



HAL
open science

Etude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques

Céline Portemont

► **To cite this version:**

Céline Portemont. Etude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00120880

HAL Id: tel-00120880

<https://theses.hal.science/tel-00120880>

Submitted on 18 Dec 2006

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

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

THÈSE

présentée par

Céline PORTEMONT

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

Spécialité : Physique

Étude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques

Date de soutenance : 17 octobre 2006

Composition du jury

A. SCHUHL	Président
V. DUPUIS	Rapporteur
C. PETIT	Rapporteur
H. DREYSSÉ	Examineur
R. MOREL	Co-encadrant
B. BARBARA	Directeur de thèse

Thèse préparée au
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – CEA-Grenoble

Cette brochure a été composée grâce aux logiciels $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Donald E. KNUTH), $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Leslie LAMPORT), dvips (Tomas ROKICKI), xdvi et ghostscript mis gracieusement à la disposition de la communauté scientifique par leurs auteurs.

Imprimé le 31 octobre 2006

Remerciements

Je tiens à remercier M. Alain SCHUHL pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'en être le président. Je remercie aussi Mme Véronique DUPUIS et M. Christophe PETIT pour avoir rapporté en détail mon mémoire et pour les discussions constructives qui ont suivi. Enfin je remercie M. Hugues DREYSSÉ, M. Bernard BARBARA et M. Robert MOREL pour avoir accepté de faire partie du jury.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire Nanostructures et Magnétisme du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA-Grenoble. Tout a commencé en 2001 par un stage de 4^{ème} année d'École d'Ingénieur. Je remercie Ariel BRENAC et Robert MOREL pour m'avoir immédiatement intégrée dans leur équipe et pour leur encadrement et leur disponibilité au fil de ces années. Merci aussi à Yves SAMSON qui m'a permis de poursuivre cette expérience par un stage de DEA et une thèse dans son laboratoire. Je tiens enfin à remercier Bernard BARBARA pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Bernard, merci pour ta disponibilité. J'ai apprécié chacune de nos discussions sur mes travaux, et ton regard extérieur a été un atout très précieux.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire NM pour la bonne ambiance qui a régné tout le temps de mon séjour. En particulier Ariel BRENAC, Robert MOREL et Lucien NOTIN de l'équipe "Agrégats". Merci pour votre dynamisme et votre enthousiasme. Ariel, Robert, ces quelques mots sont pour vous témoigner toute ma gratitude pour ces cinq années passées avec vous. Pendant cette période tant de choses se sont produites : des déménagements (manip' NOMAD), des explosions (au passage je ne remercie pas VARIAN), des discussions passionnées au café, pleins de belles réussites et quelques petits échecs aussi. Vous m'avez beaucoup appris tant sur le plan scientifique que sur le plan culturel et humain. Je n'ai pas vu le temps passer à vos côtés. Merci aussi pour la patience infinie dont vous avez fait preuve à mon égard. Et je pourrais continuer à vous remercier pendant des pages et des pages...mais je crois (j'espère !) que vous savez tout le bien que je pense de vous. Alors pour tout ça un grand merci et bonne route pour vos projets à venir. J'associe aussi à ces remerciements vos familles respectives (Amal, Lucie, et les enfants) qui m'ont accueillie à bras ouverts lorsque j'avais des soucis pour trouver un logement. Enfin Lucien, une mention spéciale pour toi : merci pour ton aide, ton soutien et tes encouragements et pardon pour le rythme infernal que je t'ai souvent imposé (7h30-20h00). Tu as des doigts en or, il n'y a qu'à voir tout ce que tu as réalisé. Je te souhaite de continuer ton chemin là où tu te sens bien.

Merci également à tous les autres membres du laboratoire : Jean-Christophe PILLET et Cyrille BEIGNÉ (merci pour votre disponibilité et votre aide, en particulier pour les très belles images MEB et AFM) ; Alain MARTY (merci pour ta bonne humeur constante et ton panier de cerises annuel !) ; Jean-Philippe ATTANÉ (que j'ai vu passer du statut de thésard à celui de permanent en moins de temps qu'il ne faut pour le dire, félicitation et merci pour tes conseils) ; Matthieu JAMET (merci pour ton aide précieuse sur l'anisotropie des agrégats de cobalt et les micro-SQUIDS) ; Patrick WARIN (merci pour ton aide dans la simulation des images de microscopie à haute résolution ; j'ai souvent squatté ton bureau pour faire tourner ces calculs

Remerciements

alors pardon pour avoir aussi souvent pris mes aises, en particulier pour la hauteur de la chaise...); et Yves SAMSON (merci pour ton accueil et tes conseils).

Je remercie enfin les thésards (ex-thésards ou ex-post-docs) du labo' : Guillaume (merci de m'avoir fait partager les soirées culturelles avec tes colloq'); Jérôme (merci pour ta pâte à choux délicieuse); Pierre (ne change rien, merci), Michael (merci d'avoir été un adversaire à ma taille pour les parties de badminton); Florent (merci pour les délicieuses recettes de cakes). Quant aux petits nouveaux (pas si petits et pas tous si nouveaux que ça en fait...) Andrei, Damien, Louis, Thibault, Thu-nhi, j'ai été enchantée de faire votre connaissance et je vous souhaite bonne chance pour la suite.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée au Service de Physique des Matériaux et Microstructures. Je pense en particulier à Carmelo CASTAGNA et Cécile BLANC. Merci à tous les deux pour votre aide sur les aspects administratifs et pour toutes les HNO que je vous ai fait faire (je ne les ai pas comptées mais il doit y en avoir au moins une cinquantaine). Merci aussi à Noël MAGNÉA, chef du SP2M à l'époque où j'étais au labo', sans qui bon nombre de ces HNO ne seraient pas passées.

Ce travail de thèse a été l'occasion de belles rencontres et collaborations avec de nombreuses personnes dans d'autres laboratoires ou services. Je tiens à toutes les remercier :

Laboratoire Louis Néel (CNRS Grenoble) : je ne remercierai jamais assez Wolfgang Wernsdorfer pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire. Merci Wolfgang, de m'avoir transmis une partie de ton immense connaissance de la technique micro-SQUID et du magnétisme des agrégats, d'avoir consacré beaucoup de ton temps pour me former aux mesures d'agrégats uniques et de m'avoir accordé aussi beaucoup de temps sur ta manip (7j/7, jours et même nuits à une période). Je te remercie également de m'avoir ouvert les portes de ton bureau quand d'autres me les ont fermées (à l'insu de leur plein gré). Merci aussi à Bernard BARBARA, Franck BALESTRO, Edgar BONET-OROZCO, Véronique FAUVEL, Olivier FRUCHART, Dominique GIVORD, Claire MEYER, Jan VOGEL, et Jean VOIRON pour votre gentillesse et pour les discussions très enrichissantes que nous avons eues. Enfin, un grand merci aux thésards du labo' (Baptiste, Bogdana, Cristina, Fabien, Ioana, Yasmina, ..., pardon pour ceux que j'oublie) pour votre soutien dans les moments difficiles et pour la merveilleuse école d'été en Roumanie et les conférences que j'ai faites avec vous.

Laboratoire d'Étude des Matériaux par Microscopie Avancée (CEA Grenoble) : un grand merci à Pascale BAYLE-GUILLEMAUD et Violaine SALVADOR. Merci Pascale pour les très belles images MET à haute résolution que tu as faites sur les agrégats de cobalt, pour la disponibilité dont tu as fait preuve à mon égard et ta patience face à mes assauts de questions sur le "dépouillement" des données.

Laboratoire de Simulation Atomistique (CEA Grenoble) : merci à Frédéric LANÇON et Thierry DEUTSCH de m'avoir permis d'utiliser leurs codes pour la simulation des spectres de diffraction d'agrégats et pour la relaxation des structures. Frédéric, Thierry, merci pour votre disponibilité toutes les fois où je vous ai sollicités, que ce soit pour des explications de code, pour rectifier un "path" sur une machine ou pour trouver la bonne machine sur laquelle faire tourner les calculs. Merci aussi aux ex-thésards et stagiaires du labo' : Damien (merci pour tous ces bons festins chez toi), Alejandro (j'ai beaucoup apprécié travailler avec toi sur la simulation des systèmes agrégats-antiferro et merci pour tous tes encouragements en provenance d'Espagne !) et enfin, merci Claire de m'avoir accueillie dans ton bureau et d'avoir supporté mes bons comme mes moins bons côtés toutes ces années.

Service Général des Rayons X (CEA Grenoble) : un immense merci à toute l'équipe du SGX, Isabelle SCHUSTER, Edith BELLET-AMALRIC, Bernard MONGELLAZ, et Jacques PECAUT. Merci pour votre disponibilité et votre dynamisme. J'ai vraiment apprécié discuter avec vous pour trouver des solutions à mes problèmes (entre autres, le coup de la patafix restera un des faits marquant de notre collaboration).

Autour des SQUIDs du DRFMC : je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes que j'ai pu rencontrer autour des SQUIDs. En particulier Jean-François JACQUOT (SCIB), Christophe MARIN

Remerciements

(SPSMS) et Christian LOMBARD (SPrAM). Merci pour votre gentillesse et votre patience pour tous les pleins d'hélium que je vous ai fait faire (un petit calcul me conduit à près de 200 pleins rien que pour mes manip' pendant quatre ans). Merci aussi pour ces réunions SQUIDS souvent très animées (en particulier avec la dame au chapeau) et dans lesquelles j'ai été largement bien servie en temps de manip'.

Service de Spintronique et Technologie des Composants (CEA Grenoble) : merci à Ursula EBELS, Stéphane AUFFRET, Gérard CASALI, Bernard RODMACQ et Gilles GAUDIN pour leur aide et leur gentillesse. Merci aussi aux thésards (et ex-thésards ou post-docs) du labo' : Adriana, Christophe, Émmanuelle, Franck, Florica (et Dominique), Flavio, Hanna, Marta, Sandra, Vincent, ... (toutes mes excuses à ceux que j'oublie) avec qui j'ai apprécié discuter autour des SQUIDS, au labo' NM ou en conférence.

Laboratoire Nanostructures et Rayonnement Synchrotron (CEA Grenoble) : un grand merci à Hubert RENEVIER pour son aide précieuse sur les manip' ESRF et à Vincent FAVRE-NICOLIN pour les manip' sur l'anode tournante.

European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble) : merci à Barbel KRAUSE et Till H. METZGER pour leur accueil sur la ligne ID01.

Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CNRS Grenoble) : merci à Sophie RIVOIRARD pour son aide lors des recuits sous champs dans un cryostat du BT et à Olivier BOURGEOIS pour les discussions très instructives qu'on a pu avoir.

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (CNRS Marcoussis) : un grand merci à Dominique MAILLY pour la gravure des micro-SQUIDS sur mes échantillons.

La phase de rédaction de ce mémoire n'a pas été sans peine. À ce sujet, je remercie toutes les personnes qui ont œuvré pour que je puisse achever la rédaction de ce mémoire dans de bonnes conditions : Hélène ULMER-TUFFIGO, Isabelle SCHUSTER, Yves SAMSON, Noël MAGNÉA, Wolfgang WERNSDORFER et Joël CIBERT. Mention spéciale à toi Claire, je sais que tu y es aussi pour beaucoup. Enfin, un grand merci à toi Isabelle, pour m'avoir aidée dans cette difficile épreuve et pour ton aide encore aujourd'hui dans ma recherche d'emploi.

Cette liste ne serait pas complète si j'oubliais de remercier tous mes amis qui m'ont soutenue dans cette aventure et qui ont cru en moi (quand moi-même parfois je n'y croyais plus) : Anaïs et Thomas (merci aussi pour ce Grand Prix magique à Monaco) ; Laëtitia et Christophe (merci aussi de m'avoir accueillie à Montréal pour ce qui restera très longtemps le plus beau voyage que j'ai fait) ; Jérémie et Stéphanie (merci Jérémie, je ne suis pas la dernière à soutenir ;-); Sophie et Damien (merci aussi pour votre soutien et ces dîners très sympas passés en votre compagnie à Toulouse) ; Sylvie et Olivier (merci aussi pour ces belles balades (à Aix-les-Bains et ailleurs) et bonne route à Mulhouse) ; Florence (ma plus longue amie, déjà 15 ans que tu me supportes !) ; et Alexandra (merci aussi d'avoir rendu plus agréable les trajets matinaux en car CEA). Quant aux toulousains : Matthieu, Stéphanie, Axel, Audrey, Lolo, Steph, JuJu, Philippe, Cyril, Denis, Anne, Cédric, Isa, et les autres dont j'oublie le prénom (pardonnez-moi) mille mercis pour votre soutien et vos encouragements, même à distance, ils m'ont été très précieux. Merci tout spécial aux deux porte-parole (Matt et Axel) qui ont fait le déplacement pour assister à ma soutenance. Enfin Claire et Cécile, je suis très contente de vous compter parmi mes amies. Ma petite Claire (et Cyrille), tu as toujours trouvé les mots justes qui ont su m'apaiser et m'encourager quand ça n'allait pas ou me booster quand ça allait bien. Merci pour cette complicité qui s'est établie entre nous durant toutes ces années, et pour ton aide précieuse et ta disponibilité dans bien des domaines (UNIX, L^AT_EX, recette de cuisine, pot de thèse, coaching confiance en soi, etc.). Je ne te remercierai jamais assez. Quant à toi Cécile, chère Cécile, merci pour ton aide toutes ces nuits passées sur la manip' de Wolfgang, pour ton soutien et tes encouragements. Ces derniers temps, on s'est découvert des passions communes, et j'en suis ravie. Je te souhaite bonne chance et bon courage dans la poursuite de ta thèse que, je suis sûre, tu vas terminer avec brio.

