(12):123901, 2006.
- [199] C Brombacher, C Schubert, K Neupert, M Kehr, J Donges, and M Albrecht. Influence of annealing time on structural and magnetic properties of rapid thermally annealed FePt films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(35):355001, aug 2011.
- [200] C. Brombacher, C. Schubert, M. Daniel, A. Liebig, G. Beddies, T. Schumann, W. Skorupa, J. Donges, S. Häberlein, and M. Albrecht. Chemical ordering of FePt films using millisecond flash-lamp annealing. *Journal of Applied Physics*, 111(2):023902, Jan 2012.
- [201] Bertram Eugene Warren. *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [202] Jae-Song Kim and Yang-Mo Koo. Thickness dependence of (001) texture evolution in FePt thin films on an amorphous substrate. *Thin Solid Films*, 516(6):1147–1154, Jan 2008.
- [203] Yuki Inaba, Iulica Zana, Caleb Swartz, Yukiko Kubota, Tim Klemmer, J. W. Harrell, and Gregory B. Thompson. Time-temperature-transformation measurements of FePt thin films in the millisecond regime using pulse laser processing. *Journal of Applied Physics*, 108(10):103907, Nov 2010.
- [204] Luke AW Green, Trinh T Thuy, Derrick M Mott, Shinya Maenosono, and Nguyen Thi Kim Thanh. Multicore magnetic FePt nanoparticles: controlled formation and properties. *RSC Advances*, 4(3):1039–1044, 2014.
- [205] P. P. Fedorov and S. N. Volkov. Au–Cu phase diagram. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(6):772–775, Jun 2016.
- [206] CH Johansson and JO Linde. Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-systems. *Annalen der Physik*, 417(1):1–48, 1936.
- [207] 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, May 2011.
- [208] O. Akdogan, A. Dobrynin, D. Le Roy, N. M. Dempsey, and D. Givord. Superferrimagnetism in hard Nd-Fe-B thick films, an original concept for coercivity enhancement. *Journal of Applied Physics*, 115(17):17A764, May 2014.

-
- [209] A. N. Dobrynin and D. Givord. Exchange bias in a Co/CoO/Co trilayer with two different ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Physical Review B*, 85(1):014413, Jan 2012.
- [210] M Farle, K Baberschke, U Stetter, A Aspelmeier, and F Gerhardter. Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on the growth conditions. *Physical Review B*, 47(17):11571, 1993.
- [211] Y Mimura, N Imamura, T Kobayashi, A Okada, and Y Koshiro. Magnetic properties of amorphous alloy films of Fe with Gd, Tb, Dy, Ho, or Er. *Journal of Applied Physics*, 49(3):1208–1215, 1978.
- [212] Charles Paleo, Fabrice Wilhelm, Philippe Ohresser, Edwige Otero, Andre Dias, Nora M Dempsey, Olivier Boisron, Clément Albin, Véronique Dupuis, and Damien Le Roy. Magnetic hardness of graded interface exchange spring L1₀-FePt films with Co nanoinclusions. working paper or preprint, October 2021.

Table des figures

1.1	Facteur démagnétisant \mathcal{D} pour différentes formes et selon différentes directions [1, 2].	3
1.2	(a) Courbe d'induction en fonction de l'excitation magnétique; (b) Courbe d'aimantation en fonction de l'excitation magnétique, montrant le champ coercitif H_c , l'aimantation à saturation M_s et l'aimantation rémanente M_r	4
1.3	(a) Représentation de l'origine du moment orbital d'un électron par son mouvement autour du noyau, tout comme (b) un courant électrique I dans une spire permet la création d'un champ magnétique.	4
1.4	Fonctions de distribution radiales des sous-couches électroniques externes du cobalt et du gadolinium. Les distances repérées par une flèche sont les distances inter-atomiques minimales des éléments purs. Les sous-couches incomplètes, responsables du magnétisme, sont grisées (image de [3]).	6
1.5	Représentation des moments magnétiques pour les différents types de matériaux existants.	7
1.6	Illustration des domaines de Weiss d'un matériau magnétique.	7
1.7	Influence du nombre de domaines de Weiss sur le champ rayonné par un cristal ferromagnétique. Une augmentation du nombre de domaines permet la diminution du champ rayonné, mais les parois étant énergivores, il y a équilibre entre pertes par le rayonnement et par le nombre de parois. Figure adaptée de [5].	7
1.8	Types de parois de domaines : (a) paroi de Néel; (b) paroi de Bloch.	8
1.9	(a) Courbe de Bethe-Slater de l'intégrale d'échange J_{ex} en fonction de la distance d entre les spins. (b) Schéma d'une particule magnétique anisotrope montrant l'axe de facile aimantation, vers lequel le moment tend préférentiellement à s'aligner.	9
1.10	Effet de la température sur les ferromagnétiques et les antiferromagnétiques.	11
1.11	(a) Modèle de Stoner-Wohlfarth de la description du retournement d'une particule anisotrope mono-domaine. (b) Profil d'énergie d'une particule de Stoner-Wohlfarth en fonction de l'angle entre \vec{M} et l'axe de facile aimantation, pour différentes valeurs de champ.	12
1.12	(a) Courbes d'hystérésis de la composante parallèle au champ H du moment, pour différents angles entre H et EA. (b) Astroïde de Stoner-Wohlfarth, représentation du champ de retournement.	13
1.13	Produit énergétique sur la courbe d'induction. L'aire en bleu est l'aire maximale que l'on peut obtenir pour un rectangle sous la courbe.	15
1.14	Évolution du produit énergétique en fonction du temps (image de [1]).	15
1.15	Moment par atome en fonction du nombre d'électrons de valence [1].	16
1.16	Champ coercitif en fonction du temps de broyage du SmCo_5 [10].	17
1.17	Influence de la microstructure et de la synthèse sur le produit énergétique. (a) Grains orientés obtenus par frittage, (b) grains orientés et liés dans une résine non magnétique, (c) grains orientés aléatoirement obtenus par frittage, (d) grains orientés aléatoirement liés dans une résine non magnétique [11]. f est un facteur de remplissage.	17
1.18	Principe d'un aimant nanocomposite, combinant une phase ferromagnétique dure à forte anisotropie magnéto-cristalline et une phase douce à forte aimantation, dans le cas d'un bon et d'un mauvais couplage.	18
1.19	Influence de la géométrie et du rayon de l'inclusion douce sur le champ de nucléation. Pour l'inclusion en couches minces, l'épaisseur est de $2R$. Issu de [15].	19
1.20	(a) Diagramme de phase Fe-Co en fonction de la température [19, 20]. (b) Diagramme pression-température du Co [21].	21
1.21	(a) Diagramme de phase Fe-Pt en fonction de la température [23].	22

1.22	(a) Diagramme de phase Co-Pt en fonction de la température [23].	24
1.23	Structure cristalline du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [40]. Visualisation par Vesta [41].	24
1.24	Géométrie d'agrégats. (a) Octaèdre, (b) Octaèdre tronqué, (c) Cubo-octaèdre [51]. (d) Grossissement sur un octaèdre tronqué de 4 atomes par arête, mettant en évidence une facette carrée et une facette hexagonale. Alliages bimétalliques : (e) Structure cœur-coquille (f) Janus (g) alliage (h) tri-couches [52].	26
1.25	Enregistrement sur support magnétique longitudinal et perpendiculaire.	28
1.26	Média à anisotropie perpendiculaire graduelle. Issu de [67].	29
1.27	(a) Principe de la trempe sur roue. Le métal dans le creuset est fondu par des bobines d'induction. Un gaz appliqué à l'arrière va forcer la sortie du métal en fusion sur la roue qui va rapidement le refroidir pour former des rubans. La vitesse de refroidissement dépend de la vitesse de rotation de la roue. (b) Broyage par moulin à billes.	29
1.28	(a) Influence de la composition sur la coercivité du nanocomposite $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. (b) Courbe d'hystérésis de la composition optimale $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77,0}\text{B}_{18,5}$ correspondant environ à $(\text{Fe}_3\text{B})_{2,8}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{2,3}$ [75].	30
1.29	Images TEM de nanoparticules auto-assemblées (a,b) $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ de 6 nm. (c,d) $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ de 4 nm [80]. (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4(8 \text{ nm})@\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}(4 \text{ nm})$ (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4(12 \text{ nm})@\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}(4 \text{ nm})$ [83]	32
1.30	(a) Images HAADF et EDS aux seuils Hf, Co et Fe d'un nanocomposite 0,22% $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$. (b) Schéma du nanocomposite $\text{HfCo}_7@\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ dont les axes de facile aimantation sont alignés. (c) Courbes MH à 300 K de ces nanocomposites pour différentes teneurs en $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ [89].	33
2.1	Schéma du PLYRA.	36
2.2	Bloc source de la chambre de nucléation. Le barreau effectue un mouvement hélicoïdal, ce qui permet une abrasion uniforme.	37
2.3	Déviateur électrostatique, lentilles magnétiques et micro-balance à quartz.	37
2.4	Types de dépôt possibles : (a) dépôt séquentiel (en couches); (b) co-dépôt.	39
2.5	Types d'échantillons réalisés : (a) nanocomposite (NC) $\text{Co}@\text{FePt}$; (b) nanofilm (NF) CoFePt	40
2.6	Principe d'une jonction Josephson. Deux supraconducteurs sont séparés par un isolant (ou un métal non supraconducteur). Les paires de Cooper peuvent passer d'un supraconducteur à l'autre par effet tunnel, créant un courant électrique.	41
2.7	(a) Représentation schématique d'un DC-SQUID comportant deux jonctions Josephson identiques. (b) Courant critique en fonction du flux traversant la boucle.	42
2.8	Schéma de principe d'un accélérateur synchrotron. Une seule beamline est représentée ici pour la clarté. Dans la réalité, de nombreuses lignes de lumière sont disposées tangentes à l'anneau de stockage.	43
2.9	Schéma de principe d'un onduleur. Les électrons entrent en haut à gauche et sont déviés de nombreuses fois par les aimants. À chaque déviation, des photons sont émis (© Arpad Horvath, Bastian Holst, CC BY-SA 3.0).	44
2.10	Courbe d'absorption mettant en évidence les différents seuils d'absorption (Adapté de Atenderholt, CC BY-SA 3.0).	45
2.11	Courbe d'absorption X mettant en évidence le XANES et l'EXAFS.	45
2.12	Étapes d'analyse d'un signal d'absorption X. (a) Signal brut d'absorption X $\mu(E)$; (b) Signal sans pente et normalisé; (c) Fonction EXAFS $\chi(k)$ sans bruit de fond; (d) Signal pondéré par k^2 permettant aux pics à grand k de ressortir; (e) amplitude de la Transformée de Fourier (TF) de $\chi(k)$: fonction de distribution radiale $R(\text{Å})$	47
2.13	Origine du signal XMCD par le modèle en deux étapes. Figure adaptée de [109].	49
2.14	Grandeurs utiles au calcul des règles de somme.	51