Remerciements

Merci enfin à toute ma famille qui a supporté mes absences répétées pour cause de boulot. . .Maman, Pitchoune, Mamies, Christine, Michel, Anne-Cé, et Papa, je vous suis extrêmement reconnaissante pour votre aide et vos encouragements tout au long de mes études. Je ne vous ai pas assez dit combien je vous aime. . .Christine, Michel, Anne-Cé, merci aussi de m’ avoir permis de me ressourcer à Toulouse quand j’en avais besoin. Les derniers mots sont pour ma Pitchoune, merci de t’être accrochée pour la correction des fautes de ce mémoire (et merci aussi à Thibaut, Marie-Pascale et Antoine). Je suis fière de ton parcours, tiens bon tu y es presque.

À ceux qui pensent et disent que c’était mieux avant – j’étais la première à le clamer haut et fort pendant ces cinq dernières années – mon parcours et cette longue liste de remerciements sont les preuves du contraire. Je sors grandie de cette expérience, enrichie de chacune des rencontres que j’ai faites tant sur le plan scientifique qu’humain, et je garde des souvenirs plein la tête. À tous, encore MERCI.

À la mémoire d’Antonio, de Marta et de Madeleine, partis trop vite sans que je n’aie eu le temps de leur dire Adieu. . .

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités sur le couplage F/AF – Application aux agrégats	3
1.1 L'anisotropie d'échange	4
1.1.1 Modèles théoriques de l'anisotropie d'échange	6
1.1.2 Grandeurs caractéristiques	13
1.1.3 Conséquences et autres modèles	18
1.2 Synthèse d'agrégats de cobalt nanométriques	19
1.2.1 Bâti de fabrication d'agrégats	20
1.2.2 Mécanisme de croissance d'agrégats de cobalt	25
1.2.3 Distribution de taille d'agrégats de cobalt en vol	26
1.3 Conclusion du chapitre	31
2 Structure cristallographique d'agrégats de cobalt	33
2.1 Morphologie des agrégats	33
2.1.1 Particules multimaclées (MTP)	34
2.1.2 Agrégats de cobalt dans la littérature	36
2.1.3 Stabilité des structures	37
2.2 Étude par microscopie électronique en transmission	39
2.2.1 Caractéristiques d'un dépôt d'agrégats de cobalt	40
2.2.2 Images MEHR et simulations	44
2.2.3 Agrégats de cobalt de 4.6 et 6 nm de diamètre	46
2.2.4 Caractérisation de la coquille d'oxyde	54
2.2.5 Agrégats de cobalt de 2.2 nm de diamètre	61
2.3 Étude par diffraction de rayons X	63
2.3.1 Déformation intrinsèque de l'icosaèdre	64
2.3.2 Théorie de la diffraction appliquée à l'icosaèdre	66
2.3.3 Technique de diffraction utilisée et simulations des spectres	69
2.3.4 Mesures de diffraction sur des agrégats de 5 et 1.2 nm	74
2.3.5 Structure de la coquille d'oxyde de cobalt	81
2.4 Conclusion du chapitre	85

3	Propriétés magnétiques d'une assemblée d'agrégats de cobalt	87
3.1	Types de mesures magnétiques	88
3.1.1	Magnétométrie à SQUID	88
3.1.2	Détail des mesures d'aimantation	88
3.2	Aimantation d'une assemblée d'agrégats de cobalt	90
3.2.1	Modèle de Stoner-Wohlfarth	91
3.2.2	Mesures d'aimantation	93
3.2.3	Conclusion	96
3.3	Aimantation d'une assemblée d'agrégats C/C	96
3.3.1	Modélisation du système cœur/coquille F/AF	96
3.3.2	Mesures d'aimantation d'agrégats C/C	99
3.4	Aimantation d'agrégats au contact d'un AF	106
3.4.1	Propriétés des couches minces AF de CoO et NiO	106
3.4.2	Mesures d'aimantation d'agrégats au contact d'une couche mince AF	108
3.5	Discussion des résultats	118
3.5.1	Détermination de la constante d'anisotropie de l'AF	118
3.5.2	Analyse du champ coercitif	119
3.5.3	Analyse du champ de décalage	120
3.5.4	Analyse en fonction du volume de la coquille AF	121
3.5.5	Conclusion	125
3.6	Conclusion du chapitre	125
4	Propriétés magnétiques d'un agrégat de cobalt unique	127
4.1	Anisotropie magnétique d'un agrégat de cobalt icosaédrique	127
4.1.1	Modélisation de l'anisotropie magnétique	128
4.1.2	Calcul de l'anisotropie magnétique	131
4.1.3	Conclusion	135
4.2	Caractérisation magnétique d'un agrégat unique	135
4.2.1	La technique de mesure par micro-SQUID	135
4.2.2	Modèle de Stoner-Wohlfarth	138
4.2.3	Principe des mesures au micro-SQUID	142
4.3	Intégration du système F/AF au micro-SQUID	145
4.3.1	Propriétés de la couche de niobium	145
4.3.2	Tests macroscopiques du système Supra/F/AF	148
4.3.3	Types d'échantillons réalisés	149
4.4	Anisotropie magnétique d'un agrégat unique	150
4.4.1	Distribution des champs de retournement d'agrégats de cobalt	151
4.4.2	Dispersion des mesures	153
4.5	Modèle de Meiklejohn et Bean sur un agrégat unique	155
4.6	Anisotropie d'échange d'agrégats de cobalt posés sur CoO	158
4.6.1	Distribution des champs de retournement 2D – procédure ZFC	158
4.6.2	Distribution des champs de retournement 2D – procédure FC	160
4.6.3	Conclusions	165
4.7	Anisotropie d'échange d'un agrégat de cobalt oxydé	166
4.8	Conclusion du chapitre	181

Conclusion générale	185
Annexe 1 : Tables de conversion des unités usuelles et des unités CGS en unités SI	189
Annexe 2 : Conversion nombre d'atomes – diamètre pour un icosaèdre de cobalt	191
Annexe 3 : Origine des contrastes en MEHR pour un icosaèdre et un décaèdre	193
Annexe 4 : Calcul des volumes F et AF et de l'épaisseur de la coquille AF	197
Annexe 5 : Coupes de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth	201
Annexe 6 : Mesures micro-SQUID sur des agrégats de cobalt oxydés et posés sur CoO	203
Bibliographie	214
Liste des publications	215

Introduction

La réalisation de nanostructures performantes, aptes à étendre les possibilités offertes par les dispositifs semi-conducteurs repose à la fois sur la recherche de matériaux nouveaux et sur l'étude de la physique de systèmes de taille nanométrique. Dans ce contexte, les solutions faisant appel à l'enregistrement magnétique et à l'électronique de spin nécessitent une étude approfondie du magnétisme des systèmes de petites tailles, où les interactions à l'échelle atomique sont déterminantes pour le comportement global des matériaux.

La réduction des dimensions s'accompagne nécessairement d'une diminution de la stabilité thermique du magnétisme des matériaux. Pour stabiliser le magnétisme, il faut augmenter l'anisotropie des nanostructures. Deux voies sont possibles : la synthèse de composés à forte anisotropie (FePt ou CoPt) ou la mise en œuvre de systèmes composés de matériaux de propriétés magnétiques différentes, dont l'association conduit à une forte anisotropie. C'est dans le contexte de cette deuxième voie que s'inscrit ce travail. Nous nous sommes intéressés à l'anisotropie d'échange, un phénomène de couplage entre éléments ferromagnétiques et antiferromagnétiques qui peut être utilisé pour bloquer l'aimantation d'un ferromagnétique et ainsi le rendre moins sensible aux effets de la température ou d'un champ magnétique extérieur.

L'anisotropie d'échange a été beaucoup étudiée dans divers systèmes utilisant principalement des couches minces. Dans ces systèmes, les défauts de surface et les parois de domaines dans les matériaux tendent à réduire le couplage. Il est intéressant d'étudier l'anisotropie d'échange dans les agrégats nanométriques qui sont suffisamment petits pour être exempts de parois de domaines, ce qui permet de s'affranchir de la réduction du couplage. De plus la surface de contact avec le matériau antiferromagnétique est réduite.

Un moyen efficace d'observer une anisotropie d'échange maximale est d'oxyder de façon contrôlée le cobalt pour former en surface une couche antiferromagnétique d'oxyde de cobalt [1]. L'anisotropie d'échange qui en résulte est parmi les plus élevées de la littérature. On s'attend à ce que ce phénomène d'origine interfaciale soit d'autant plus important que le rapport surface/volume est grand, en particulier dans les agrégats. En fait, l'interaction d'échange d'agrégats dans un environnement antiferromagnétique a même été utilisée pour repousser la limite superparamagnétique [2].

Dans ce travail nous avons étudié à la fois la structure et le magnétisme d'agrégats ferromagnétiques de cobalt en interaction avec un matériau antiferromagnétique, dans différentes configurations géométriques. Pour cela nous avons utilisé la magnétométrie classique, la diffraction de

rayons X et la microscopie électronique à haute résolution. Nous avons également utilisé la magnéto-métrie à micro-SQUID, une technique développée au CNRS à Grenoble, et particulièrement adaptée à l'étude du magnétisme de nanoparticules uniques.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres. Dans le premier nous présenterons l'anisotropie d'échange, les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques et le dispositif d'élaboration des agrégats de cobalt et des couches antiferromagnétiques. Dans le deuxième chapitre nous étudierons la structure cristallographique des agrégats de cobalt en microscopie électronique à haute résolution et en diffraction de rayons X. Nous étudierons aussi la structure de la coquille qui se forme lorsque les agrégats de cobalt sont oxydés. Dans le troisième chapitre, nous aborderons l'anisotropie d'échange pour une assemblée d'agrégats de cobalt. Nous discuterons ce phénomène en fonction de la densité d'agrégats, de la nature et de l'épaisseur des matériaux antiferromagnétiques. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux mesures de l'anisotropie d'échange sur des agrégats de cobalt individuels par la technique micro-SQUID. Nous comparerons ces mesures sur des agrégats uniques aux mesures sur des assemblées d'agrégats.

1

Généralités sur le couplage d'échange F/AF Application aux agrégats

Le ferromagnétisme d'un matériau résulte d'une interaction d'échange, qui aligne les moments magnétiques entre eux, créant ainsi une aimantation nette. Cependant, cette interaction d'échange ne définit pas l'orientation macroscopique de l'aimantation du matériau.

Pour un matériau ferromagnétique donné, il existe une ou plusieurs directions préférentielles de l'aimantation, pour lesquelles l'énergie magnétique totale est minimale. Ces directions définissent l'*anisotropie magnétique* du système dont les contributions sont de différentes natures :

1. Anisotropie magnéto-cristalline : elle provient du couplage spin-orbite qui se traduit par le blocage des moments magnétiques par le champ cristallin [3]. De ce fait un matériau ferromagnétique s'oriente plus facilement selon certaines directions cristallographiques appelées *direction de facile aimantation* (par opposition aux directions de difficile aimantation) qui dépendent des symétries du cristal (cubique, hexagonal, *etc.*). L'énergie associée à l'anisotropie magnéto-cristalline s'exprime par un développement en série des cosinus directeurs de l'aimantation relativement aux axes du cristal. Ce développement est lié aux symétries du cristal et fait intervenir des constantes d'anisotropie (K_1 , K_2 , *etc.*) qui dépendent des matériaux. Notons de plus que la symétrie est brisée aux interfaces et aux surfaces. Il convient alors de distinguer l'anisotropie magnéto-cristalline de volume de l'anisotropie de surface dont l'influence relative est d'autant plus grande que les dimensions du cristal diminuent. De façon générale, l'anisotropie de surface tend à aligner l'aimantation perpendiculairement aux interfaces.
2. Anisotropie de forme ou dipolaire : l'orientation des axes faciles est conditionnée par la forme du matériau considéré. L'énergie associée rend compte de l'interaction de l'aimantation du matériau avec un *champ démagnétisant* créé par cette même aimantation et qui s'y oppose.
3. Anisotropie magnéto-élastique : l'orientation des axes faciles est conditionnée par les déformations imposées à un matériau.

L'antiferromagnétisme trouve également son origine dans l'interaction d'échange, mais cette fois la configuration atomique est telle que cette interaction favorise l'ordre antiparallèle des spins.