2.15	Exemple de correction d'une hystérèse au seuil Fe, enregistrée en TEY.	52
2.16	Principe d'émission d'électrons Auger, utilisés en TEY.	54
2.17	Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission en mode TEM, STEM et champ sombre. En STEM et DF, le faisceau est déplacé pour obtenir une image complète de l'échantillon.	55
2.18	Schéma d'un microscope électronique en transmission commercial avec ses différents composants (Adapté de Gringer, CC BY-SA 3.0).	57
2.19	Schéma des différents effets de l'interaction électrons-matière.	58
2.20	Schémas de (a) l'effet Faraday et de (b) l'effet Kerr magnéto-optique. Le matériau magnétique est représenté en bleu. La polarisation (rectiligne) est déviée après interaction d'un angle β avec la direction de polarisation initiale.	60
2.21	Scanning-MOKE. La bobine et le faisceau restent fixes. Seul l'échantillon est déplacé dans le plan. La bobine permet l'aimantation hors-plan avant mesure.	61
2.22	Principe de fonctionnement de l'AFM.	63
2.23	Potentiel de Lennard-Jones U_{L-J} des interactions pointe-surface en fonction de leur distance d	63
3.1	Spectre RBS de l'échantillon de FePt.	66
3.2	Spectre RBS de l'échantillon de 30% Co NC.	67
3.3	Spectre RBS de l'échantillon de 30% Co NF.	67
3.4	(a) Image TEM d'agrégats de Co 600 V sur grille de Cu et (b) distribution de taille associée avec ajustement gaussien.	68
3.5	(a) Image TEM d'agrégats de FeCo 300 V sur grille de Cu et (b) distribution de taille associée avec ajustement gaussien.	69
3.6	(a) Image TEM d'agrégats de FeCo 600 V sur grille de Cu et (b) distribution de taille associée avec ajustement gaussien.	69
3.7	Agrégat <i>fcc</i> en octaèdre tronqué de 11 atomes par arête.	70
3.8	(a) Image TEM d'agrégats de Pt/agrégats de Co 600 V/Pt sur grille de Cu, avec une densité d'agrégats équivalente à une couche de NC 30% Co. Les agrégats apparaissent en plus sombre.	70
3.9	Diffractogrammes de rayons X à 2θ d'échantillons de FePt recuits pendant 20 min à différentes températures T_a . Les pics (001), (200) et (002) indiquent la présence de la phase $L1_0$, et apparaissent pour des recuits à des températures supérieures à 650°C	71
3.10	Schéma de l'influence de la présence d'agrégats de Co sur la dispersion de l'axe c de la matrice de FePt.	72
3.11	Cartographie AFM de la surface d'un NC 30% Co recuit et lignes de profils extraites aux abscisses indiquées par des flèches.	73
3.12	(a) Schéma de l'échantillon analysé en E-TEM au CLYM. Le faisceau d'électrons vient du dessus de l'échantillon et traverse les couches. (b) Schéma d'une Protochips fusion.	74
3.13	Images TEM à différentes focalisations. Les agrégats (plus sombres) et des plans atomiques sont visibles.	74
3.14	Images TEM des échantillons et TF avant, pendant et après recuit à 700°C , et zoom sur les deux premières TF.	75
3.15	Cartographies EDX Co (raie K_{α_1}), Fe (K_{α_1}) et Pt (L_{α_1}) ainsi que l'image STEM-ADF pour l'échantillon non recuit, après recuit à 700°C , et après recuit à 975°C	76
3.16	Comparaison de (a) l'amplitude et (b) la partie réelle de la TF de l'EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co aux 3 seuils.	78
3.17	Partie réelle de la TF de l'EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co avec film de FePt $L1_0$ au seuil K du Fe.	79

3.18	FePt-L1 ₀ mettant en évidence les plus proches voisins d'un atome absorbeur de Fe, au centre. Cet atome a 8 plus proches voisins de Pt hors plan, et 4 plus proches voisins de Fe dans le plan.	79
3.19	Effet de la polarisation sur l'échantillon (a) NC et (b) NF au seuil du Fe.	80
3.20	Partie réelle de la TF de l'EXAFS pour un NC et un NF tous deux à 30% Co avec film de FePt L1 ₀ aux 3 seuils avec leurs meilleurs <i>fits</i> associés.	81
3.21	Amplitude et partie réelle de la TF de l'EXAFS pour le 30% Co (a) NC et (b) NF avec les meilleurs <i>fits</i> pour chaque seuil.	82
3.22	Oscillations EXAFS pondérées, amplitude et partie réelle de la TF pour l'échantillon NC 30% Co avec le <i>fit</i> X ₃ Pt réalisé sur les plus proches voisins (<i>nearest neighbours</i> , NN) homo et hétéro-atomiques.	84
3.23	Schéma de coupe de deux stades de diffusion d'un agrégat de Co dans une matrice de FePt. (a) État initial : agrégat pristine de Co dans la matrice. (b) Agrégat après 20 étapes de diffusions. (c,d) Vue des images (a) et (b) sans matrice et tournées de 60°.	85
3.24	Schéma de coupe de l'agrégat diffusé pour lequel $N_{Co-Co} = 4,2$. La représentation (a) montre que des atomes de la matrice peuvent parvenir jusqu'au centre de l'inclusion. La représentation (b) sans les atomes de la matrice montre la très forte teneur en Co qui subsiste.	85
3.25	Diagrammes de phase CoPt et FePt [23].	86
3.26	Diagramme de phase X-Pt ($X = Co+Fe$) autour de 700°C.	86
3.27	(a) Nombre de liaisons Co-Co en fonction de l'itération du programme de diffusion. (b) Profil de concentration en Co+Fe de l'agrégat diffusé en fonction de la distance au centre de l'agrégat initial pour la 120 ^e itération.	86
3.28	Spectres XANES et XLD d'échantillons NC, NF (tous deux à 20% Co), L1 ₀ (FePt et CoPt) et feuille métallique de Co <i>hcp</i> (a) au seuil <i>K</i> du Fe et (b) du Co. Le spectre du CoPt-L1 ₀ est issu de [154].	88
3.29	Profil de dépôt des agrégats (a) Cartographie de la densité surfacique d'agrégats de Co obtenue par les mesures AFM. (b) Profil de densité le long de la droite $X = 0$ (la droite en pointillés est un guide visuel). (c) Profil schématique de la densité en agrégats sur le substrat.	89
3.30	Cartographie de l'intensité X absorbée aux seuils <i>K</i> du Fe et <i>L</i> ₃ du Pt sur un échantillon NC 30% Co, et rapport d'intensité Fe/Pt. L'échantillon n'est pas tourné dans la même direction que la cartographie AFM de la figure 3.29 due à une manipulation réalisée à distance.	91
3.31	Tracé de la ligne balayée en EXAFS et profil de concentration en Co le long de cette ligne, calculé grâce aux données d'absorption et à la caractérisation AFM.	91
3.32	Amplitude de la TF de l'EXAFS aux trois seuils.	92
3.33	Amplitude de la TF de l'EXAFS au seuil du <i>K</i> du Fe pour un échantillon de FePt-L1 ₀	93
3.34	Nombre de liaisons aux plus proches voisins Co-Pt et Co-(Co,Fe) en fonction de la teneur en Co. Les droites en pointillés de simples guides visuels.	93
3.35	Amplitude et partie réelle de la TF de l'EXAFS pour le 10% Co (a) NC et (b) NF avec les meilleurs <i>fits</i> pour chaque seuil.	95
3.36	Principe de réalisation d'une lame mince par FIB (vue dans le plan de dépôt des couches minces). (a) Découpe de la zone d'intérêt. (b) Amincissement au FIB. (c) Lamme mince obtenue. La zone mince centrale a une épaisseur d'une dizaine de manomètres qui permet au faisceau d'électron de passer en transmission.	97

3.37	Images Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'une lame mince sur son support en Cu (a) et laissant apparaître plusieurs fenêtres d'observation (b) , chacune ayant été amincie au FIB. (c) Grossissement sur une fenêtre d'observation faisant apparaître le substrat de Si, les couches de protection pour le FIB riches en Pt (gris clair et gris foncé) et la couche mince au centre (mince liserai clair).	98
3.38	Clichés de diffraction électronique effectués sur les lames minces crue (partie gauche) et recuite (partie droite). Les pics non attribués correspondent au substrat de Si, et l'anneau provient de la protection amorphe de Pt-C.	99
3.39	Image STEM-ADF et comparaison de l'affichage par défaut du logiciel de cartographie EDX (au seuil du Co) et de l'affichage issu de notre traitement en Python à partir des données brutes des détecteurs, avec une cartographie semi-quantitative.	99
3.40	Spectre EDX tel qu'enregistré par les détecteurs mettant en évidence les pics d'intérêt pour notre étude.	100
3.41	Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe, et Pt d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC cru. Le nombre au haut à droite de chaque cartographie EDX indique le nombre de coups total reçu par le détecteur après intégration au seuil considéré, qui définit la limite supérieure de l'échelle de couleur (qui diffère donc d'une cartographie à une autre).	101
3.42	Images STEM-ADF et cartographies semi-quantitatives EDX Co, Fe, Pt, Si et C d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC cru.	102
3.43	Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe et Pt d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC cru et profils de composition aux trois seuils le long de la ligne représentée par un trait.	103
3.44	Taille des inclusions de Co à largeur à mi-hauteur (FWHM) sur 4 inclusions de l'échantillon <i>as-prepared</i> .	103
3.45	Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe et Pt d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC recuit à 700°C pendant 20 min.	104
3.46	Images STEM-ADF et cartographies EDX Co, Fe et Pt d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon NC recuit à 700°C pendant 20 min et profils de composition aux trois seuils le long de la ligne représentée par un trait.	104
3.47	Température appliquée en fonction du temps. Les recuits sont faits à température de plus en plus élevée (100, 200, 300, 400 et 700°C), pendant une durée de 2 min avant extinction du chauffage puis acquisition. Les deux dernières images (<i>Views</i> 6 et 7) ont été réalisées sur une zone différente, et pour le dernier recuit à 650°C, l'acquisition a été faite pendant le recuit après 5 min du début.	105
3.48	Images STEM, cartographies EDX et composition le long de la ligne en pointillés pour la première lame recuite <i>in-situ</i> . L'échelle de couleur est la même à un seuil donné.	107
3.49	Images STEM, cartographies EDX et composition le long de la ligne en pointillés pour la première lame recuite <i>in-situ</i> . L'échelle de couleur est la même à un seuil donné.	108
3.50	Température appliquée en fonction du temps. Les recuits sont faits à 250 et 400°C, pendant une durée de plus en plus longue (1 s, 1 s, 5 min et 10 min), avec des rampes à 40°C/min en montée.	108
3.51	Images STEM, cartographies EDX et composition le long de la ligne en pointillés pour la seconde lame recuite <i>in-situ</i> . L'échelle de couleur est la même à un seuil donné.	109
3.52	Profils de composition sur la ligne en bleu sur l'image STEM après les recuits successifs. Le profil de Co est également présenté en courbes normalisées à 1 (à droite) pour voir l'évolution de la largeur à mi-hauteur.	110

3.53	Vue schématique de la distribution des phases autour de la position initiale du centre d'un agrégat de Co, en fonction du recuit et issue de l'analyse EDX montrant les phases $L1_0$ (Co+Fe<65%), X_3Pt (Co+Fe>65%) et la zone où le taux de Co est supérieur à 35%.	110
3.54	Profil de diffusion unidimensionnel du Co dans du FePt pour différents temps de recuit.	112
3.55	Évolution du profil de concentration de l'agrégat issu de la loi de Fick montrant les phases $L1_0$ (Co+Fe<65%), X_3Pt (Co+Fe>65%) et la zone où le taux de Co est supérieur à 35%.	112
4.1	Correction de la composante diamagnétique du substrat.	115
4.2	Champ coercitif des échantillons de FePt en fonction de la température de recuit, pour une durée de 20 min (analyses dans le plan).	115
4.3	Courbes MH dans le plan et à température ambiante d'échantillons 30% Co NC et NF et d'un échantillon de FePt- $L1_0$, tous recuits à 700°C pendant 20 min.	116
4.4	Champ coercitif en fonction de la teneur en Co pour les NC et les NF, et courbe $\mu_0 M_s/2$ (mesures dans le plan). Les courbes en pointillés sont des guides visuels.	118
4.5	Courbes hystérésis SQUID normalisées à température ambiante hors plan et dans le plan d'échantillons (a) NC et (b) NF à 10% en Co. On peut remarquer une convexité près de la rémanence sur la courbe du NF, qui témoigne de la présence d'au moins deux phases magnétiques.	118
4.6	Courbes hystérésis SQUID normalisées à température ambiante hors plan et dans le plan d'échantillons (a) NC et (b) NF corrigé d'un facteur démagnétisant effectif précisé entre parenthèses.	119
4.7	Cartographies de coercivité S-MOKE avec superposition des cycles mesurés pour (a) un échantillon de FePt (b) un NC 30% Co.	120
4.8	(a) Influence de la teneur en Co sur le champ coercitif, déduit des mesures AFM et S-MOKE (la courbe en pointillés est un guide visuel). (b) Profil schématique de la concentration en agrégat de Co dans un NC.	121
4.9	Courbes MH XMCD mesurées aux seuils K du Co et du Fe pour des NC (a) 5% Co et (b) 20% Co. Les fortes fluctuations au seuil du Co de la courbe (a) sont dues à la faible teneur en Co. L'écart entre 0,5 et 1 T des courbes aux deux seuils de la figure (b) est probablement dû à l'incidence rasante, qui sonde des parties sans Co de l'échantillon.	122
4.10	Signal XMCD d'échantillons NC et NF à 20% Co, et FePt- $L1_0$ au seuil K du Fe.	122
4.11	Signal XMCD d'échantillons NC et NF à 20% Co, CoPt- $L1_0$ (mesuré par Maziewski <i>et al.</i> [154]), et d'une référence de Co <i>fcc</i> au seuil K du Co.	123
4.12	Champ coercitif en fonction de la teneur en Co mesuré sur un même échantillon NC en balayage le long de la tache d'agrégats. Mesures effectuées aux seuils L_3 du Fe et du Co.	124
4.13	Courbes XAS (moyenne circulaire droite et gauche) et XMCD aux (a) seuils du Fe et (b) du Co pour différentes teneurs en Co.	125
4.14	Courbe XAS aux seuils du Co pour une teneur en Co d'environ 5%. La déformation du signal est attribuable aux oscillations EXAFS du Fe.	125
4.15	Valeurs de μ_L et μ_S en fonction de la concentration en agrégats de Co (a) pour le Fe et (b) pour le Co. Les lignes en pointillés sont des guides visuels.	126
4.16	Rapport μ_L/μ_S en fonction et μ_S en fonction de la teneur en Co pour l'échantillon NC Co@FePt et diverses références [117, 20, 164, 165, 166, 163, 162], toutes issues de matériaux massifs, excepté lorsque <i>clusters</i> est spécifié.	127

4.17	Rapport moment orbital/spin en fonction et moment de spin en fonction (a) de la teneur en métaux de transition $3d$ (Co+Fe) pour l'échantillon NC Co@FePt et diverses références issues de matériaux massifs, excepté lorsque <i>clusters</i> est spécifié (b) en fonction de la teneur en Co, comparé aux échantillons de $Fe_xCo_{1-x}Pt$ de Sakamoto <i>et al.</i> [118].	128
4.18	Aimantation réduite $M_s/M_s(0)$ en fonction de la température réduite T/T_C pour le Co, le Fe et le FePt-L1 ₀	131
4.19	Cycles <i>MH</i> à 4 K mesurés aux seuils L_3 du Fe et du Co.	132
4.20	Champ coercitif en fonction de la teneur en Co mesuré sur un même échantillon NC en balayage le long de la tache d'agrégats, et à deux températures de recuits différentes (550°C et 700°C). Mesures effectuées aux seuils L_3 du Fe et du Co.	133
4.21	Signaux XAS d'un NC comportant des agrégats de 1200 V aux seuils du Fe et du Co, présentant une forte oxydation.	134
4.22	Opérateur $\hat{\gamma}_{H_a, H_b}$ d'un hystéron magnétique.	135
4.23	(a) Cycle majeur et courbe de renversement du premier ordre des hystérons dont la valeur de retournement <i>down</i> est H_a . Chaque point de cette courbe dont l'ordonnée n'est pas égale à M_a correspond au retournement d'hystérons dont la valeur de retournement <i>up</i> est H_b . (b) Exemple d'acquisitions de données FORC.	136
4.24	Cycles d'une particule mono-domaine de champ de retournement H_{sw} (a) isolée et (b) plongée dans un champ d'interaction H_{int} . Adapté de [187].	136
4.25	Configurations typiques observées sur des diagrammes FORC selon la prédominance des interactions d'échange ou dipolaires [191].	137
4.26	(a) Cycles <i>MH</i> FORC d'un échantillon NC 20% Co et (b) diagramme FORC associé. Les courbes <i>MH</i> laissent apparaître des erreurs de mesures qui ont dû être corrigées.	137
4.27	(a) Diagramme FORC d'un échantillon NC 20% Co avec lignes de profils en surimpression et (b,c) profils correspondants. Les courbes en traits continus sont des interpolations gaussiennes et bi-gaussiennes.	138
5.1	Diagramme <i>time-temperature-transformation</i> de Inaba <i>et al.</i> [203]. Le temps de recuit effectif représente la durée réelle pendant laquelle la diffusion peut avoir lieu, lorsque la température est supérieure à l'énergie d'activation de la diffusion.	143
5.2	(a) Four LASER utilisé pour les recuits à l'institut Néel. (b) Échantillon de FePt avant recuit.	143
5.3	Courbes SQUID des échantillons recuits flash à différentes températures (550, 750 ou 950°C) et durées (30 ou 300 s).	144
5.4	Schéma de découpe des échantillons recuits flash à l'IRCER. Les parties A, B et C sont du FePt. D et E sont les parties FePt prélevées sur le NC et sont susceptibles de comporter un peu d'agrégats de Co. F comporte une quantité non négligeable d'agrégats de Co, et G et H comportent environ 30% Co.	145
5.5	Diffractogrammes de rayons X à 2θ des échantillons recuits à Limoges.	146
5.6	Courbes <i>MH</i> à température ambiante des échantillons de FePt recuits pendant 2 (B) et 10 s (C) dans et hors plan.	147
5.7	Profil de rugosité et cartographie AFM pour les trois échantillons de FePt non recuit, recuit pendant 2 s et recuit pendant 10 s.	148
5.8	Images MEB des échantillons de FePt recuits à 2 et 10 s, et 30% Co NC recuits à 10 et 60 s.	148
5.9	Images STEM-ADF et cartographies EDX Fe (raie K_{α_1}) et Pt (M_I) d'une lame mince réalisée à partir d'un échantillon recuit à Limoges. La zone la plus sombre à gauche est le substrat de Si, les deux couches plus à droite sont des couches de protection riches en Pt ajoutées après recuit pour la préparation de la lame mince (avant amincissement par FIB).	150

5.10	Schémas d'un (a) échantillon classique 6 couches de FePt et d'un (b) échantillon de FePt 35 couches.	150
5.11	Courbes SQUID dans et hors du plan d'un échantillon FePt de 35 couches recuit à 500°C pendant 5 min. La courbe en pointillés est la mesure hors-plan non corrigées du facteur démagnétisant.	151
5.12	Courbes SQUID dans le plan d'un échantillon NC 10% Co 35 couches recuit à 550°C pendant 5 min puis 600°C pendant 5 min.	152
5.13	Cycles <i>MH</i> FORC d'un échantillon NC 10% Co, sur une partie pauvre en agrégats (a,c) et une zone plus riche en agrégats (b,d) avec les diagrammes FORC associés. Les lignes bleues sur les diagrammes correspondent aux îlots observés sur le FORC 20% Co classique (partie 4.3).	153
6.1	Diagramme de phase Au-Cu en fonction de la température [23]. Les phases Au ₃ Cu et AuCu ₃ sont L ₁₂ , et la phase AuCu est L ₁₀ [205].	156
6.2	Diagramme de paramètres influençant les performances des nanocomposites Co@FePt.	157
A1.1	Principe du renforcement de coercivité obtenu par couplage superferrimagnétique de type cœur-coquille. Dans la situation du bas, la coercivité est augmentée par le besoin de créer un mur de domaine supplémentaire à l'interface cœur-coquille. Issu de [208].	187
A1.2	(a) Modèle de couplage superferrimagnétique de macro-spins avec les notations.	188
A1.3	Exemple de profil d'énergie mettant en évidence la présence de deux puits de potentiels, correspondant aux deux positions pour lesquelles M_1 est proche de son axe facile.	190
A1.4	Astroïdes de Stoner-Wohlfarth obtenues pour différentes valeurs de couplage σ (en $\text{J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$).	191
A1.5	Astroïdes de Stoner-Wohlfarth mettant en évidence un changement de comportement pour $\sigma = 10^{20} \text{ J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$	191
A1.6	Mécanisme de retournement des macro-spins pour $\psi = 72^\circ$ et $\psi = 73^\circ$	192
A1.7	Profils d'énergie à $H = 0$, avant, et après avoir atteint le champ de retournement H_{sw} pour $\psi = 72^\circ$ et $\psi = 73^\circ$. L'angle des moments est représenté par un + blanc.	193
A1.8	Courbes d'aimantation pour différentes valeurs de l'angle ψ de l'axe facile et de couplage σ . La courbe noire est M_1/M_{s_1} et la rouge M_2/M_{s_2} . L'axe des abscisses est l'excitation magnétique $\mu_0 H$ de -2 à 2 T.	194
A1.9	Échantillons réalisés pour les études du superferrimagnétisme : (a) Co _(agrégats) /GdFe ₂ et (b) Co _(film) /GdFe ₂	195
A1.10	Courbes d'aimantation à 10 K et dérivées associées pour les échantillons Co _(agrégats) /GdFe ₂ et Co _(film) /GdFe ₂	196
A4.1	Courbes de température appliquée et de température mesurée pour les recuits flash effectués à l'institut Néel (voir section 5.1.1).	199