Il en résulte la formation de sous-réseaux dont les aimantations se compensent. L'énergie associée à l'anisotropie, essentiellement magnéto-cristalline, de ce type de matériau fait intervenir des constantes d'anisotropie K_{AF} qui peuvent être bien plus grandes que celles d'un matériau ferromagnétique.

Lorsque l'on met un matériau ferromagnétique (F) au contact d'un matériau antiferromagnétique (AF), il existe une interaction d'échange à l'interface des deux matériaux, qui va induire une anisotropie supplémentaire dans le système. Cette anisotropie appelée *anisotropie d'échange*, est unidirectionnelle et va dépendre de plusieurs paramètres (liés aux matériaux utilisés ainsi qu'à leur géométrie) que nous mettrons en évidence dans ce chapitre. Pour évoquer cette interaction d'échange à l'interface F/AF, nous parlerons de *couplage d'échange F/AF* dans la suite de ce manuscrit.

1.1 L'anisotropie d'échange

L'anisotropie d'échange a été découverte en 1956 par Meiklejohn et Bean [4] sur des particules de cobalt micrométriques oxydées à l'air. Les auteurs ont mis en évidence un décalage du cycle d'hystérésis mesuré après avoir refroidi les particules à 77 K en présence d'un champ magnétique extérieur de 10 kOe (en trait plein sur la figure 1.1). La même mesure réalisée en l'absence de champ magnétique extérieur pendant le refroidissement des particules, conduit à un cycle d'hystérésis symétrique et centré (en tirets sur la figure 1.1).

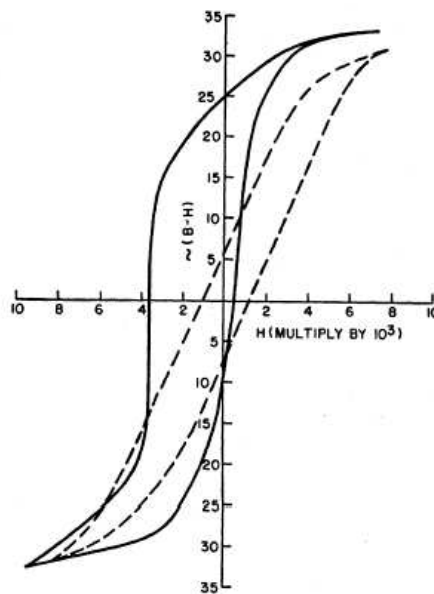


FIG. 1.1 – Première observation de l'anisotropie d'échange par Meiklejohn et Bean [4]. Les courbes correspondent aux cycles d'hystérésis mesurés à 77 K sur des particules de cobalt oxydées après un refroidissement avec un champ magnétique de 10 kOe (en trait plein) ou à champ nul (en pointillé).

On représente le décalage du cycle d'hystérésis par un *champ de décalage* H_E qui s'exprime par :

$$H_E = \frac{H_C^+ + H_C^-}{2}, \quad (1.1)$$

où H_C^- et H_C^+ représentent les champs coercitifs obtenus le long des branches du cycle d'hystérésis décrites respectivement dans le sens décroissant et croissant du champ magnétique. Il est dû à l'interaction d'échange présente à l'interface entre le F et l'AF et est propre à chaque système F/AF. En général le champ de décalage est opposé au champ de refroidissement H_{FC} (défini plus loin) : si H_{FC} est positif le champ de décalage est négatif. Quand on parlera du champ de décalage, on donnera en général sa valeur absolue, sous-entendant que le champ est négatif. Dans les cas où H_E peut prendre des valeurs positives ou négatives, on prendra soin de préciser son signe, négatif quand il est opposé à H_{FC} et positif quand il est dans le même sens que H_{FC} . Cette précision sur le signe de H_E n'a de sens que lorsque le champ de décalage est associé à un champ de refroidissement H_{FC} (dans le cas ZFC, on prendra par convention H_E positif).

Pour comparer les systèmes F/AF entre eux, plutôt que d'utiliser H_E , on peut définir une densité d'énergie de couplage interfacial, $\sigma = H_E M_s V_F / \Sigma$, où M_s est l'aimantation à saturation du matériau F par unité de volume, V_F le volume du matériau F, et Σ la surface de contact entre le F et l'AF. La densité de couplage interfacial permet de rendre compte de l'intensité du couplage d'échange entre un matériau F et un AF. Pour un système bi-couche F/AF, cette énergie s'exprime par $\sigma = H_E M_s t_F$, où t_F est l'épaisseur de la couche F. Pour une nanoparticule F sphérique, de diamètre D_F , entourée d'une coquille ou noyée dans une matrice AF, cette expression devient :

$$\sigma = \frac{H_E M_s (4\pi (D_F/2)^3 / 3)}{4\pi (D_F/2)^2} = \frac{H_E M_s D_F}{6}. \quad (1.2)$$

Comme son nom l'indique, la densité de couplage interfacial dépend de l'interaction d'échange entre les spins des matériaux F et AF à l'interface. Cette énergie par unité de surface peut être directement reliée à l'intégrale d'échange J par l'expression $\sigma = |J S_F S_{AF}| / a^2$, où S_F et S_{AF} sont les spins interfaciaux des couches F et AF, et a le paramètre de maille. Dans la notation que nous adopterons (cf. partie 1.1.2), $J > 0$ indique une interaction d'échange ferromagnétique, et $J < 0$ une interaction d'échange antiferromagnétique.

Le champ de décalage s'accompagne souvent d'une augmentation de la coercivité (ou coercitivité) du système. Le *champ coercitif* correspond à la demi-ouverture du cycle d'hystérésis et s'exprime par :

$$H_C = \frac{H_C^+ - H_C^-}{2}. \quad (1.3)$$

Comme précédemment, H_C^- et H_C^+ représentent les champs coercitifs obtenus le long des branches du cycle d'hystérésis décrites respectivement dans le sens décroissant et croissant du champ magnétique. Tel qu'il est défini ici, le champ coercitif est toujours positif.

Enfin, le champ magnétique extérieur appliqué lors du refroidissement d'un système F/AF sera appelé *champ de refroidissement* et noté H_{FC} (FC pour Field Cooling).

Les effets du couplage d'échange disparaissent en général à une température inférieure ou égale à la température de Néel du matériau AF massif. Cette température est appelée *température de blocage de l'AF*, et notée T_{bAF} .

1.1.1 Modèles théoriques de l'anisotropie d'échange

Tous les modèles présentés ici, ont été développés pour un système bi-couche F/AF. Après une revue de ces modèles, nous verrons comment ils permettent d'apporter des réponses à la compréhension du couplage d'échange F/AF, puis leur application aux nanostructures, plus particulièrement aux agrégats nanométriques.

En préambule à ces modèles, intéressons-nous à quelques configurations magnétiques d'une bi-couche F/AF, sur lesquelles s'appuient les modèles de l'anisotropie d'échange. Elles sont illustrées à la figure 1.2.

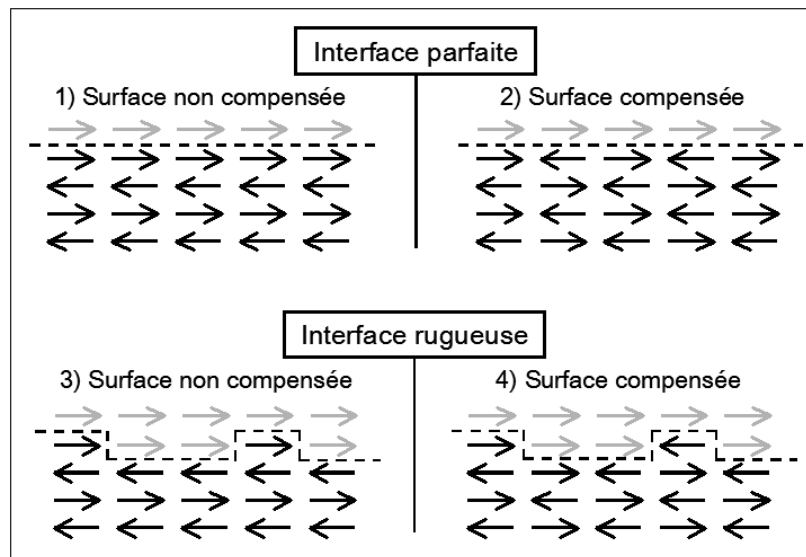


FIG. 1.2 – Représentation schématique des modèles de surface et d'interface intervenant dans le couplage d'échange F/AF

La nature de l'interface, aussi bien géométrique que magnétique, est la principale hypothèse qui différencie les modèles de l'anisotropie d'échange. En effet, qu'elle soit parfaite ou rugueuse, compensée ou non, les manifestations telles que le champ d'échange et/ou l'augmentation du champ coercitif peuvent être très différentes, voire contradictoires. Ce qui rend d'autant plus difficile la compréhension du couplage d'échange F/AF. N'oublions pas non plus que la nature des matériaux mis en contact, est aussi un facteur important. Nous n'en tiendrons pas compte pour la présentation des modèles.

On peut classer les modèles de l'anisotropie d'échange en trois catégories (classification de Coehoorn [5]) selon les échelles de longueur qu'ils considèrent : les modèles macroscopiques, mésoscopiques et microscopiques. Nous précisons le contenu de ces trois catégories au fil de la discussion. La présentation de ces modèles est inspirée de la référence [6].

Les modèles macroscopiques ne tiennent pas compte de la structure magnétique fine à l'interface. Ils supposent que les couches minces sont homogènes et que les spins de l'AF sont non compensés et parallèles à l'interface. Plus généralement, ces modèles ne tiennent pas compte des variations de la structure magnétique à l'interface. Les deux parties suivantes y sont consacrées.

Modèle de Meiklejohn et Bean

Meiklejohn et Bean [4, 7] ont proposé un modèle basé sur un système F/AF (bicouche) dont l'interface est parfaite, et dans lequel les spins à la surface de l'AF sont non compensés (cas 1 de la figure 1.2). Ce modèle phénoménologique permet d'expliquer l'origine de l'anisotropie d'échange observée dans des particules de cobalt oxydées. Le schéma de la figure 1.3 décrit intuitivement son principe :

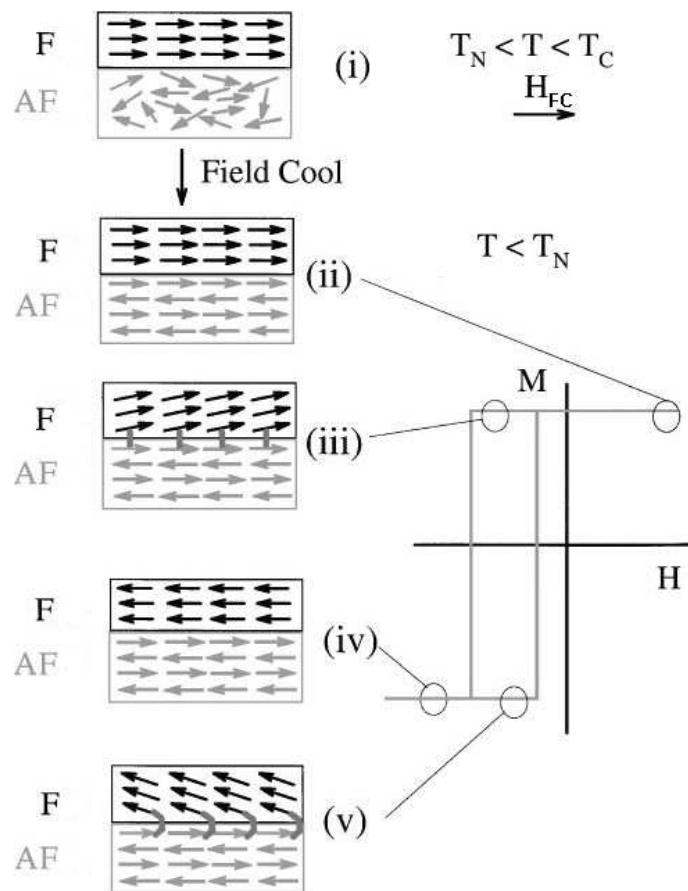


FIG. 1.3 – Principe du couplage d'échange F/AF (figure extraite de [8]).

- (i) Au départ le système F/AF est porté à une température T comprise entre la température d'ordre de l'AF (température de Néel T_N) et celle du F (température de Curie T_C , supposée plus élevée). Placés dans un champ de refroidissement H_{FC} , les spins du F s'alignent dans la direction du champ (car $T < T_C$); ceux de l'AF, en revanche, restent désordonnés, l'AF étant dans sa phase paramagnétique ($T > T_N$).

- (ii) Le système est refroidi jusqu'à une température $T < T_N$ (H_{FC} reste appliqué pendant le refroidissement). Au cours de cette étape, les moments magnétiques de l'AF, situés à l'interface s'alignent parallèlement à ceux du F par interaction d'échange (en supposant une interaction F) puis s'ordonnent alternativement parallèlement et antiparallèlement pour respecter le moment magnétique net nul de l'AF. Lorsque la température T est atteinte, les spins du F et de l'AF sont parallèles les uns aux autres à l'interface.
- (iii) Le cycle d'hystérésis du système est mesuré en partant d'un champ magnétique H positif. Lorsque ce champ diminue puis devient négatif, les spins du F commencent à se retourner ; en revanche, si l'anisotropie de l'AF (K_{AF}) est assez élevée les spins de l'AF restent immobiles. À cause du couplage à l'interface, ces derniers exercent un couple sur les spins du F, couple qui s'oppose à leur rotation. Le champ nécessaire pour retourner l'aimantation de la couche F s'en trouve donc augmenté.
- (iv) Une fois la couche F retournée (saturée en champ négatif), la configuration magnétique du système est telle que l'aimantation du F se trouve antiparallèle aux spins interfaciaux de l'AF.
- (v) Lorsque le champ magnétique est ramené à sa valeur initiale positive, le couple exercé par l'AF favorise cette fois la rotation des spins du F, et le champ nécessaire à leur retournement est donc plus faible.

L'effet de l'interaction d'échange entre le F et l'AF est donc un décalage du cycle d'hystérésis (H_E) le long de l'axe du champ magnétique. Le système F/AF possède alors une direction privilégiée fixée par le champ de refroidissement H_{FC} et un sens opposé à celui-ci. On dit que l'anisotropie d'échange est unidirectionnelle.

Le modèle de Meiklejohn et Bean ne tient pas compte des domaines magnétiques dans le F et/ou l'AF. Il suppose aussi que l'aimantation du F se retourne de façon cohérente et que les axes d'anisotropie du F et de l'AF sont parallèles.

En fait la situation est plus complexe. Afin de préciser où se situent les hypothèses simplificatrices du modèle de Meiklejohn et Bean, on présente Fig. 1.4 la configuration angulaire type du système bicouche F/AF. L'énergie par unité de surface de ce système s'écrit :

$$E = -HM_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin^2(\beta) + K_{AF} t_{AF} \sin^2(\alpha) - \sigma \cos(\beta - \alpha) \quad (1.4)$$

où M_F est l'aimantation du matériau F, $t_{F,AF}$, $K_{F,AF}$ sont respectivement l'épaisseur et la constante d'anisotropie des couches F et AF, et σ représente la densité d'énergie de couplage interfacial définie plus haut. Les angles α , β et θ sont respectivement les angles entre les spins de l'AF et son axe de facile aimantation, entre la direction des spins du F et son axe de facile aimantation, et entre la direction du champ magnétique appliqué H et l'axe de facile aimantation du F.

Le premier terme de l'expression 1.4 rend compte de l'effet du champ magnétique sur la couche F (énergie Zeeman). On fait l'hypothèse que l'anisotropie de l'AF est très élevée, ce qui implique que les moments de l'AF ne tournent pas sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Par conséquent, on ne tiendra pas compte de l'énergie Zeeman de l'AF. Les deuxième et troisième termes représentent les énergies d'anisotropie uniaxiales des matériaux F et AF respectivement. Enfin le dernier terme représente l'énergie d'échange à l'interface F/AF.

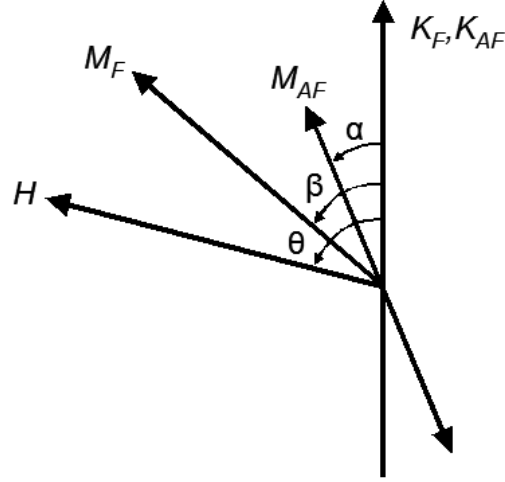


FIG. 1.4 – Définition des angles dans le modèle de Meiklejohn et Bean. Dans ce modèle, les axes d'anisotropie du F et de l'AF sont supposés parallèles. Les deux sous-réseaux de l'aimantation de l'AF sont représentés par deux directions opposées.

Considérons dans un premier temps le cas où l'énergie d'échange est petite devant l'anisotropie de l'AF ($\sigma \ll K_{AF}t_{AF}$). Les spins de l'AF restent alignés selon l'axe d'anisotropie du matériau et on a $\alpha \sim 0$ donc $\sin^2(\alpha) \sim 0$. Si le champ magnétique est appliqué selon l'axe facile (identique pour le F et l'AF), on a aussi $\theta = 0$. L'expression 1.4 devient alors

$$E = -HM_{FtF} \cos(\beta) + K_{FtF} \sin^2(\beta) - \sigma \cos(\beta). \quad (1.5)$$

En réarrangeant les termes, on obtient

$$E = -(HM_{FtF} - \sigma) \cos(\beta) + K_{FtF} \sin^2(\beta), \quad (1.6)$$

qui peut aussi s'écrire

$$E = -\left(H - \frac{\sigma}{M_{FtF}}\right) M_{FtF} \cos(\beta) + K_{FtF} \sin^2(\beta). \quad (1.7)$$

Cette expression est équivalente à celle d'un système d'anisotropie uniaxiale dont le cycle d'hystérésis est décalé le long de l'axe du champ magnétique d'une quantité

$$H_E = \frac{\sigma}{M_{FtF}}. \quad (1.8)$$

L'amplitude du champ de décalage H_E , calculée à partir de ce modèle, peut s'exprimer en fonction de l'intégrale d'échange J , via l'énergie de couplage interfacial (définie plus haut). Si l'on suppose que la valeur de J est celle du matériau F massif, H_E est alors de plusieurs ordres de grandeur supérieur à ce que l'on mesure expérimentalement.

Supposons maintenant au contraire que l'énergie d'échange est très élevée devant l'anisotropie de l'AF ($\sigma \gg K_{AF}t_{AF}$). La configuration la plus favorable d'un point de vue énergétique est

obtenue pour $\beta - \alpha \sim 0$. Les spins de l'AF s'alignent sur ceux du F ($\alpha \sim \beta$). Pour un champ magnétique appliqué selon l'axe d'anisotropie du système ($\theta = 0$), l'expression 1.4 de l'énergie devient

$$E = -HM_{FtF} \cos(\beta) + K_{FtF} \sin^2(\beta) + K_{AFtAF} \sin^2(\beta) - \sigma, \quad (1.9)$$

qui peut se réécrire

$$E = -HM_{FtF} \cos(\beta) + (K_{FtF} + K_{AFtAF}) \sin^2(\beta) - \sigma. \quad (1.10)$$

Dans ce cas, les spins de l'AF sont entraînés avec ceux du F lors du retournement de l'aimantation et l'on n'observe pas de champ de décalage. Par contre, tout se passe comme si l'anisotropie de la couche F était augmentée de celle de l'AF (terme en $\sin^2(\beta)$), ce qui implique une augmentation du champ coercitif H_C .

Récemment, Binek *et coll.* [9] ont généralisé ce modèle considérant une anisotropie de l'AF plus faible. Cette hypothèse permet de rendre compte de la dépendance de H_E avec les épaisseurs t_{AF} et t_F de l'AF et du F, expérimentalement observée. Les auteurs obtiennent l'expression analytique du champ de décalage et du champ coercitif.

Autres modèles macroscopiques

La première modification du modèle de Meiklejohn et Bean a été proposée par Néel [10]. Ce dernier a considéré la formation d'une paroi de domaine dans le F ou dans l'AF, parallèle à l'interface, et qui apparaît lors du renversement du champ magnétique.

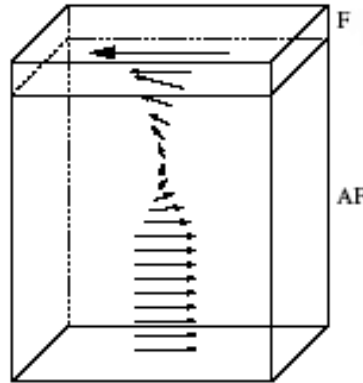


FIG. 1.5 – Représentation schématique d'une paroi de domaine créée dans la couche AF dans le modèle de Mauri. Pour la clarté du schéma, seuls les spins de l'un des deux sous-réseaux de l'AF sont représentés.

Plus tard, Mauri *et coll.* [11] ont utilisé des arguments similaires pour calculer le champ de décalage. La figure 1.5 illustre la formation d'une paroi de domaine dans l'AF. Les termes relatifs à la formation de ces domaines magnétiques sont alors ajoutés à l'expression 1.4 de l'énergie totale du système, ce qui a pour effet de diminuer le couplage effectif à l'interface. Tenant compte de la création de parois de domaine dans l'AF ou dans le F, l'expression du champ de décalage devient :

$$H_E \propto \frac{\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{M_{FtF}} \text{ si la paroi est dans l'AF,} \quad (1.11)$$

et

$$H_E \propto \frac{\sqrt{A_F K_F}}{M_F t_F} \text{ si la paroi est dans le F,} \quad (1.12)$$

où $A_{AF,F}$ et $K_{AF,F}$ sont respectivement les constantes d'échange et d'anisotropie de l'AF et du F.

L'introduction d'une paroi de domaine dans l'un ou l'autre des matériaux permet de réduire les valeurs du champ de décalage calculées, qui s'approchent ainsi des valeurs expérimentales.

Les modèles mésoscopiques font intervenir des variations de la configuration magnétique dans le plan défini par l'interface. Ils tiennent compte de la distribution des spins, qui peut ne pas être homogène.

Modèle de Malozemoff

Le modèle de Malozemoff [12] est un exemple de modèle mésoscopique. Il suppose que l'interface F/AF soit parfaitement compensée et possède une certaine rugosité (cas 4 de la figure 1.2) représentée par des marches atomiques le long de l'interface, ce qui implique l'existence d'un champ aléatoire. Ce champ entraîne la formation de domaines magnétiques dans l'AF avec création de parois de domaines perpendiculaires à l'interface.

Statistiquement, ce sont les moments non compensés à l'interface qui sont responsables du champ de décalage, qui s'écrit :

$$H_E = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_F t_F} \quad (1.13)$$

où z représente le nombre de coordination des atomes de l'AF à l'interface. Il caractérise la rugosité de la surface de l'AF.

Cette expression, similaire à celle de Mauri *et coll.*, permet également d'obtenir des valeurs de champ d'échange proches des valeurs expérimentales. Néanmoins, il existe une différence importante avec le modèle de Mauri. Dans ce dernier, une paroi de domaine parallèle à l'interface se crée et disparaît dans l'AF lors du renversement de la couche F, alors que dans le modèle de Malozemoff, l'aimantation de l'AF se brise en domaines perpendiculaires à l'interface, domaines qui n'évoluent pas lorsque l'on retourne l'aimantation de la couche F.

Autres modèles mésoscopiques

Plusieurs modèles font intervenir différentes propriétés de l'AF dans le couplage d'échange F/AF, comme une distribution de spins non compensés, une distribution de la taille des grains ou une distribution de l'anisotropie. Par exemple, Takano *et coll.* [13, 14] ont montré expérimentalement une corrélation entre des spins non compensés ($\sim 1\%$) à la surface d'un AF et le champ de décalage dans le système F/AF Permalloy/CoO. Fulcomer *et coll.* [15] proposent un modèle basé sur des grains AF de tailles différentes, couplés à un F. Ils montrent que selon leur taille, les grains sont couplés différemment avec l'AF et que les plus petits d'entre eux ont tendance à être superparamagnétique, i.e. fluctuant magnétiquement.

Les modèles microscopiques tiennent compte des spins de chaque atome ou groupe d'atomes, non seulement à l'interface mais aussi dans tout le volume du système. Les auteurs utilisent en général des simulations Monte Carlo ou des calculs micromagnétiques afin de déterminer les configurations de spins d'énergie minimale. Quelques-uns d'entre eux sont présentés dans la partie suivante.

Modèles de Koon et Schulthess

Koon a été le premier à développer un modèle microscopique permettant de décrire l'anisotropie d'échange [16]. Il s'est intéressé à l'existence d'un couplage d'échange F/AF dans le cas d'une interface parfaite compensée (cas 2 de la figure 1.2), que les modèles précédents ne permettent pas d'expliquer.

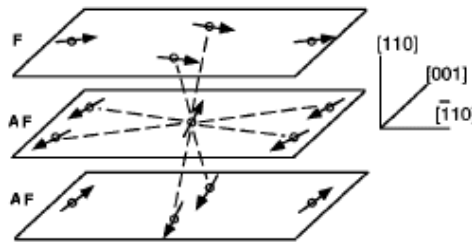


FIG. 1.6 – Représentation schématique d'une interface F/AF illustrant le couplage perpendiculaire dans le modèle de Koon.