Liste des tableaux

1.1	Principales contributions à l'énergie d'anisotropie avec leurs ordres de grandeurs respectives et leur notation. λ_s est la magnéto-striction spontanée, et σ la contrainte [1].	10
1.2	Grandeurs caractéristiques pour différents matériaux ferromagnétiques [1].	11
1.3	Liste de divers candidats pour les phases douces et dures avec leurs propriétés [13].	20
1.4	Propriétés des alliages ordonnés et désordonnés de FePt [24].	22
1.5	Nombre d'atomes total N , d'atomes en surface N_{surface} , à l'intérieur N_{volume} et pourcentage d'atomes en surface N_{surface}/N pour des particules sphériques (Au, Ag...) de différents rayons.	25
1.6	Temps de mesures typiques de plusieurs types d'analyses magnétiques [55].	27
1.7	Propriétés de la phase tétragonale Fe ₃ B [75].	30
3.1	Caractéristiques des agrégats préparés.	69
3.2	Distances inter-réticulaires de l'échantillon observé en E-TEM après recuit à 700°C. Les valeurs tabulées sont extraites des fiches JCPDS.	75
3.3	Paramètres S_i^2 et E_0 à chaque seuil.	77
3.4	Phase pour laquelle le meilleur <i>fit</i> est obtenu, pour chaque échantillon et à chaque seuil.	82
3.5	Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon L1 ₀ -FePt.	82
3.6	Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 30% Co NC.	83
3.7	Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 30% Co NF ($X = \text{Co}, \text{Fe}$).	83
3.8	Paramètres EXAFS obtenus pour les échantillons NC 30% Co NC pour les <i>fits</i> sur les plus proches voisins (entre 1,5 et 3,0 Å) et pour une coordinance laissée libre mais de somme $N_{\text{Co,Fe}} + N_{\text{Pt}} = 12$ ($X = \text{Co}, \text{Fe}$). On obtient $N_{\text{Co-Pt}} = 3,9$. De plus, il y a autant de Fe que de Pt, donc $N_{\text{Co-matrix}} = 2 \times 3,9 = 7,8$. D'où $N_{\text{Co-Co}} = 12 - N_{\text{Co-matrix}} = 4,2$	83
3.9	Coefficients de diffusion à la température la plus proche de celle du recuit (700°C). Données de [23].	87
3.10	Paramètres S_i^2 et E_0 à chaque seuil. Les légères différences des valeurs comparées à celles du tableau 3.3, sont imputables à l' <i>upgrade</i> de l'ESRF qui a eu lieu entre les deux séries d'analyses.	90
3.11	Paramètres EXAFS obtenus en balayage sur le NC pour les <i>fits</i> sur les plus proches voisins (entre 1,5 et 3,0 Å) et pour une coordinance laissée libre mais de somme $N_{\text{Co,Fe}} + N_{\text{Pt}} = 12$ ($X = \text{Co}, \text{Fe}$).	94
3.12	Phase pour laquelle le meilleur <i>fit</i> est obtenu pour des échantillons NC et NF 10% Co et à chaque seuil.	94
3.13	Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 10% Co NC.	95
3.14	Paramètres EXAFS obtenus pour l'échantillon 10% Co NF ($X = \text{Co}, \text{Fe}$).	96
3.15	Minimum, maximum et moyenne de la teneur (en %) en Co, Fe et Pt le long des lignes de profil représentées en pointillés rouges sur les figures 3.48 et 3.49. Les <i>views</i> 6 et 7 ont été réalisées sur une zone différente des autres.	106
3.16	Minimum, maximum et moyenne de la teneur (en %) en Co, Fe et Pt le long des lignes de profil représentées en pointillés rouges sur la figure 3.51.	108
4.1	Champ coercitif et produit énergétique pour un NC, un NF, et un échantillon L1 ₀ -FePt, ainsi que pour un aimant de Nd ₂ Fe ₁₄ B à plusieurs domaines dont les axes faciles sont distribués aléatoirement, de Coey [11].	117
4.2	Moments orbital, de spin et rapport des deux aux seuils du Fe à différentes teneur en Co à 90° (RX perpendiculaires au plan de l'échantillon) et à 30°. Moments exprimés en μ_B/at	129

4.3	Moments orbital, de spin et rapport des deux aux seuils du Co à différentes teneur en Co à 90° et à 30°. Moments en μ_B/at	129
4.4	Aimantation à saturation et température nulle $M_s(0)$, température de Curie T_C et paramètres p et s [181, 182]. Les paramètres pour le FePt ont été déduits de [183, 184, 185, 1].	130
4.5	Rapport des aimantations à saturation et des longueurs d'échange à 4 K et à 300 K $M_s/M_s(0)$ pour le Co, le Fe [186] et le FePt-L1 ₀	131
4.6	Moments magnétiques orbital, de spin et rapport pour le Co et le Fe à 300 K et à 4 K à une concentration en Co proche de 15%.	132
5.1	Caractéristiques des recuits flash effectués à l'institut Néel. Le délai est le temps mis par le substrat pour atteindre la température appliquée.	144
5.2	Caractéristiques des recuits flash effectués à l'IRCER.	145
A2.1	Table de conversion des unités magnétiques (www.ieemagnetics.org)	197
A3.1	Notations cristallographiques utiles.	198

Acronymes

bcc body-centred cubic. 29

fcc face-centred cubic. 20, 21, 25, 69, 71, 80, 84, 86, 88, 97, 103, 111, 122, 126, 127, 129, 130, 155, 157

hcp hexagonal compact. 20, 69, 88, 126

AFM Atomic Force Microscopy. 62, 73, 89, 90, 120, 123, 133, 139, 147, 152, 157

AML Alternate Multi Layer. 53

APPLE-II Advanced Planar Polarised Light Emitter II. 53

BF Bright-Field. 55

DF Dark-Field. 55

DRX Diffraction de Rayons X. 71, 115, 116, 119, 133, 145, 146, 155

EDX Energy-Dispersive X-ray spectroscopy. vii, 35, 58, 59, 76, 98, 100, 102, 105, 106, 149, 156

EMPHU Electro Magnet/Permanent magnet Helical Undulator. 53

ESRF European Synchrotron Radiation Facility. 43, 52, 77, 90, 121, 157, 183

ETEM Environnemental Transmission Electron Microscopy. 57, 59, 73, 77, 105, 109, 111

EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structure. 45, 46, 77, 78, 80–82, 84, 89, 90, 97, 112, 124, 139, 155, 156, 178, 183

FIB Focused Ion Beam. 97, 100–102, 106, 149

FORC First-Order Reversal Curve. 134, 136, 137, 139, 151, 152, 155, 156

FY Fluorescence Yield. 53

LECBD Low Energy Cluster Beam Deposition. 36, 69

LINAC Linear particle accelerator. 43

MEB Microscopie Électronique à Balayage. 98, 147, 149, 152, 179

MOKE Magneto-Optical Kerr Effect. 60, 61, 89, 120, 139, 157

PLYRA Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats. 36, 69, 74

RBS Rutherford Backscattering Spectroscopy. 61, 66, 90

RSO Reciprocating Sample Option. 43

S-MOKE Scanning Magneto-Optical Kerr Effect. 61, 120, 123

SOLEIL Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE. 43, 52, 53, 121

SQUID Superconducting quantum interference device. 27, 40, 42, 43, 89, 113, 115, 118, 136, 137, 139, 143, 151

STEM Scanning Transmission Electron Microscopy. 55, 57, 59, 74, 100, 101, 106, 149, 179

STM Scanning Tunneling Microscopy. 62

TEM Transmission Electron Microscopy. 30, 31, 54–57, 59, 68, 69, 73, 97, 102, 106, 149

TEY Total Electron Yield. 51, 53, 123, 124, 129, 156

TF Transformée de Fourier. 47, 75, 77, 90, 176

UHV Ultra-High Vacuum. 36, 38

VGD Variable Groove Depth. 53

XANES X-Ray Absorption Near Edge Structure. 45, 49, 52, 53, 87, 88

XAS X-Ray Absorption Spectroscopy. 44, 49–52, 124

XLD X-Ray Linear Dichroism. 52, 53, 87, 88

XMCD X-Ray Magnetic Circular Dichroism. 48–53, 113, 121, 123, 124, 130, 132, 133, 139, 155, 157

ZFC/FC Zero-Field-Cool/Field-Cool. 156

Annexes

A1 Étude d'un système superferrimagnétique

Principe et hypothèses de simulation

Le ferrimagnétisme est un phénomène où le couplage d'échange entraîne un couplage antiparallèle entre des atomes de moments différents. Dans le cas du superferrimagnétisme, ce ne sont pas les moments d'une même phase mais deux phases qui sont couplées antiparallèles par échange à l'interface. Ce concept a été proposé par Akdogan *et al.* [208] afin d'augmenter la coercivité d'aimants permanents. Partant de grains de forte aimantation, le dépôt d'une couche mince douce couplée antiparallèlement à ces grains de coercivité plus grande mais d'aimantation très faible pourrait permettre d'augmenter le champ coercitif du système avec une baisse acceptable de l'aimantation, comme dans le cas du NdFeB dont la coercivité décroît rapidement au-dessus de la température ambiante.

La figure A1.1 présente le principe de cette augmentation de coercivité : la ligne rouge en A1.1b représente un mur de domaine séparant un grain dur d'une région d'aimantation opposée. Lorsque le champ externe augmente, la région retournée augmente (A1.1c) jusqu'à une taille critique qui entraîne tous les autres moments. Lorsque le grain est entouré d'une coquille couplée antiparallèle, un mur de domaine supplémentaire doit être formé à l'interface cœur-coquille (trait en noir sur A1.1b'), d'où une augmentation de l'énergie requise et donc du champ coercitif. Dans un tel système, une augmentation de H_c de 30% est attendue.

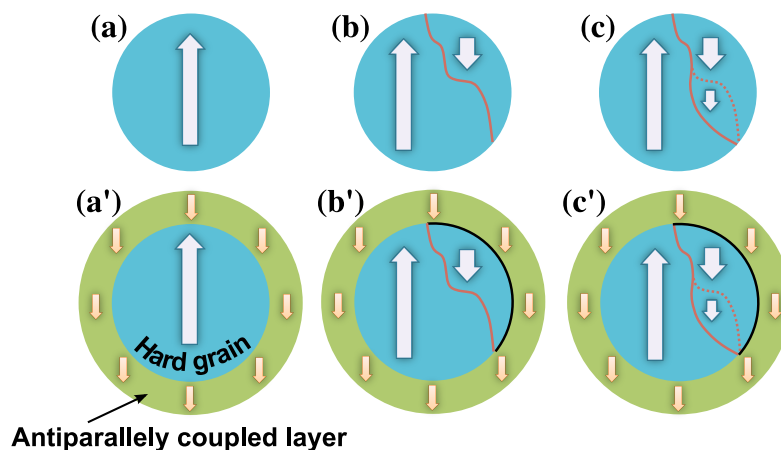


Figure A1.1 – Principe du renforcement de coercivité obtenu par couplage superferrimagnétique de type cœur-coquille. Dans la situation du bas, la coercivité est augmentée par le besoin de créer un mur de domaine supplémentaire à l'interface cœur-coquille. Issu de [208].

Nous nous intéressons ici à l'effet d'un tel couplage dans le cas de deux macro-spins en étendant le modèle de Stoner-Wohlfarth (figure A1.2). Les hypothèses de la simulation

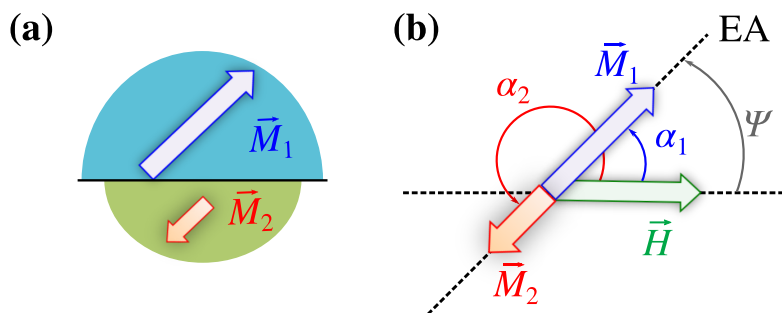


Figure A1.2 – (a) Modèle de couplage superferrimagnétique de macro-spins avec les notations.

sont les suivantes :

- les deux macro-spins sont couplés antiparallèlement par échange,
- la température du milieu est de 0 K,
- le système est bidimensionnel (les macro-spins restent dans le plan défini par \vec{H} et l'axe de facile aimantation EA),
- le champ dipolaire est négligé,
- l'anisotropie du matériau 2 est négligeable.

L'énergie du système est alors donnée par l'équation A.1 :

$$E = E_{Z_1} + E_{Z_2} + E_{K_1} + E_{\text{int}} \quad (\text{A.1})$$

avec :

- $E_{Z_1} = -M_1 V_1 \mu_0 H \cos \alpha_1$, énergie Zeeman de M_1
- $E_{Z_2} = -(x_m M_1) (x_V V_1) \mu_0 H \cos \alpha_2$, énergie Zeeman de M_2
- $E_{K_1} = K_1 V_1 \sin^2 (\psi - \alpha_1)$, énergie d'anisotropie de M_1
- $E_{\text{int}} = \sigma M_1 V_1 (x_m M_1) (x_V V_1) \cos (\alpha_2 - \alpha_1)$, énergie d'interaction entre les 2 macro-spins

où :

V_1 : volume du matériau 1, pris à $3,351 \times 10^{-26} \text{ m}^{-3}$ (correspond à une particule de 4 nm de diamètre)

x_m : fraction de moment du matériau 2, pris à 0,5

x_V : fraction volumique de matériau 2, pris à 1

K_1 : constante d'anisotropie du matériau 1, prise à 10^5 J.m^{-3} (pour le Co, $K_1 = 48 \text{ kJ.m}^{-3}$ [1])

ψ : angle entre la direction de facile aimantation (EA) et le champ appliqué,

σ : constante de couplage entre les 2 macro-spins, initialement prise à $10^{20} \text{ J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$ (correspond à une énergie de couplage interfacial de $0,5 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$, grandeur typique pour le couplage Co-CoO [209]).

Description du code et retournement de macro-spin

Le code, initialement écrit en C par Damien Le Roy, a été traduit en Python puis développé. Ce code repose sur l'application d'une excitation magnétique H qui varie avec le pas de la simulation. Pour chaque valeur de H , le profil en énergie est calculé pour tout couple de valeurs (α_1, α_2) (figure A1.3). Initialement ($H = 0$), les macro-spins sont au minimum d'énergie. À chaque évolution du profil d'énergie avec l'excitation magnétique, le couple (α_1, α_2) va aller vers le minimum d'énergie qui leur est accessible.

Lorsqu'un changement important de (α_1, α_2) est détecté pour un champ H_j (qui pourrait donc correspondre au champ de retournement), la valeur précédente du champ H_{j-1} est à nouveau appliquée : $H_{j+1} = H_{j-1}$

- Si $(\alpha_1, \alpha_2)(H_{j-1}) = (\alpha_1, \alpha_2)(H_{j+1})$, alors le changement est réversible et le champ de retournement n'a donc pas été atteint.
- Si $(\alpha_1, \alpha_2)(H_{j-1}) \neq (\alpha_1, \alpha_2)(H_{j+1})$, alors le changement est irréversible et le champ de retournement est $H_{sw} = H_j$.

Le champ est toujours selon le même axe, mais peut être positif ou négatif. Initialement, $H = 0$. Le macro-spin M_1 n'est alors soumis qu'à sa propre anisotropie et à son interaction avec M_2 . Il va donc avoir tendance à s'aligner sur l'axe de facile aimantation, et, par couplage antiparallèle, M_2 va se positionner à 180° de M_1 . L'axe de facile aimantation forme deux puits dans le profil d'énergie, correspondant aux positions pour lesquelles M_1 et M_2 sont sur cet axe : Pour $\psi = 45^\circ$, à champ faible, on s'attend à ce que les puits de stabilité soient autour de $(\alpha_1 = 45; \alpha_2 = 225)$ et $(\alpha_1 = 225; \alpha_2 = 45)$, ce qui est bien ce qui est observé en figure A1.3.

Le code retourne un fichier texte comportant entre autres les valeurs à chaque pas de M_1 , M_2 , α_1 , et α_2 .

Lorsque le champ varie, chacun des deux macro-spins va avoir tendance à s'aligner selon la direction du champ pour minimiser son énergie Zeeman, tandis que le couplage antiparallèle entre M_1 et M_2 va avoir tendance à les maintenir opposés. Au-delà d'une valeur de champ critique appelé champ de retournement H_{sw} , M_1 va être brutalement arraché de sa position près de l'axe facile pour se retourner à 180° près de l'autre axe facile, M_2 réalisant le mouvement opposé. C'est le champ de retournement irréversible entre deux minima d'énergie.

L'étude de ce champ de retournement se visualise grâce à l'astroïde de Stoner-Wohlfarth.

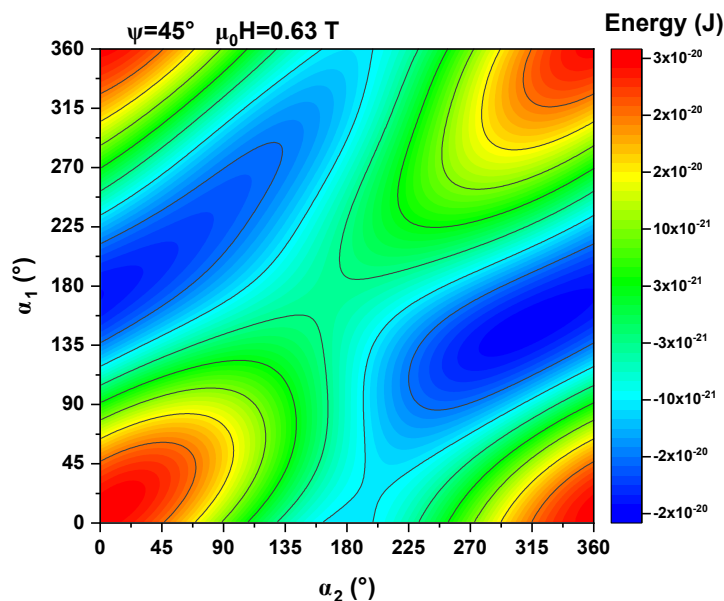


Figure A1.3 – Exemple de profil d'énergie mettant en évidence la présence de deux puits de potentiels, correspondant aux deux positions pour lesquelles M_1 est proche de son axe facile.

Astroïde de Stoner-Wohlfarth

L'astroïde de Stoner-Wohlfarth est la représentation de l'équation A.2 (voir le modèle de Stoner-Wohlfarth en section 1.1.8.1).

$$h_{sw}^{\parallel 2/3} + h_{sw}^{\perp 2/3} = 1 \quad (\text{A.2})$$

où h_{sw}^{\parallel} est la composante du champ de retournement parallèle à l'axe facile normée par le champ d'anisotropie H_{a_1} de M_1 et h_{sw}^{\perp} sa composante orthogonale :

$$h_{sw}^{\parallel} = \frac{H_{sw}^{\parallel}}{H_{a_1}} \quad h_{sw}^{\perp} = \frac{H_{sw}^{\perp}}{H_{a_1}} \quad H_{a_1} = \frac{2K_1}{M_{s_1}}$$

Le code ne donnant que H_{sw} , il suffit donc de tracer $\frac{H_{sw}}{H_{a_1}} \sin(\psi)$ en fonction de $\frac{H_{sw}}{H_{a_1}} \cos(\psi)$ pour accéder au reste de l'astroïde par symétrie.

Les astroïdes obtenues (figure A1.4) montrent une nette augmentation du champ de retournement lorsque le couplage augmente : Des particules découplées ($\sigma = 0 \text{ J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$) aux particules fortement couplées ($\sigma \geq 10^{20} \text{ J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$), une nette augmentation du champ de retournement est observable.

En l'absence de couplage ($\sigma = 0$) ou en couplage très fort ($\sigma \rightarrow \infty$), l'astroïde obtenue est identique à celle du modèle de Stoner-Wohlfarth pour une particule unique.

Pour une valeur particulière de la constante de couplage ($\sigma = 10^{20} \text{ J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$), l'astroïde présente une discontinuité du champ de retournement entre $\psi \leq 72^\circ$ et $\psi \geq 73^\circ$

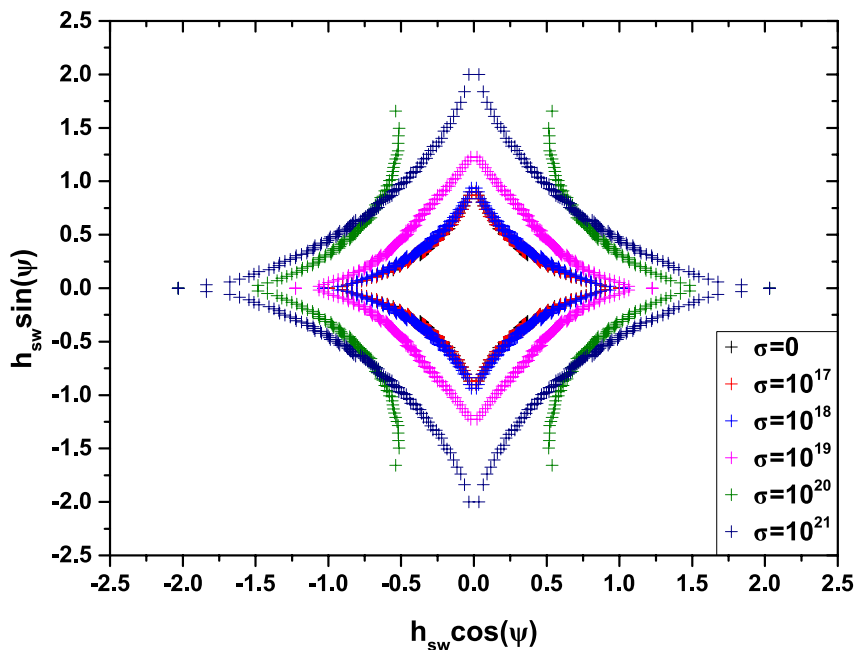


Figure A1.4 – Astroïdes de Stoner-Wohlfarth obtenues pour différentes valeurs de couplage σ (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{A}^{-2}$).

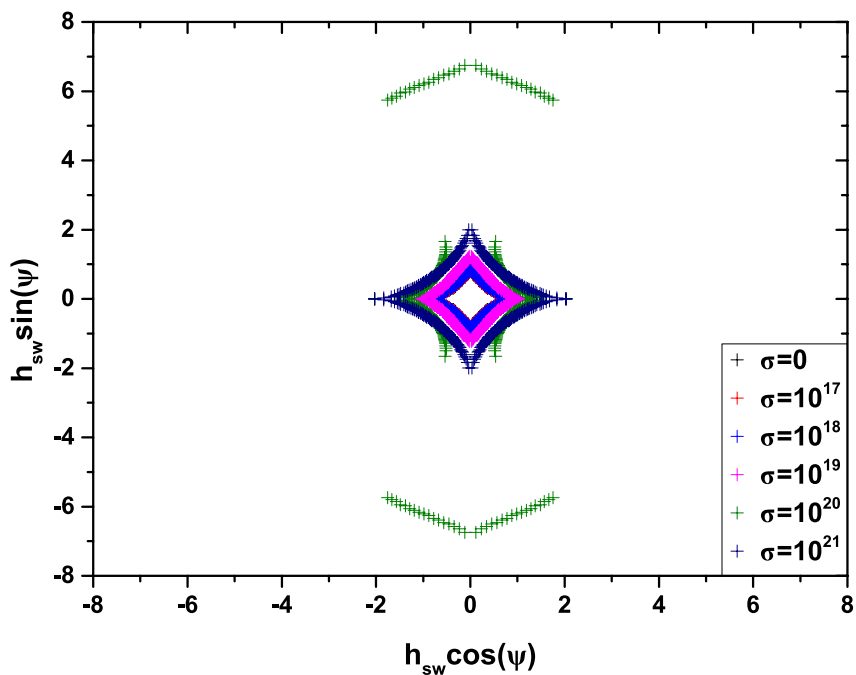


Figure A1.5 – Astroïdes de Stoner-Wohlfarth mettant en évidence un changement de comportement pour $\sigma = 10^{20} \text{ J}\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{A}^{-2}$.

(figure A1.5). Une analyse du mécanisme de retournement des moments est donc nécessaire.

Mécanisme de retournement des moments

D'après l'analyse des données des angles α_1 et α_2 , le retournement se fait à champ bien plus élevé pour $\psi = 73^\circ$ ($\mu_0 H_{sw} \approx -2,36 \text{ T}$) que pour $\psi = 72^\circ$ ($\mu_0 H_{sw} \approx -0,70 \text{ T}$). La forte

déformation de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth n'est donc pas une erreur de simulation.