En se basant sur des calculs micromagnétiques, il montre que la configuration d'énergie magnétique minimale est obtenue si les spins de l'AF (compensé) et du F sont couplés perpendiculairement les uns par rapport aux autres à l'interface entre les deux matériaux. La figure 1.6 illustre cette configuration d'énergie minimale. Cette configuration crée une légère inclinaison des spins de l'AF par rapport à leur axe d'anisotropie, et l'aimantation nette de l'AF n'est plus nulle. D'autre part, Koon établit que ce couplage perpendiculaire est purement interfacial, et que les couches F suivantes retrouvent leur axe d'anisotropie parallèle à celui de l'AF (configuration de départ). Dans ces conditions, un couplage d'échange F/AF est possible via une configuration perpendiculaire des spins de l'interface parfaitement compensée.

En ajoutant un degré de liberté supplémentaire au modèle de Koon (retournement de l'aimantation en dehors du plan défini par Koon), Schulthess *et coll.* [17] ont montré qu'un couplage perpendiculaire, à l'interface F/AF n'entraîne pas de décalage du cycle d'hystérésis, mais seulement une augmentation du champ coercitif du système. Par contre, si ce couplage est accompagné de spins non compensés à l'interface (comme dans les modèles de Malozemoff ou Takano) alors le décalage du cycle d'hystérésis et l'augmentation du champ coercitif peuvent être expliqués simultanément.

Conclusions

Le tableau 1.1 résume les caractéristiques des différents modèles de l'anisotropie d'échange dans les bi-couches F/AF.

Modèles de	Type de surface AF	Rugosité	Configuration magnétique de l'AF et/ou de l'interface F/AF
Meiklejohn [4, 7]	NC	non	monocristallin, monodomaine
Néel [10], Mauri [11]	NC	non	paroi de domaine parallèle à l'interface F/AF
Malozemoff [12]	NC	oui	paroi de domaine perpendiculaire à l'interface F/AF
Takano [13, 14]	C	oui	cristallites monodomaines, spins non compensés à l'interface
Fulcomer [15]	NC	non	grains uniaxiaux, distribution de tailles et d'anisotropies
Koon [16]	C	non	couplage perpendiculaire des spins à l'interface
Schulthess [17]	C	oui	couplage perpendiculaire + spins non compensés

TAB. 1.1 – Caractéristiques des modèles de l'anisotropie d'échange.

L'étude de ces modèles montre que de très nombreux paramètres du F et de l'AF peuvent jouer un rôle dans l'interaction d'échange, ce qui rend difficile une interprétation unique. D'un point de vue expérimental, le comportement magnétique d'une bi-couche F/AF a été largement étudié en fonction de paramètres tels que l'épaisseur des matériaux, la température, le champ de refroidissement, l'orientation cristallographique ou encore la rugosité de l'interface [8]. Le processus fondamental de l'interaction d'échange est compris. Cependant, avec les difficultés expérimentales pour bien contrôler les interfaces des matériaux, et le fait qu'il existe assez peu de moyens pour sonder les matériaux AF, spécialement aux interfaces, il est difficile de relier les quantités mesurées macroscopiquement avec les caractéristiques fondamentales des matériaux.

1.1.2 Grandeurs caractéristiques

Avant de discuter des effets de taille des matériaux sur l'anisotropie d'échange, il est intéressant d'introduire les longueurs magnétiques caractéristiques des matériaux que nous avons utilisés.

Matériaux ferromagnétiques. Agrégats de cobalt

Considérons une particule sphérique F de volume V_F . Son aimantation, en l'absence d'un champ magnétique extérieur, est donnée par la minimisation de l'énergie totale suivante :

$$E = E_{\text{échange}} + E_{\text{magnéto-statique}} + E_{\text{anisotropie}} \quad (1.14)$$

où

$$E_{\text{échange}} = -J \sum_{i>j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

représente l'énergie d'échange qui couple entre eux les moments magnétiques \vec{S}_i et \vec{S}_j des atomes i et j d'un matériau. J est l'intégrale d'échange. Un autre paramètre, souvent utilisé pour exprimer l'énergie d'échange, est la constante d'échange A qui peut se calculer à partir du modèle de Heisenberg dans l'approximation du champ moléculaire. Pour un matériau cubique de paramètre de maille a , on a $A = 2JS^2/a$ [18].

$$E_{\text{magnéto-statique}} = 2\pi M_s^2 V_F^2$$

est l'énergie magnéto-statique qui correspond à l'interaction entre l'aimantation spontanée M_s de la particule et le champ démagnétisant qui s'oppose à cette aimantation. Enfin,

$$E_{\text{anisotropie}} = K_u V_F \sin^2 \theta$$

est l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline que l'on suppose ici uniaxiale. K_u est la constante d'anisotropie uniaxiale et θ l'angle que fait l'aimantation de la particule avec son axe d'anisotropie.

La comparaison de ces énergies permet de définir deux longueurs caractéristiques [19] :

- la *longueur d'échange* $l_{\text{ech}} = \sqrt{A/4\pi M_s^2}$ représente la longueur en dessous de laquelle les interactions d'échange entre les moments atomiques dominent les effets du champ démagnétisant. Les spins du matériau F restent parallèles entre eux jusqu'à cette longueur caractéristique.
- le *paramètre de largeur d'une paroi de domaine* $\delta_0 = \sqrt{A/K_u}$ représente la distance selon laquelle les variations de l'orientation des spins sont corrélées. La largeur d'une paroi est déterminée par la compétition entre l'énergie d'échange, qui tend à imposer des spins parallèles (ce qui favorise les parois de domaines larges), et l'énergie d'anisotropie, qui tend à aligner les spins selon les axes faciles du matériau (ce qui favorise les parois de domaines étroites). Par exemple, la largeur d'une paroi à 180° (paroi de Bloch) est donnée par $\pi\delta_0$.

La création de domaines magnétiques vient de la nécessité pour un matériau de minimiser son énergie magnéto-statique. Par conséquent, la formation de domaines n'est favorisée que si la réduction de l'énergie magnéto-statique est plus grande que l'énergie nécessaire pour former une paroi de domaine. Pour une particule sphérique d'anisotropie uniaxiale, on définit la taille limite entre les états magnétiques monodomaine et multidomaines, par D_s , *diamètre critique d'état monodomaine*, qui s'écrit $D_s = 36\sqrt{AK_u}/2\pi M_s^2$.

En présence d'un champ magnétique extérieur, il faut ajouter à l'équation de l'énergie totale d'une particule (Éq. 1.14), le terme d'énergie Zeeman qui correspond à l'énergie potentielle magnétique d'un corps F placé dans un champ magnétique H et qui s'écrit :

$$E_{\text{Zeeman}} = -M_s V_F H \cos \alpha \quad (1.15)$$

où M_s est l'aimantation spontanée de la particule F et α l'angle entre cette aimantation et le champ magnétique H appliqué.

Le mode de retournement de l'aimantation de la particule F, dépend de sa taille et de sa structure magnétique. Pour une structure multidomaines (privilegiée pour $D > D_s$), il s'opère principalement par nucléation et propagation de parois. On peut trouver les détails à la référence [3].

Lorsque $D < D_s$, le retournement d'une particule monodomaine se fait par rotation des spins. Il existe plusieurs types de rotations, cohérente ou incohérente, dépendant de la colinéarité des spins lors du renversement. De la même manière que l'on a défini le diamètre critique pour établir la structure magnétique d'une particule, on peut définir un *diamètre de cohérence* D_{coh} qui s'écrit $D_{\text{coh}} = \sqrt{24A/\pi M_s^2}$ et en dessous duquel la rotation des spins est bien décrite par le modèle de

rotation cohérente de Stoner-Wohlfarth [20] (les spins de tous les atomes d'une particule restent parallèles les uns par rapport aux autres pendant leur rotation). Dans ce cas, on dit que la particule se comporte comme un *macrospin*. Nous reviendrons plus précisément sur le modèle de Stoner-Wohlfarth au chapitre 3.

Pour des particules plus grosses ($D_{coh} < D < D_s$), d'autres modes de retournement se mettent en place. Par exemple, le *curling* et le *buckling* pour lesquels les spins ne sont pas colinéaires entre eux.

La coercivité d'une particule est liée à son mode de retournement. Le schéma de la figure 1.7 illustre la variation de la coercivité d'une particule en fonction de sa taille, donc de sa configuration magnétique.

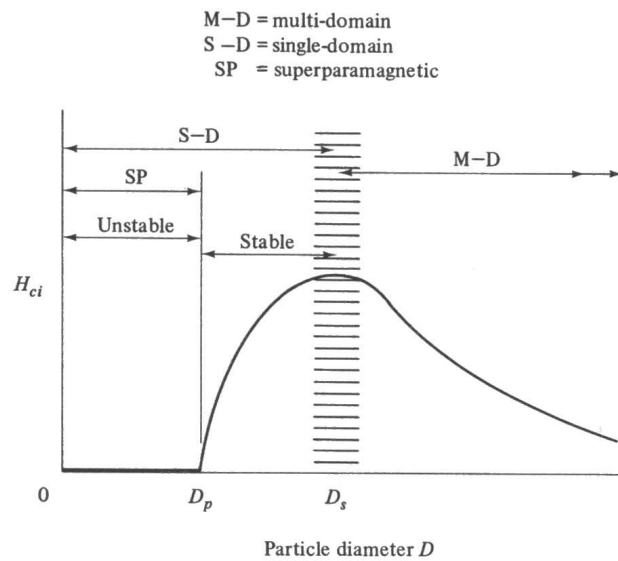


FIG. 1.7 – Variation de la coercivité d'une particule en fonction de sa taille [3]. D_s correspond au diamètre critique d'état monodomaine et D_p au diamètre de blocage superparamagnétique.

On distingue plusieurs régions sur le schéma de la figure 1.7 :

1. la phase multidomaines pour $D > D_s$: le retournement de l'aimantation se fait par propagation des parois de domaines, et la coercivité varie en D^{-1} quand le diamètre augmente.
2. la phase monodomaine pour $0 < D < D_s$: dans cet intervalle la coercivité passe par un maximum (pour D_s). Le retournement de l'aimantation se fait par rotation des spins, mais comme nous l'avons vu, il existe plusieurs mécanismes de rotation pour lesquels la variation de la coercivité est différente. Nous ne considérerons ici que la rotation cohérente.
 - lorsque le diamètre de la particule diminue, la coercivité décroît en $D^{-3/2}$ à cause de l'agitation thermique.
 - en dessous d'un diamètre critique D_p , la coercivité s'annule. Ce diamètre, appelé *diamètre de blocage*, résulte de la compétition entre, d'une part, l'anisotropie de la particule (ou barrière d'énergie $\Delta E = KV_p$) qui fixe la direction de son aimantation, et d'autre part, l'agitation thermique ($k_B T$), qui la fait fluctuer. Si $D < D_p$, l'agitation thermique est tellement grande que l'aimantation fluctue spontanément, entraînant une coercivité nulle en

moyenne au cours du temps. On parle alors de *superparamagnétisme* de la particule. Pour un temps d'intégration de 100 s, le diamètre de blocage D_p s'écrit :

$$\Delta E = KV_p = 25k_B T \Rightarrow D_p = \sqrt[3]{\left(\frac{6}{\pi}\right) \frac{25k_B T}{K}}$$

Enfin, la variation de la coercivité en fonction de la température [3] s'écrit :

$$H_{ci} = H_{ci,0K} \left[1 - \left(\frac{T}{T_b} \right)^{1/2} \right] \quad (1.16)$$

où $H_{ci,0K}$ est la coercivité de la particule à 0 Kelvin et T_b est sa température de blocage superparamagnétique.

Le tableau 1.2 regroupe toutes les grandeurs caractéristiques calculées pour le cobalt à la température ambiante. Dans ce travail, les agrégats de cobalt, d'un diamètre inférieur à 10 nm, seront supposés monodomains et dans l'approximation du macrospin.

	A ($10^{-7} \text{ erg.cm}^{-1}$)	K (10^6 erg.cm^{-3})	$\pi\delta_0$ (nm)	l_{ech} (nm)	D_s (nm)	D_{coh} (nm)	D_p (nm)
Co (cfc)	13	2.7	22	2.0	52	22	9

TAB. 1.2 – Grandeurs caractéristiques du cobalt à température ambiante [21, 22]

Matériaux antiferromagnétiques CoO et NiO.

Les oxydes de nickel et de cobalt NiO et CoO sont parmi les matériaux AF isolants les plus étudiés dans la littérature consacrée au couplage d'échange F/AF. Au-dessus de la température de Néel (291 K pour le CoO et 525 K pour le NiO), la structure cristallographique de ces oxydes est cfc (type NaCl). La figure 1.8 illustre la maille cristallographique et magnétique de ces oxydes.