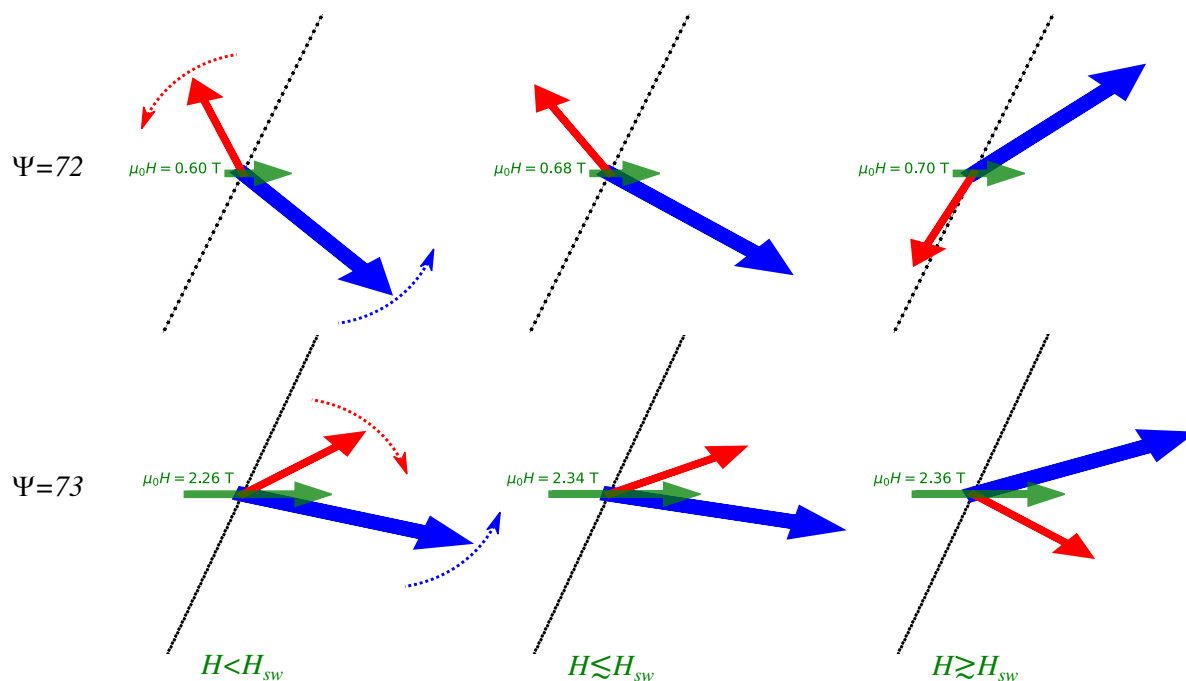


Figure A1.6 – Mécanisme de retournement des macro-spins pour $\psi = 72^\circ$ et $\psi = 73^\circ$.

Comme le montre la figure A1.6, le mécanisme par lequel les macro-spins se retournent est radicalement différent :

- Pour $\psi = 72^\circ$, à l'approche de H_{sw} , les 2 macro-spins tournent dans le même sens (anti-horaire), soumis au couplage antiparallèle. M_1 subit l'effet du champ H ainsi que l'anisotropie qui le maintient près de l'axe facile. Au-delà de H_{sw} , M_1 passe brutalement près de l'autre position d'équilibre définie par l'axe facile et M_2 effectue le mouvement inverse, entraîné par le couplage.
- Pour $\psi = 73^\circ$, les deux macro-spins tournent en sens opposés (vers la gauche), sous l'effet du champ appliqué. Le couplage est donc marginal et les deux macro-spins s'inversent proches du plan difficile.

Ces deux mécanismes sont présents pour $\sigma = 10^{20} \text{ J.m}^{-4}.\text{A}^{-2}$. Pour les valeurs de couplages inférieures, seul le mécanisme 2 (rotations des macro-spins vers la même direction) est observé. Pour les valeurs supérieures, le mécanisme 1 (rotation des macro-spins dans le sens anti-horaire) est le seul à être observé.

Figures d'énergie

L'analyse énergétique (figure A1.7) révèle que si pour $\psi = 72^\circ$ les deux minima d'énergie correspondant aux deux positions sur l'axe facile de M_1 sont encore séparés par une barrière, pour $\psi = 73^\circ$ le plan difficile (à 163°) n'est plus une barrière très importante et les deux macro-spins peuvent donc s'en approcher.

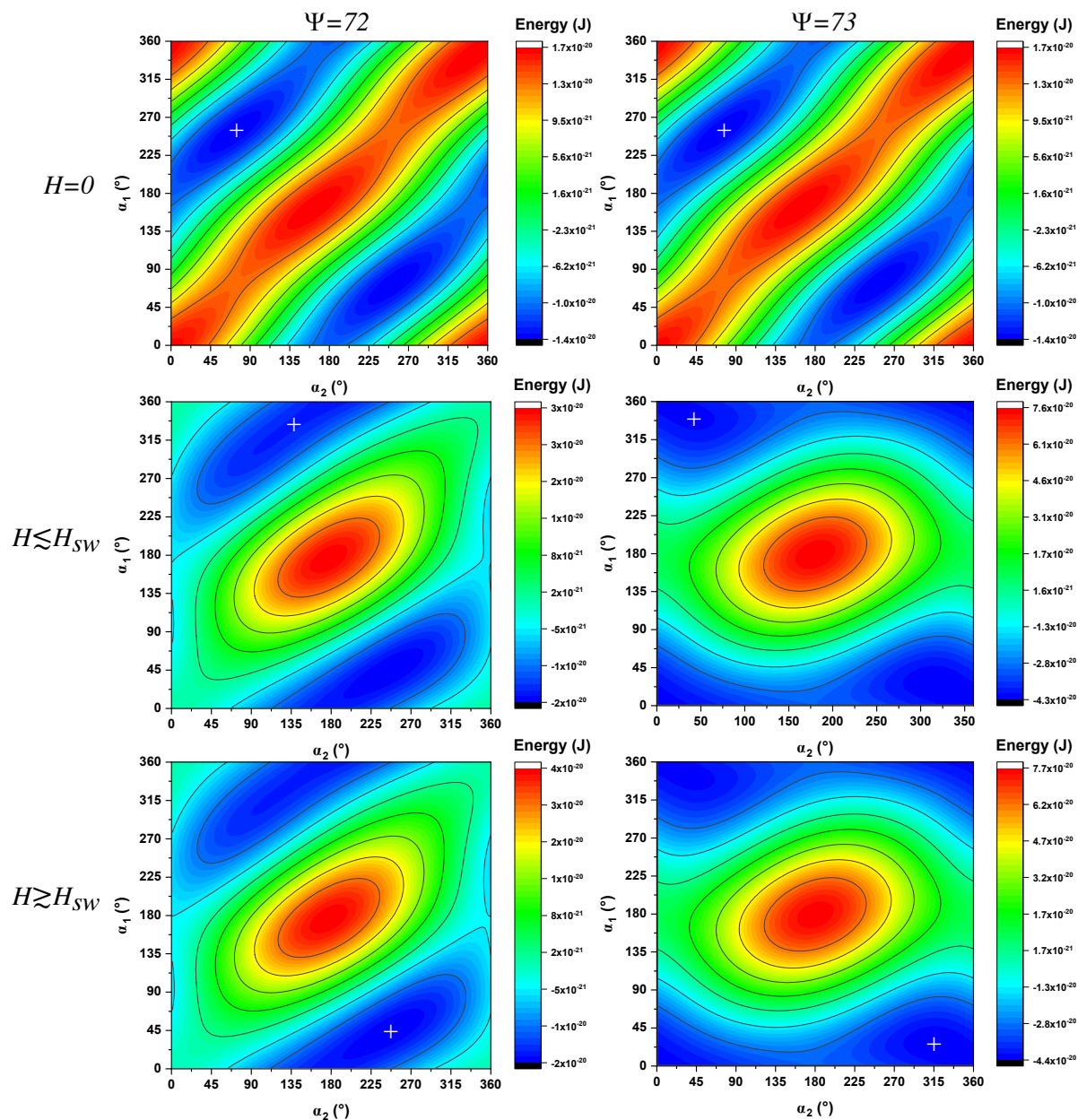


Figure A1.7 – Profils d'énergie à $H = 0$, avant, et après avoir atteint le champ de retournement H_{sw} pour $\psi = 72^\circ$ et $\psi = 73^\circ$. L'angle des moments est représenté par un + blanc.

Influence de ψ et de σ

Conformément aux hypothèses de la simulation (cas de deux particules de Stoner-Wohlfarth couplées), une augmentation de ψ donne les mêmes résultats que pour une seule particule de Stoner-Wohlfarth : un angle plus grand conduit à un cycle plus étroit centré autour de la première bissectrice.

L'augmentation de σ force peu à peu les deux macro-spins à être antiparallèles. On observe cependant que les valeurs de couplages donnant lieu à la plus grande diversité de comportement sont $\sigma = 10^{19}$ et 10^{20} $\text{J}\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{A}^{-2}$. Pour ces valeurs, les macro-spins pourront

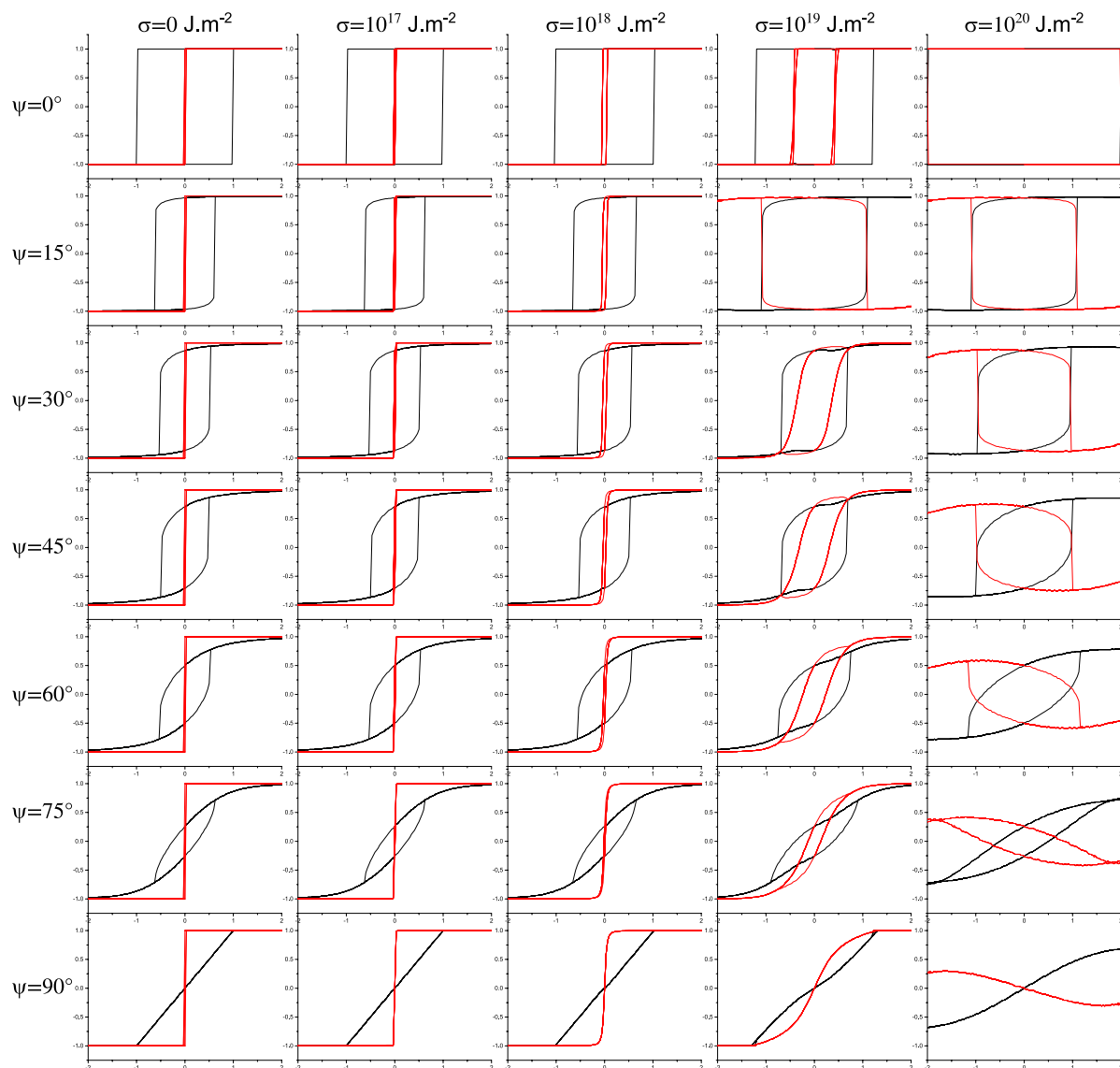


Figure A1.8 – Courbes d'aimantation pour différentes valeurs de l'angle ψ de l'axe facile et de couplage σ . La courbe noire est M_1/M_{s_1} et la rouge M_2/M_{s_2} . L'axe des abscisses est l'excitation magnétique $\mu_0 H$ de -2 à 2 T.

être antiparallèles pour certains angles ψ et parallèles pour d'autres. Il ne se comportent donc ni totalement comme des macro-spins indépendants (où l'aimantation globale serait $M = M_1 + M_2$), ni comme des macro-spins rigidement couplés (où l'aimantation globale serait $M = M_1 - M_2$). Ce sont donc ces valeurs qui sont les plus prometteuses afin de retarder le retournement sans pour autant affaiblir l'aimantation globale.

Perspectives d'extension du modèle et réalisation expérimentale

De nombreux autres paramètres sont encore à considérer pour étendre la simulation et mieux décrire les systèmes expérimentaux : les effets de la température, les effets dipolaires, les effets d'un ensemble de ces bi-particules...

Une réalisation expérimentale a été entreprise à partir d'agrégats de Co pour M_1 . Le gadolinium pour M_2 présente l'avantage de ne pas avoir de moment orbital donc pas d'anisotropie. Cependant, sa température de Curie assez faible (290 K [210]) nécessite de réaliser un alliage GdFe₂ dont la température de Curie ($\sim 400^\circ\text{C}$ [211]) est suffisamment haute pour les applications à température ambiante.

Sur un substrat de SiO₂, 3.0 nm de Gd puis 2,3 nm de Fe ont été déposés par évaporation au canon à électrons. L'échantillon a ensuite été recuit à environ 450°C pendant 35 min afin de former le GdFe₂, puis laissé à refroidir, avant le dépôt d'agrégats de Co (ou d'un film de Co) puis d'une protection de C amorphe (figure A1.9).

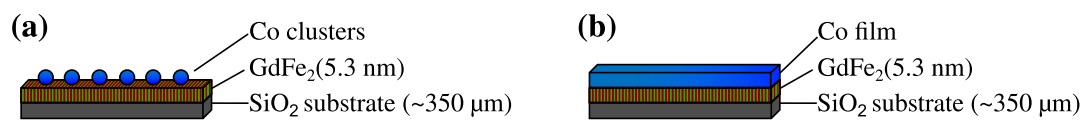


Figure A1.9 – Échantillons réalisés pour les études du superferrimagnétisme : (a) Co_(agrégats)/GdFe₂ et (b) Co_(film)/GdFe₂.

Les mesures SQUID sur ces échantillons à 10 K sont présentées en figure A1.10. On observe une légère coercivité pour l'échantillon Co_(agrégats)/GdFe₂, à $\mu_0 H_c = 0,1$ T, alors que l'échantillon Co_(film)/GdFe₂ est complètement doux ($\mu_0 H_c < 0,01$ T).

En traçant la dérivée de l'aimantation en fonction du champ appliqué, deux retournements sont visibles pour l'échantillon contenant des agrégats de Co, alors qu'il n'y en a qu'un pour le film de Co.

Il pourrait s'agir du retournement successif des agrégats de Co (à faible champ), puis de la couche de GdFe₂ (à plus fort champ). La plus large distribution de champ de retournement du GdFe₂ peut être due à des inhomogénéités de recuit, laissant des zones plus riches en Fe ou en Gd plus douces.

L'étude expérimentale a été initiée mais doit être poursuivie afin de conclure sur le potentiel du superferrimagnétisme à augmenter la stabilité de l'aimantation de nanoparticules, et de quantifier les effets sur les champs de retournement.

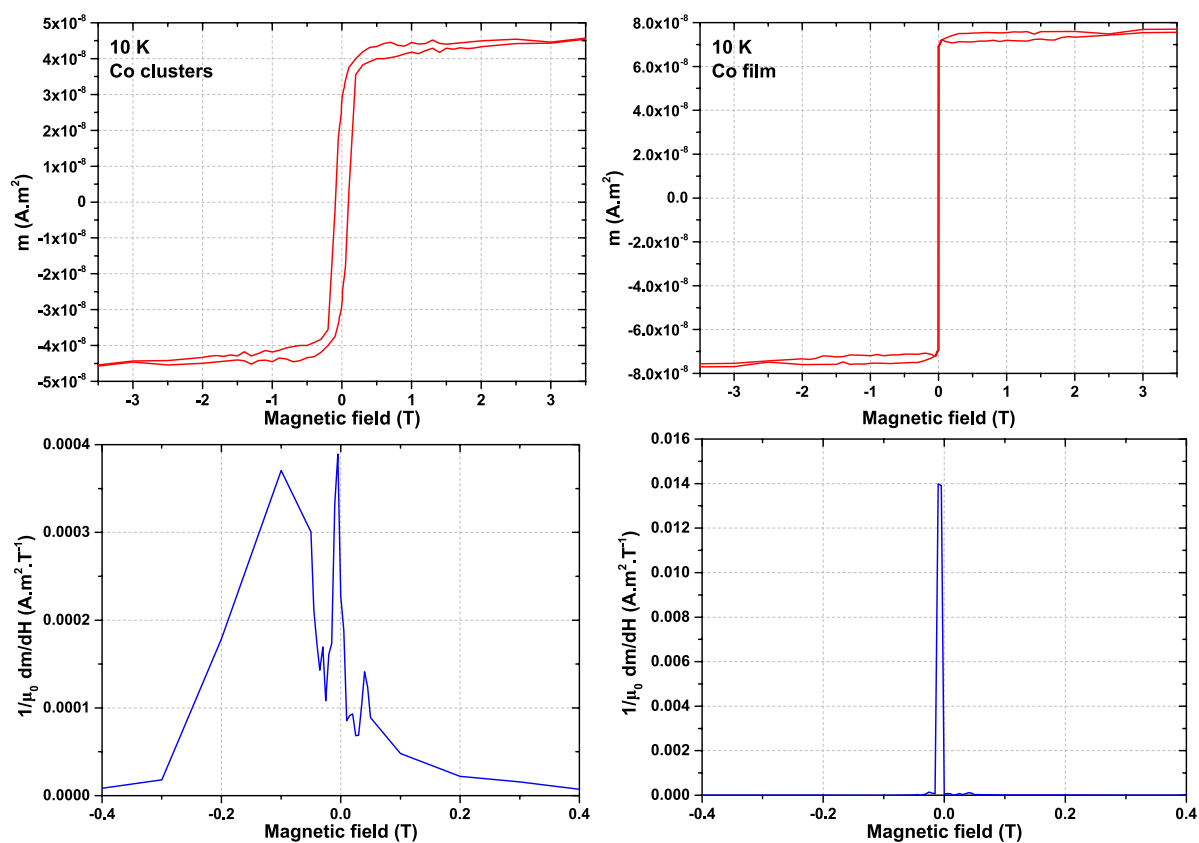


Figure A1.10 – Courbes d'aimantation à 10 K et dérivées associées pour les échantillons $\text{Co}_{(\text{agrégats})}/\text{GdFe}_2$ et $\text{Co}_{(\text{film})}/\text{GdFe}_2$.

A2 Table de conversion des unités magnétiques

Magnetic quantity	Symbol	Gaussian & cgs emu	Conversion factor	SI & mks
Flux density, induction	B	G	10^{-4}	T, Wb/m ²
Flux	Φ	Mx, G.cm ²	10^{-8}	Wb, V.s
Potential difference, force	U, F	Gb	$10/4\pi$	A
Field strength, force	H	Oe, Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
(Volume) magnetization	M	emu/cm ³	10^3	A/m
(Volume) magnetization	$4\pi M$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Polarization, intensity	J, I	emu/cm ³	$4\pi \times 10^{-4}$	T, Wb/m ²
(Mass) magnetization	σ, M	emu/g	1	A.m ² /kg
			$4\pi \times 10^{-7}$	Wb.m/kg
Magnetic moment	m	emu, erg/G	10^{-3}	A.m ² , J/T
Magnetic dipole moment	j	emu, erg/G	$4\pi \times 10^{-10}$	Wb.m
(Volume) susceptibility	χ, κ	1, emu/cm ³	4π	1
			$(4\pi)^2 \times 10^{-7}$	H/m, Wb/(A.m)
(Mass) susceptibility	χ_ρ, κ_ρ	cm ³ /g, emu/g	$4\pi \times 10^{-3}$	m ³ /kg
			$(4\pi)^2 \times 10^{-10}$	H.m ² /kg
(Molar) susceptibility	χ_m, κ_{mol}	cm ³ /mol, emu/mol	$4\pi \times 10^{-6}$	m ³ /mol
			$(4\pi)^2 \times 10^{-13}$	H.m ² /mol
Permeability	μ	1	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m, Wb/(A.m)
Relative permeability	μ_r	not defined	-	1
Energy product	W	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³
Demagnetization factor	D, N	1	$1/4\pi$	1

Tableau A2.1 – Table de conversion des unités magnétiques (www.ieemagnetics.org)

A3 Notations cristallographiques utiles

Plusieurs désignations des structures cristallographiques existent, et malgré l'arrêt de l'ajout de nouvelles structures à la désignation *strukturbericht*, celle-ci reste encore très utilisée puisqu'elle identifie de manière unique une structure, ce que ni le groupe d'espace (même groupe pour B2 et L1₂, par exemple), ni le symbole de Pearson (même symbole pour la structure NaCl et diamant) ne permettent.

Seules les structures utiles à cette thèse sont présentées ici.

Strukturbericht designation	Exemple	Pearson symbol	Space group (number)	Description
A1	Cu	cF4	Fm $\bar{3}$ m (225)	"A" indicates structures made up of the same atom. <i>fcc</i> structure.
B2	CsCl	cP2	Pm $\bar{3}$ m (221)	"B" indicates structures made up of 2 elements in equal quantity. CsCl type.
L1 ₀	FePt	tP2	P4/mmm (123)	"L" indicates alloys. Tetragonal.
L1 ₂	Fe ₃ Pt	cP4	Pm $\bar{3}$ m (221)	"L" indicates alloys. <i>fcc</i> structure.

Tableau A3.1 – Notations cristallographiques utiles.

A4 Courbes de température des recuits flash effectués à l'institut Néel



Figure A4.1 – Courbes de température appliquée et de température mesurée pour les recuits flash effectués à l'institut Néel (voir section 5.1.1).

A5 Detailed summary

This chapter summarise this work in more details.