Les plans {111} de cette structure sont constitués d'ions de même espèce (Co^{2+} ou Ni^{2+}) dont les spins sont alignés ferromagnétiquement entre eux. Entre chaque plan {111} l'ordre magnétique est alterné : les spins de Co^{2+} ou Ni^{2+} sont antiparallèles à leurs seconds voisins (le long de la direction [111]) à cause d'une interaction de super-échange via l'atome d'oxygène.

L'ordre AF s'accompagne d'une légère déformation de la maille cristallographique cfc : dans le cas du CoO, cette distortion est tétragonale (compression le long de la direction [001]), alors que pour le NiO, elle est rhomboédrique (compression le long de la direction [111]). En corrélation avec ces déformations, les spins du NiO restent dans les plans {111} alors que pour le CoO, les spins sont proches de la direction de déformation tétragonale [001].

Les spins de ces deux structures peuvent tourner dans un plan facile correspondant aux plans {111} (NiO) ou approchant (CoO). En dehors de ces plans, on parle de direction difficile. On peut alors définir deux constantes d'anisotropie K_1 liée à une rotation des spins en dehors du plan facile, et K_2 , plus faible, liée à la rotation des spins dans le plan facile.

Dans la littérature, on trouve différentes valeurs de ces constantes d'anisotropie, calculées ou mesurées. Pour le CoO, la valeur principalement citée est celle calculée par Kanamori [23]

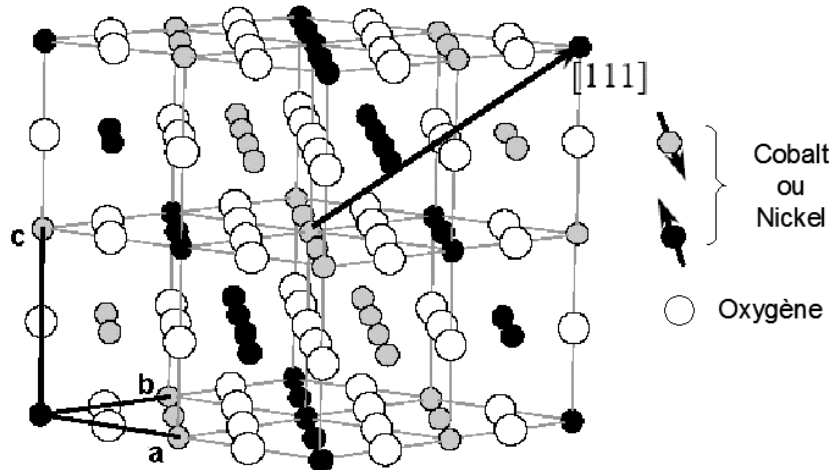


FIG. 1.8 – Maille cristallographique et magnétique des oxydes AF CoO et NiO. La maille cristallographique est représentée par les vecteurs $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$. La maille magnétique est le double de la maille cristallographique. Dans le cas du NiO, les spins sont parallèles aux plans $\{111\}$; pour le CoO, ils sont orientés dans une direction proche de $[001]$.

($K_1 \sim 2.7 \times 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$). Pour le NiO, les valeurs expérimentales et théoriques sont similaires, comprises entre 1 et $5 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ [24, 25] pour la constante K_1 , et entre 0.1 et 5% de K_1 pour la constante K_2 [26, 27]. Bien qu'il y ait une grande dispersion sur les valeurs de ces constantes d'anisotropie, il est admis que les deux constantes sont bien supérieures dans le cas du CoO (par rapport au NiO).

Pour les matériaux AF, la longueur d'échange l_{ech} et le paramètre de largeur de paroi δ_0 sont similaires à ceux observés dans les matériaux F. Cela implique que dans un matériau de faible anisotropie comme le NiO, l'épaisseur des parois de domaine est grande, favorisant l'état monodomaine pour une large gamme de taille. Au contraire, les AF à forte anisotropie comme le CoO auront plutôt tendance à former facilement des parois de domaines étroites. Les quatre directions $\langle 111 \rangle$ différentes combinées à la distorsion de la maille cristallographique présente en dessous de T_N , impliquent une grande quantité de configurations des domaines magnétiques AF, décrite en détail par Roth et Slack [28, 29]. La taille des parois de domaines est fixée par la compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie. Les matériaux AF n'ont pas d'aimantation nette, par conséquent l'énergie magnéto-statique ne joue pas un grand rôle dans la formation des domaines magnétiques, comme c'était le cas pour les matériaux F. Pour expliquer la formation des domaines, il faut introduire d'autres effets, comme l'énergie magnéto-élastique ou l'introduction de défauts dans le volume de l'AF.

Lorsqu'on réduit les dimensions des matériaux AF, on s'attend à une modification des propriétés, comme pour les matériaux F. Ambrose *et coll.* ont montré que la température de Néel de couches minces de CoO décroît avec l'épaisseur des couches [30]. Les auteurs attribuent cette décroissance à des effets de taille finie. Des effets similaires ont été observés pour le NiO [31]. Un autre effet, conséquence de la réduction des dimensions, a été mis en évidence dans les matériaux

AF. Les couches minces AF peuvent avoir un moment magnétique net dû à la compensation imparfaite des deux sous-réseaux magnétiques qui les composent. Cet argument, initialement proposé par Néel, a été prouvé expérimentalement pour des couches minces de CoO [32, 13].

Le tableau 1.3 résume quelques grandeurs caractéristiques associées aux oxydes de cobalt et de nickel antiferromagnétiques.

	K_1 (10^6 erg.cm^{-3})	K_2 (10^4 erg.cm^{-3})	$\pi\delta_0$ (nm)	Orientation des spins	$T_{Néel}$ (K)
CoO	270 [23]	-	1.4 [6]	[001]	291
NiO	1 – 5 [24, 25]	0.1 – 25 [26, 27]	11 – 2000 [6]	{111}	525

TAB. 1.3 – Grandeurs caractéristiques pour les oxydes CoO et NiO antiferromagnétiques.

Enfin, l'oxyde mixte $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$ présente des caractéristiques intéressantes : Berkowitz *et coll.* ont montré que ses propriétés sont intermédiaires de celle du CoO et du NiO. En particulier la température de Néel varie linéairement avec la composition relative de cobalt et de nickel [33].

1.1.3 Conséquences de la réduction des dimensions et modèles de l'anisotropie d'échange appliqués aux nanoparticules

Lorsqu'une nanoparticule F se comporte comme un macrospin, on s'attend à ce que le couplage F/AF soit profondément modifié par rapport à ce qu'on observe dans les couches minces. On trouve une revue sur le couplage d'échange F/AF dans les nanostructures à la référence [6].

L'étude du couplage d'échange dans les nanostructures, et plus particulièrement dans les agrégats nanométriques, permet d'éliminer un certain nombre de paramètres qui compliquent les modèles de l'anisotropie d'échange. Par exemple aux tailles qui nous intéressent, un agrégat F est monodomaine. On peut donc ne considérer qu'un domaine magnétique, ce qui est une simplification par rapport au modèle de Mauri par exemple. De plus, la surface de contact d'un agrégat posé sur une couche mince AF étant réduite, les effets de rugosité et les défauts de la surface AF sont minimisés.

Les modèles faisant intervenir une distribution des propriétés de grains AF (modèle de Fulco-mer [15]) peuvent aussi être affectés. La réduction des dimensions du F entraîne une diminution du nombre de grains AF impliqués dans le processus de couplage d'échange. Par conséquent, l'effet de moyenne disparaît et les propriétés des grains individuels vont être significatives.

Autres modèles de l'anisotropie d'échange appliqués aux nanostructures

Ces dernières années, une nouvelle voie s'est développée dans le domaine de l'enregistrement magnétique : l'étude de systèmes composés de nanostructures F posées sur une couche mince AF. Des modèles ont alors été développés pour expliquer les propriétés de ces nouveaux systèmes [34, 35, 36, 2]. Ils montrent que la couche mince AF continue stabilise les fluctuations thermiques des nanostructures F.

Le temps de retournement activé thermiquement τ de l'aimantation d'une particule monodomaine uniaxiale est donné par une loi d'Arrhenius [37] :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.17)$$

où τ_0^{-1} est une fréquence d'essai ($10^9 - 10^{12}$ Hz), ΔE est la barrière d'énergie que l'aimantation de la particule doit vaincre pour se retourner, k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Les modèles dont nous parlons ici décrivent l'effet de la présence d'un matériau AF sur l'anisotropie d'une nanoparticule F (augmentation de la barrière d'énergie ΔE de la particule). Les modèles diffèrent quant à l'origine de l'augmentation de la barrière d'énergie de la particule. Selon Jensen *et coll.* ou Mejía-López *et coll.*, elle vient du couplage d'échange interfacial, impliquant une déviation des spins de l'AF (par rapport à leur direction d'anisotropie) à l'interface [35, 36]. Pour Skumryev *et coll.*, c'est l'anisotropie de l'AF qui contrôle l'augmentation de la barrière d'énergie [2]. Dans tous les cas, l'augmentation de la barrière d'énergie a été proposée comme une solution pour augmenter la température de blocage superparamagnétique de nanoparticules F.

D'autres auteurs se sont attachés à modéliser le système cœur (F)/coquille (AF) ou les nanoparticules F incluses dans une matrice AF [38, 39, 40, 41]. Ces modèles sont basés sur l'influence de spins non compensés à l'interface F/AF, et qui permettent d'expliquer l'existence et l'amplitude des champs de décalage. L'augmentation du champ coercitif, quant à elle, est attribuée à une anisotropie supplémentaire induite par la présence d'une coquille AF autour du cœur F. Pour la plupart, ces modèles sont réalisés à partir de simulations Monte Carlo.

1.2 Synthèse d'agrégats de cobalt nanométriques

Les sources d'agrégats utilisées actuellement pour le dépôt d'agrégats ont été mises au point dans les années 80. Elles permettent de produire des faisceaux intenses d'agrégats de tous types de matériaux dans une large gamme de taille allant de quelques atomes à plusieurs milliers d'atomes.

Les sources qui produisent des agrégats de taille supérieure à quelques dizaines d'atomes procèdent généralement en deux étapes : d'abord le matériau dont on veut obtenir des agrégats est transformé en une vapeur atomique, puis cette vapeur est condensée en agrégats. Les différences entre sources résident dans la manière de conduire ces deux étapes. On peut ainsi produire la vapeur par évaporation, ablation laser, pulvérisation cathodique ou dans une décharge (arc), puis condenser cette vapeur par refroidissement dans un gaz porteur froid ou par une détente supersonique. On peut trouver des détails sur ces types de sources à la référence [42].

Pour cette étude, nous avons utilisé la source d'agrégats du laboratoire Nanostructures et Magnétisme du CEA-Grenoble dont le principe est la pulvérisation d'une cible solide par un magnétron et la condensation dans un gaz porteur froid. Ce procédé a été développé dans le laboratoire de H. Haberland à Fribourg (Allemagne) dans les années 90 [43]. Cette source a été intégrée dans un dispositif expérimental comprenant divers outils de contrôle et de dépôt [44] décrits de façon détaillée dans cette section.

1.2.1 Bâti de fabrication d'agrégats

La figure 1.9 illustre le dispositif expérimental utilisé pour la fabrication des agrégats, et plus généralement pour la préparation des échantillons de cette étude. Les agrégats sont fabriqués dans la source de ce bâti. Le faisceau d'agrégats est ensuite transporté sous ultravide et déposé sur un substrat.

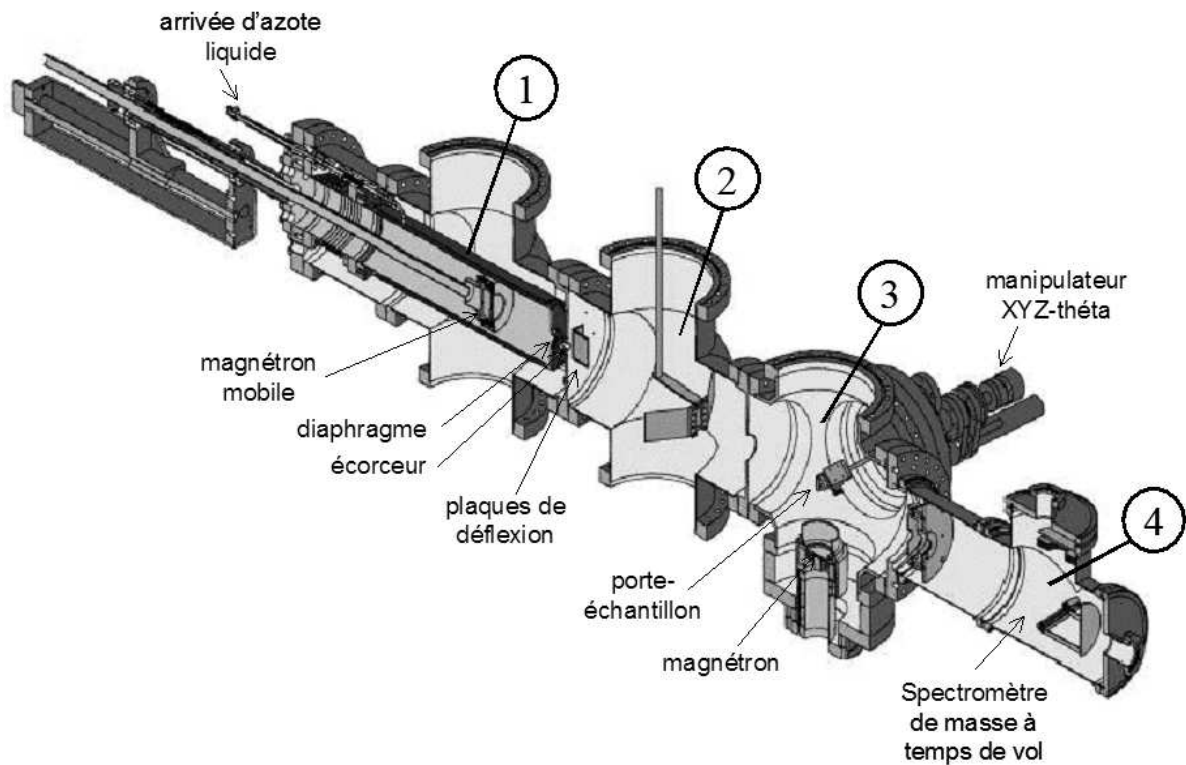


FIG. 1.9 – Bâti de fabrication d'agrégats.

Le vide de base est de quelques 10^{-9} mbar, obtenu grâce à deux pompes turbo-moléculaires de 1000 l/s (zone ①) et (zone ②) et une pompe cryogénique de 1000 l/s (zone ③). De la fabrication au dépôt, les agrégats passent par différentes régions du bâti :

Zone de nucléation et croissance (zone ①)

Les agrégats sont créés dans une enceinte cylindrique à double paroi de 10 cm de diamètre et de 30 cm de long, refroidie à l'azote liquide. On peut résumer la fabrication des agrégats en plusieurs étapes :

1. Production de vapeur atomique :

Dans l'enceinte froide est placé un magnétron qui comprend une cible de 5 cm de diamètre plaquée sur un aimant et une injection de gaz rare (argon). Une tension négative est appliquée à la cible, devant laquelle s'amorce un plasma, constitué d'ions d'argon (positifs) et d'électrons. L'aimant situé derrière la cible crée une configuration magnétique qui confine le

plasma juste devant elle (le nom magnétron fait référence à la manière dont les électrons sont confinés). Les ions d'argon sont alors accélérés vers la cible et la pulvérisent. Cela produit une vapeur atomique qui diffuse et qui est en même temps entraînée par le flux d'argon.

2. Condensation :

Dans le gaz froid la vapeur atomique devient saturée et condense en agrégats par addition successive d'atomes de la cible à un germe, puis éventuellement aussi par coalescence entre agrégats. Nous discuterons de ce point un peu plus loin.

Une pression minimum de gaz froid est nécessaire pour que les atomes pulvérisés ne diffusent pas trop vite vers les parois et aussi pour que les agrégats évacuent la chaleur libérée par la réaction d'agrégation. Cette pression est de l'ordre de 0.1 mbar. Elle est réglable en jouant sur le débit d'argon et sur le diamètre du diaphragme de sortie, réglable entre 1 et 10 mm.

3. Transport :

Une fois formés, les agrégats dérivent le long du flux (laminaire) de gaz froid vers le diaphragme. Comme ils sont lourds et froids ils diffusent peu. Les lignes de vitesse du gaz froid convergent vers le diaphragme, de sorte que la plupart des agrégats passent par celui-ci. De plus, on peut déplacer la tête de pulvérisation magnétron tout au long de l'enceinte froide, ce qui permet aux agrégats de croître sur une distance ajustable.

Les paramètres de fonctionnement de la source sont donc la tension appliquée sur la cible (on pilote la puissance, entre 30 et 100 W, pour des tensions de 200 à 500 V), le débit de gaz (entre 40 et 200 millilitres par minute dans les conditions normales de température (20°C) et de pression (1013.25 mbar)), le diamètre du diaphragme de sortie (ces deux derniers paramètres déterminent la pression de gaz et sa vitesse d'entraînement), la température du gaz (environ 100 K, non ajustable), et la distance entre la cible et le diaphragme (de 4 à 30 cm).

En jouant sur ces paramètres on arrive à obtenir des distributions de taille d'agrégats comprises entre 1 et 6 nm de diamètre. Dans certains modes de fonctionnement, les distributions sont monomodales tandis que parfois on a des distributions multimodales. De plus, avec ce type de source on obtient une fraction non négligeable d'agrégats chargés (environ un tiers).

Nous avons enfin la possibilité d'injecter un deuxième gaz (hélium) qui n'est pas indispensable à la formation d'agrégats, mais qui modifie sensiblement leur distribution de tailles. En effet, nous avons pu constater que la taille des agrégats formés dans un mélange (Ar + He) est plus petite qu'avec l'argon seul, probablement dû à une thermalisation plus lente par collisions avec un gaz plus léger.

Chambre intermédiaire (zone ②)

À la sortie du diaphragme de la source, la majorité du gaz porteur est évacuée latéralement par la pompe turbomoléculaire de la source. Le vide, lorsque la source est en fonctionnement, est de l'ordre de 10^{-3} mbar. Une partie de ce gaz et la plupart des agrégats passent à travers un écorceur de 4 mm de diamètre, situé 10 mm après le premier et arrivent dans la chambre intermédiaire.

Dans cette chambre, la croissance des agrégats est terminée. Les collisions y sont rares. Le faisceau d'agrégats se propage en ligne droite dans le vide. Une deuxième pompe turbo-moléculaire évacue en partie le gaz porteur. La pression est d'environ 10^{-4} mbar dans cette chambre, pendant le fonctionnement.

Juste après le diaphragme, des plaques de déflexion situées de part et d'autre du faisceau permettent de dévier la partie chargée du faisceau. On peut ainsi séparer les agrégats neutres des agrégats chargés. Cela permet de mesurer la vitesse de dépôt des agrégats neutres seuls en chassant hors de l'axe les agrégats chargés. On peut aussi mesurer le courant d'agrégats positifs, qui est de l'ordre de 1 à 10 nanoampères (6×10^9 à 6×10^{10} agrégats positifs par seconde). Par la mesure approximative de la déflexion du faisceau on peut enfin estimer la vitesse des agrégats chargés, de l'ordre de la centaine de mètres par seconde.

Enfin cette chambre est équipée d'un hacheur de faisceau (analogue à un «chopper» mécanique sur un laser). Cela permet de contrôler la densité d'agrégats que l'on dépose. La vitesse de dépôt peut typiquement être divisée par un facteur 80.

Chambre de dépôt (zone ③)

Après la chambre intermédiaire, le faisceau d'agrégats arrive dans la chambre de dépôt où se trouve un manipulateur XYZ-théta permettant de placer et d'orienter l'échantillon en face du faisceau. Ce porte-échantillon est équipé d'un four à chauffage résistif permettant de chauffer l'échantillon à 800°C , éventuellement pendant un dépôt. La chambre est aussi pourvue d'une microbalance à quartz permettant de mesurer les vitesses de dépôt dans la gamme 0.01 à 10 \AA/s . Les vitesses de dépôt typiques d'agrégats sont de l'ordre de $0.07 - 0.4 \text{ \AA/s}$ selon les paramètres de la source et la taille des agrégats.

Au cours d'un dépôt d'agrégats, la pression atteint environ 10^{-5} mbar dans cette chambre. Le gaz porteur étant pur à 99.9999% la pression partielle d'impuretés liées au faisceau est de l'ordre de 10^{-11} mbar, ce qui est inférieur à la pression de base de l'enceinte située dans la gamme 10^{-9} mbar. Un analyseur de gaz résiduel permet de vérifier la qualité du vide.

Un deuxième magnétron situé dans la chambre de dépôt permet de pulvériser divers matériaux, soit pour protéger les agrégats (Al_2O_3 , SiO_2 , Ag, Au), soit pour la réalisation de systèmes plus complexes mettant en oeuvre des oxydes antiferromagnétiques (NiO, CoO) ou du niobium supraconducteur. Enfin, une arrivée d'oxygène dans la chambre de dépôt est utilisée pour l'oxydation *in situ* des agrégats sous ultra-vide ou la pulvérisation réactive des oxydes. Pendant la pulvérisation avec ce magnétron, la pression monte typiquement à 5×10^{-4} mbar d'argon ultra pur (la pression partielle d'impuretés est de l'ordre de 5×10^{-10} mbar).

Spectromètre à temps de vol (zone ④)

Dans l'axe du faisceau d'agrégats, et au-delà de la chambre de dépôt, est situé un spectromètre de masse à temps de vol (noté TOF pour Time Of Flight). Il permet de mesurer la distribution de masse donc de taille des agrégats avant dépôt. Dans ce genre de spectromètre, il faut généralement

ioniser les agrégats, puis les accélérer pour les séparer en masse et les détecter. Comme cette source fournit un faisceau comprenant une fraction d'agrégats positifs, la phase d'ionisation n'est pas nécessaire. Nous mesurons donc la distribution de taille des agrégats positifs. On peut se demander néanmoins si la distribution de taille des agrégats positifs est la même que celle des autres agrégats. La réponse est oui. Nous verrons un peu plus tard des mesures de taille d'agrégats déposés sur des grilles de carbone, observés par microscopie électronique en transmission, qui permettent de le prouver.

Un schéma de principe du spectromètre à temps de vol est représenté à la figure 1.10.

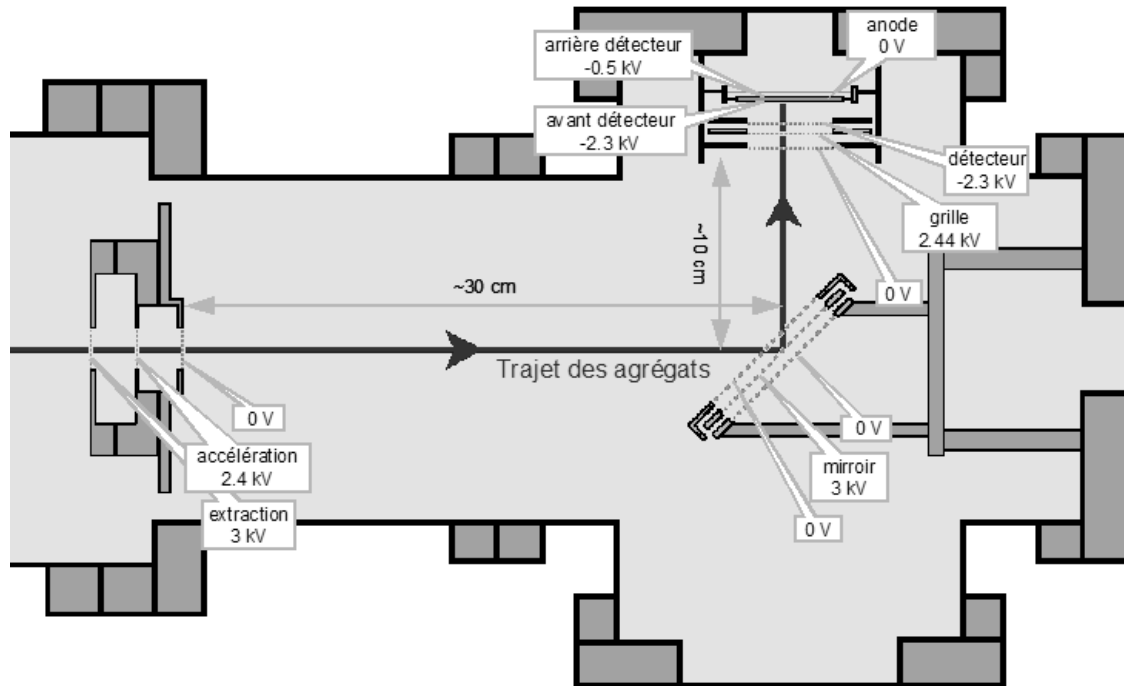


FIG. 1.10 – Zone ④ : spectromètre de masse à temps de vol.

Il est constitué d'une zone d'extraction et d'accélération composée de trois grilles (polarisées entre 3 kV et la masse) et d'une zone de vol libre d'environ 40 cm. Aux trois-quarts de sa longueur est inséré un miroir électrostatique (polarisé à 3 kV). À l'extrémité de cette zone est placé un détecteur, composé de grilles et d'une galette à microcanaux. Les valeurs des tensions appliquées aux différents composants du système sont adaptées pour détecter les agrégats portant une charge positive.

Le principe général est de laisser passer les agrégats chargés dans la zone d'extraction et d'accélération en appliquant des tensions nulles, puis de polariser rapidement les grilles, à des hautes tensions positives, pour communiquer à tous une même énergie cinétique, qui se traduit par une vitesse d'autant plus faible que l'agrégat est lourd. Les agrégats entrent alors dans une longue zone sans champ (zone de vol libre) où leur différence de vitesse se transforme en différence de temps de vol, le temps de vol étant d'autant plus grand que l'agrégat est lourd. Une fois tous les agrégats détectés, les tensions d'extraction retournent à 0 et le système se remplit d'agrégats pour un nouveau cycle.