Introduction & State of the art

Modern technologies for energy conversion need large amounts of magnets with high performances. The performance of a magnet is assessed by a figure of merit called the energy product $(BH)_{\max}$. It is deduced from the induction curve at a working point which maximise the area under the curve B (figure 1.13), and depends on coercivity and magnetisation. This product increased for years but nowadays it stagnates, the most performant magnets remaining Neodymium-based with around 500 kJ.m^{-3} . Numerous studies [12, 13, 14] theorised that combining a high magneto-crystalline phase to a high magnetisation phase coupled by exchange (exchange-spring magnets) could lead to magnets with an energy product in the MJ.m^{-3} range. Those magnetic nanocomposites (NC) must be structured at the nanometre scale in order to ensure a good coupling between phases (figure 1.18). In the case of soft inclusion in a hard magnetic phase, the soft inclusion size must remain below twice the size of the domain wall in the hard phase (equation 1.14, figure 1.19). The table 1.3 presents some candidates for the hard and the soft phase. In this work, we used Co clusters as the soft inclusion, embedded in a hard phase obtained by thin film deposition of FePt subsequently annealed to obtain the hard tetragonal $L1_0$ phase. The inclusion, providing the high magnetisation, could later be replaced by $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ (which has an even higher magnetisation). But to study the structure it is easier to start with different elements for soft and hard phases to be able to analyse separately hard and soft phases with element-specific techniques.

Synthesis & Experimental techniques

Samples are prepared by gas aggregation using the Low Energy Cluster Beam Deposition technique, performed in UHV [91, 92, 93] (figure 2.1). Starting with a Si(100) with a native oxide layer (SiO_2), Co clusters are first deposited. Thin films of Fe, then Pt are deposited, and these three steps are repeated 6 times in total to obtain NC samples Co@FePt (samples with different Co concentrations have been prepared) (figure 2.5a). Nanofilms (NF) samples are also prepared, where the Co is also thin film layers (figure 2.5b). Samples are then annealed to form the magnetic hard $L1_0$ -FePt phase. Other parts of this chapter detail more common experimental techniques.

Chemical profile of nanocomposites & Structure

RBS measurements performed on samples (figures 3.1, 3.2 and 3.3 for FePt, a 30% Co NC and a 30% Co NF resp.) show that deposited quantities of Co, Fe and Pt match the

nominal values.

Clusters are size-selected thanks to an electrostatic quadrupole. The size distribution of as-prepared clusters was calculated from TEM images for different voltages (thus diameter). Results are gathered on table 3.1. In NC samples, Co 600 V clusters were used (unless otherwise specified), around 7.9 nm in diameter. At this size, Co clusters are *fcc* and form truncated octahedron with around 11 atoms per ridge (figure 3.7) [17, 18, 139, 50].

As-prepared samples at 30% Co concentration are found to be at a distant of roughly 10 nm, far enough to avoid coalescence upon annealing (figure 3.8 presents TEM image of Pt/Co 600 V clusters/Pt, with a cluster density equal to the one used in 30% Co NC. The dewetting of Pt is an effect of the amorphous substrate required for TEM [140].).

For the transition from thin layers of Fe and Pt to the alloyed $L1_0$ -FePt phase, samples are annealed under vacuum. XRD measurement shown that the best results are obtained for annealing temperature superior to 650°C (figure 3.9, annealing for 20 min). In a powder system, the (110) peak has same intensity as the (001). Here the layer deposition seems to favours the *c* axis perpendicularly to the sample plane so the 110 is missing.

The surface of annealed NC probed by AFM shows bumps due to clusters (figure 3.11).

A sample with only one layer of Co clusters between FePt layers deposited on a Protochips fusion chip (Si_3N_4 substrate) has been analysed in E-TEM for in-situ annealing (figure 3.12). Before annealing, only $A1$ -FePt(111) is visible. After annealing, several peaks of the $L1_0$ can be found (figure 3.14). However, EDX revealed that after annealing, clusters are not visible anymore (figure 3.15, the 975°C annealing was just a test later). This emphasise the diffusion between clusters and the matrix. Nevertheless, the situation in this sample is not the same as in standard NC samples as the cluster density was far much lower (to be able to distinguish them) and the annealing was longer. EXAFS²¹ measurements were performed on FePt, 30% Co NC and 30% Co NF samples at Fe and Co *K* edges and Pt L_3 edge. First, a long range (1.5-5.5 Å) fit was performed in order to obtain the main phase at each edge. Results are summarised in table 3.4, which indicates that while the NF is homogeneous after annealing, leading to a $(CoFe)_3Pt$ alloy, the NC still presents $L1_0$ structure at Fe and Pt edges, and a X_3Pt ($X=Co+Fe$) at Co edge. This X_3Pt phase is halfway between Co_3Pt and Fe_3Pt ($L1_2$), as both Co-Pt and Fe-Pt presents a similar phase diagram (figure 3.25). At high Co concentration, in NF, the Co brought shifts the phase from the $L1_0$ -FePt to the $L1_2$ - X_3Pt .

The size of this X_3Pt is important, because it must remain below twice the size of the domain wall in the hard phase (equation 1.14) to avoid magnetic phase decoupling. EXAFS fits on the nearest neighbours of Co atoms (1.5-3.0 Å) have been calculated to obtain the number of Co-Co bonds. This number has been compared to the one obtained from a

²¹ Results presented here are available on [122].

simple Python simulation diffusion. The results (figures 3.24 and 3.27) show that if Co could reach the centre of the cluster, the soft inclusion diameter remains below 10 nm.

Samples are not homogeneous, especially when it comes to cluster density. AFM has been used to map this cluster density in order to allow be able to map cluster concentration with position (figure 3.29). EXAFS measurements has proven thin films to be roughly homogeneous (figure 3.30).

EXAFS fits results on 10% Co NC and 10% Co NF are gathered in table 3.12 and show that in NF, at low Co concentration, Pt remains partly in L1₀ phase while Co and Fe are L1₂-X₃Pt.

Cross-section were prepared out of as-prepared and annealed samples (SEM images on figure 3.37). Electron diffraction on the as-prepared cross-section shows only Si spots. However, the annealed sample shows L1₀-FePt, L1₂-X₃Pt and Co-*fcc* spots, suggesting core@shell@matrix structure (Co@X₃Pt@L1₀-FePt). EDX images on the as-prepared sample are presented on figures 3.41 (counts on detector maps) and 3.42 (semi-quantitative maps). This Co/Fe/Pt alternating multilayer is not visible because of the thin film thickness. However, Co peaks corresponds to low Fe and Pt content (figure 3.43) and the size of Co inclusions matches the observed diameter observed in conventional TEM (figure 3.44). The annealed sample presents a much more homogeneous profile (figures 3.45 and 3.46). Nevertheless, the Co concentration on this sample is much lower than the as-prepared one (13% and 33% Co resp.), which complicates the analysis.

Two cross-section sample were prepared on a Protochips fusion chip for in-situ annealing. The curves of the applied temperature are on figures 3.47 and 3.50 and show when EDX images have been recorded. EDX images are presented in figures 3.48, 3.49 and 3.51. The evolution of the cluster with annealing is visible on figure 3.53.

The last part is a comparison to the simple diffusion from the Fick laws (figures 3.54 and 3.55).

Magnetic properties

On SQUID measurements, NC presents a clear coercive improvement compared to NF samples with the same atomic composition (figure 4.3). This confirm that NF are fully alloyed and therefore magnetically soft. The plot of coercive field as a function of Co inclusion is presented on figure 4.4.

To investigate a potential *c*-axis texturation suggested by XRD, systematic in-plane and out-of-plane magnetic measurements were carried out. However, removing the effect of shape anisotropy is thorny. A demagnetising factor $\mathcal{D}^\perp = 1$ (expected in thin films) cannot be used because of nano-inclusions [159, 38]. Liu *et al.* [38] used an approximate skewing procedure using \mathcal{D}^\perp such as $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=H_c} = \infty$ (leading generally to $\mathcal{D}^\perp \approx 0.5$).

However, in our case, in-plane measurements do not show $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=H_c} = \infty$. The most acceptable demagnetising is thus the one verifying $\left. \frac{dM}{dH} \right|_{\parallel} = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{\perp}$ for $H = H_c$ (figure 4.6). No out-of-plane texturation has been observed.

Samples were scanned in magneto-optical Kerr effect thanks to a device developed at the Néel Institute [134] and show the effect of Co inclusions on coercivity (4.7, resp. FePt and 30% Co NC samples). Combined with AFM measurements, we obtained the H_c -Co content curve on figure 4.8. This allowed us to access a wide range of Co content by scanning samples.

XMCD analyses²² were performed in DEIMOS-SOLEIL and ID12-ESRF. They reveal a single magnetic phase behaviour for each Co content in the tested range (0-50% Co) (figures 4.9 and 4.12). Sum rules were applied²³, magnetic moments (orbital and effective spin) are presented in figure 4.15 and compared to several references [117, 20, 164, 165, 166, 163, 162, 118] on figures 4.16 and 4.17. The hole numbers used in calculation is 3.7 for Fe (L₁₀-FePt value [117]) and 2.42 for Co (bulk *fcc* value [171]). Fe moments increase with Co content, while Co moments decrease. Angle measurements were performed in order to observe magneto-crystalline effects [175, 106], and seems to reveal higher out-of-plane moments at Fe edges, while Co seems slightly higher in-plane (tables 4.2 and 4.3), probably as a result of matrix-cluster interaction. However, measurements should be taken with caution because of TEY saturation effects [126]. Exchange length and domain wall width are reduced when temperature decrease. At 4 K, a decrease of resp. 1% and 8% compared to values at 300 K are expected. Measurements at 4 K were therefore performed to try to observe a decoupling between soft and hard phase, which was not seen (figure 4.19 and table 4.6). The annealing effect on the moments can be seen on figure 4.20.

FORC analysis [188, 189, 190, 187, 191] were carried out on a 20% Co NC (figure 4.26) and show two assemblies of different coercivity (figure 4.27), the low coercivity being sample parts close to the clusters, the other L₁₀-FePt.

Cluster-matrix interdiffusion reduction

Flash annealing were performed on samples using two different ovens : a LASER oven [197] in Néel Institute (Grenoble) and a rapid thermal annealing process in IRCER (Limoges).

Samples annealed in Grenoble are gathered in table 5.1, and the SQUID measurements presented in figure A4.1. The only sample presenting a sizeable coercivity is the 5 min annealing at 550°C. Others are either soft or damaged by the annealing.

RTA samples are shown on figure 5.4 and table 5.2. XRD performed after annealing are shown on figure 5.5 and show that L₁₀-FePt is obtained as soon as 2 s for FePt samples,

²² Results presented here are available on [212].

²³ Different Python programs were written for this work (XMCD sum rules applier, hysteresis deglitcher...) and are available here : <https://github.com/charlesp42>.

with a strong (001)/(110) ratio. For other samples, Fe₃Pt peaks appear, probably because samples were too far from the centre of the sample, which lead to Fe enrichment. SQUID measurements on FePt samples show a strong coercivity, but a two phases behaviour (figure 5.6). AFM and SEM analyses reveal a strong dewetting of FePt, gathered in droplets (figures 5.7 and 5.8), which explains the strong coercivity (as domain wall propagation is harder). A cross-section has been prepared out of the 10 s annealed FePt sample (figure 5.9) show that some droplets got into the substrate, and show Fe and Pt segregation, preventing the formation of the L1₀ phase.

NC samples with thinner layers of Fe and Pt were prepared (with 35 layers of FePt instead of 6, figure 5.10b) and annealed at 500°C for 5 min. SQUID measurements show a coercivity around 1.0 T for FePt sample (figure 5.11), and 0.7 for 10% Co NC (figure 5.12). FORC analyses reveal only one population of coercivity, whereas 6 layers NC had two (the two populations are the blue lines on figure 5.13).