Entre les grilles d'extraction et d'accélération (distance L_1), les agrégats de masse m et de charge q sont soumis à la différence de potentiel $V_1 - V_2$ et subissent une accélération γ telle que

$$m\gamma = qE = \frac{q(V_1 - V_2)}{L_1}. \quad (1.18)$$

En intégrant cette équation différentielle, et en négligeant la vitesse initiale des agrégats, on obtient pour un agrégat initialement situé sur la première grille :

$$L_1 = \frac{1}{2}\gamma t^2 \implies t = \sqrt{\frac{2L_1}{\gamma}} = \sqrt{\frac{2mL_1^2}{q(V_1 - V_2)}} \quad (1.19)$$

Le même calcul peut être effectué pour toutes les grilles entre lesquelles on applique une différence de potentiel. Pour le temps de vol entre les grilles $n - 1$ et n , on trouve des temps de vol de la forme :

$$t_n = \sqrt{\frac{m}{q}} f_n(L, V) \quad (1.20)$$

où les fonctions f_n ne dépendent que des longueurs et des valeurs absolues des différences de potentiel entre les grilles 1 à n .

Dans la zone de vol libre, les agrégats dont la vitesse initiale est nulle au potentiel V_1 de la première grille, auront une énergie cinétique :

$$\frac{1}{2}mv_{libre}^2 = qV_1 \implies v_{libre} = \sqrt{\frac{2qV_1}{m}} \quad (1.21)$$

et un temps de parcours :

$$t_{libre} = \frac{L_{libre}}{v_{libre}} = \sqrt{\frac{m}{q}} \frac{L_{libre}}{\sqrt{2V_1}} = \sqrt{\frac{m}{q}} f_{libre}(L, V). \quad (1.22)$$

Le temps de vol total sera donc le produit d'un terme en $\sqrt{m/q}$, caractéristique de l'agrégat, et d'une somme de fonctions ne dépendant que des tensions appliquées et des longueurs des diverses zones du dispositif.

Ce calcul est fait pour les agrégats situés près de la première grille (extraction) au moment de l'application du champ. Pour des agrégats de même masse situés entre cette grille et la suivante (accélération), le calcul est différent : situés en des points où le potentiel est moins élevé, ils acquièrent une moindre énergie cinétique, et auront un temps de vol plus grand ; mais ce handicap peut être compensé par le fait qu'ils ont un trajet moins long à parcourir. Le rapport entre le potentiel de la grille d'extraction et celui de la grille d'accélération est justement calculé pour qu'au premier ordre, tous les agrégats de même masse initialement situés entre ces deux grilles aient le même temps de vol total. Quant aux agrégats originaires de la zone située entre la deuxième grille (accélération) et la troisième grille (masse) leur énergie cinétique est trop faible donc ils ne

peuvent rattraper les autres. Ils seront éliminés par une grille placée juste avant le détecteur, et dont le potentiel est égal à celui de la grille d'accélération.

Aux trois-quarts de la zone de vol libre est situé un miroir électrostatique constitué d'une grille portée à 3 kV (en continu), placée entre deux grilles à la masse. Il est orienté à 45° du faisceau. Comme son nom l'indique, son rôle est de réfléchir les agrégats positifs (à 90°) vers le détecteur, l'objectif étant d'éviter de déposer inutilement les agrégats neutres sur la surface active du détecteur. Il perturbe très peu le temps de vol des agrégats.

À l'extrémité de la zone de vol libre, après une grille à la masse, une grille à 2.4 kV environ élimine les agrégats trop lents (voir plus haut), puis une grille à -2.3 kV précède juste le détecteur. Ce dernier est une double galette de microcanaux (MCP ou multi-channelplate), constituée d'un assemblage de milliers de canaux de diamètre micrométrique le long desquels on applique une différence de potentiel de 1.8 kV environ. Les agrégats heurtant ce détecteur à une énergie d'environ 5 keV (3 + 2.3) provoquent l'émission d'un électron secondaire. L'électron, attiré dans le microcanal par le champ électrique, y pénètre et génère une cascade d'environ 10^6 électrons secondaires. Ces derniers forment une impulsion de charge très brève (subnanoseconde) qui est collectée par une anode, puis mise en forme par un pré-amplificateur, et enfin détectée par l'électronique de mesure.

Compte tenu des dimensions de notre spectromètre, un sixième environ du temps de vol est passé dans l'extraction (longueur 4 cm), le reste étant le vol libre (longueur 40 cm). Pour un atome de cobalt ionisé une fois ($m = 59 \times 1.667 \times 10^{-27}$ kg, $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C) et des tensions de 3 et 2.4 kV, le temps de vol total est d'à peu près 5 μ s, avec une dispersion de 50 ns environ. La résolution minimum en temps est de 5 ns. Le principal obstacle à la résolution atomique, c'est-à-dire à la possibilité de séparer par le temps de vol un agrégat de n atomes d'un agrégat de $n + 1$ atomes, est en fait la dispersion de vitesse initiale des agrégats. Cette résolution atomique est accessible chez nous pour des agrégats de taille inférieure à 50 atomes. Pour un agrégat de 10000 atomes, le temps de vol est d'environ 500 μ s. Dans ce cas la limitation principale ne vient pas directement du spectromètre, mais plutôt de l'efficacité de détection du détecteur, qui chute rapidement pour des agrégats de plus de 10 nm de diamètre environ.

1.2.2 Mécanisme de croissance d'agrégats de cobalt

Dans la littérature, il existe deux modèles de nucléation homogène permettant d'expliquer la nucléation et la croissance d'agrégats : le modèle *classique* (ou *thermodynamique*) et le modèle *cinétique* [45].

Le **modèle classique** est basé sur le calcul de l'énergie libre de Gibbs. Il existe une certaine taille critique d'agrégat, notée A_{i^*} , pour laquelle l'énergie libre est maximale. Les agrégats de taille inférieure à cette taille critique sont instables et tendent à se décomposer spontanément. Les agrégats de taille supérieure continuent de croître de façon irréversible. Autrement dit, la taille critique A_{i^*} est le plus petit nombre de monomères qui permet de former un agrégat thermodynamiquement stable.

Ce modèle permet d'estimer la taille du germe critique qui est de l'ordre de 10 à 100 atomes, et un taux de nucléation, c'est-à-dire un taux de production de ces germes. Il ne permet pas de calculer les distributions de taille des agrégats ni d'en déterminer la structure.

Le **modèle cinétique** de nucléation et croissance d'agrégats repose sur les équations de Smoluchowski [45, 46], qui décrivent de façon générale tous les événements susceptibles de survenir dans le processus de condensation, plus précisément l'évolution dans le temps du nombre n_k d'agrégats de taille k (notés A_k) :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i, j)n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K(i, k)n_i \quad (1.23)$$

Le premier terme décrit l'ensemble des processus de création d'agrégats A_k , résultat de la combinaison d'agrégats A_i et A_j . Pour un couple i et j donné, ce taux de croissance est proportionnel aux nombres d'agrégats n_i et n_j , et à une constante de réaction $K(i, j)$. Cette dernière, qui a les dimensions d'une fréquence, correspond au nombre de collisions efficaces entre agrégats par unité de temps.

Le second terme décrit l'ensemble des processus de destruction d'agrégats A_k suite à la réaction avec des agrégats A_i . Les équations de Smoluchowski, sous cette forme, ne décrivent qu'une partie des processus par lesquels les populations n_k évoluent puisque n'y figurent pas, par exemple, la désintégration de particules ($A_{i+j} \Rightarrow A_i + A_j$).

Ce modèle permet de définir différents modes de croissance des agrégats, et d'étudier l'influence de divers paramètres sur la distribution de taille des agrégats. Il peut intégrer les conditions thermodynamiques de la source et de l'écoulement ainsi que les processus atomiques. À partir d'hypothèses sur les constantes de réaction $K(i, j)$ et le comportement du système, le modèle cinétique permet de déterminer dans les grandes lignes l'évolution des distributions de tailles. Dans le cas de la source que nous avons utilisée une telle étude serait intéressante mais constituerait un sujet en soi.

1.2.3 Distribution de taille d'agrégats de cobalt en vol

Les paramètres de contrôle de la source d'agrégats sont nombreux : les débits d'argon et d'hélium, la puissance du magnétron, la pression totale et la longueur de la zone de nucléation et croissance (distance entre le magnétron et le diaphragme de sortie de la source d'agrégats). La taille des agrégats dépend essentiellement de la pression d'argon et de la longueur de la zone de nucléation et croissance. Les autres paramètres sont en général utilisés pour modifier la forme de la distribution et l'intensité du faisceau d'agrégats.

Dans cette partie, nous présentons la forme des distributions de taille typiquement obtenues avec le bâti d'agrégats décrit plus haut, tailles allant de quelques atomes jusqu'à environ 8 nm.

Distribution de taille d'agrégats de cobalt de quelques dizaines d'atomes (diam. < 1 nm)

Au spectromètre de masse à temps de vol, on détecte uniquement les agrégats de quelques dizaines d'atomes lorsque la zone de nucléation et croissance (zone ①) est petite (jusqu'à ~ 10 cm).

Comme nous l'avons vu plus haut, pour ces tailles d'agrégats nous obtenons des spectres avec une résolution atomique.

La figure 1.11a illustre un spectre typique, obtenu pour les paramètres de la source suivants (dans la zone ①) :

- pression $P = 0.6$ mbar,
- débit d'argon $Ar = 80$ cm³ standard par minute (sccm),
- puissance du magnétron $P_w = 50$ W,
- distance entre le magnétron et le diaphragme de sortie $L = 8$ cm.

Nous avons représenté en abscisse le nombre d'atomes de cobalt. Autrement dit un atome de cobalt, de masse molaire 58.93 g.mol⁻¹, aura pour abscisse 1, un atome d'argon, de masse molaire 39.95 g.mol⁻¹, sera porté à l'abscisse 0.68, et ainsi de suite pour les multiples ou les combinaisons d'atomes. Cela suppose que les agrégats de cobalt soient monochargés, ce que l'on pourra vérifier par ailleurs lors de l'indexation du spectre. Grâce à cette représentation, on peut indexer chacun des pics du spectre, à quelques exceptions près, comme par exemple le pic correspondant à deux atomes de Co, qui peut aussi correspondre à trois atomes d'argon. Pour indexer ces pics, on fera l'hypothèse que dans les agrégats le nombre d'atomes d'argon est faible par rapport au nombre d'atomes de cobalt.

On distingue deux régimes dont la transition se situe autour d'une quinzaine d'atomes. Dans un premier régime (zoom du spectre, indexé à la figure 1.11b), on observe un mélange d'agrégats de cobalt Co_n^+ , d'ions argon Ar^+ , Ar_2^+ , et d'agrégats mixtes $ArCo_n^+$ et $Ar_2Co_n^+$ monochargés. On constate que l'intensité des pics de ce premier régime est plus ou moins grande et irrégulière jusqu'à l'agrégat de cobalt de 12 atomes Co_{12}^+ . Pour l'instant, nous n'avons pas d'interprétation pour ces variations brutales de l'intensité des pics. À partir de 12 atomes de cobalt, l'intensité des pics correspondant aux agrégats mixtes Co-Ar décroît. Cela indique que lorsque la taille des agrégats augmente, les atomes d'argon sont de moins en moins présents dans les agrégats. Ce phénomène, qui marque la transition vers le second régime, est observé jusqu'aux agrégats de 17 atomes environ.

À partir de 18 atomes, seuls les agrégats de cobalt purs sont présents. Ce deuxième régime se traduit par une croissance régulière des agrégats de cobalt, par adjonction successive d'un atome de cobalt, symbolisé par l'espacement régulier entre les pics, visible sur la figure 1.11a.

La mesure de ces spectres montre que si on laisse peu de temps aux agrégats pour croître, les plus petits ont encore des atomes d'argon incorporés, alors que les plus gros ont éjecté les atomes d'argon avant d'entrer dans le spectromètre. Dans la littérature, la structure de moindre énergie pour une taille donnée est décrite par des calculs de structures pour de petits agrégats de cobalt Co_N ($4 \leq N \leq 60$) [47]. Ces calculs n'envisagent pas la formation d'agrégats mixtes Co-Ar.

On peut noter enfin que les spectres obtenus ici ne permettent pas de mettre en évidence la structure des agrégats, comme c'est le cas dans certaines études. Par exemple Pellarin *et coll.* ont réalisé des expériences de photoionisation au voisinage du seuil d'ionisation du cobalt [48]. Ils ont observé des oscillations dans le spectre de masse, qui reflètent la structure des agrégats. Ils ont ainsi prouvé que les agrégats de cobalt en vol sont icosaédriques. Ne disposant pas de laser, nous n'avons pas étudié cet aspect.

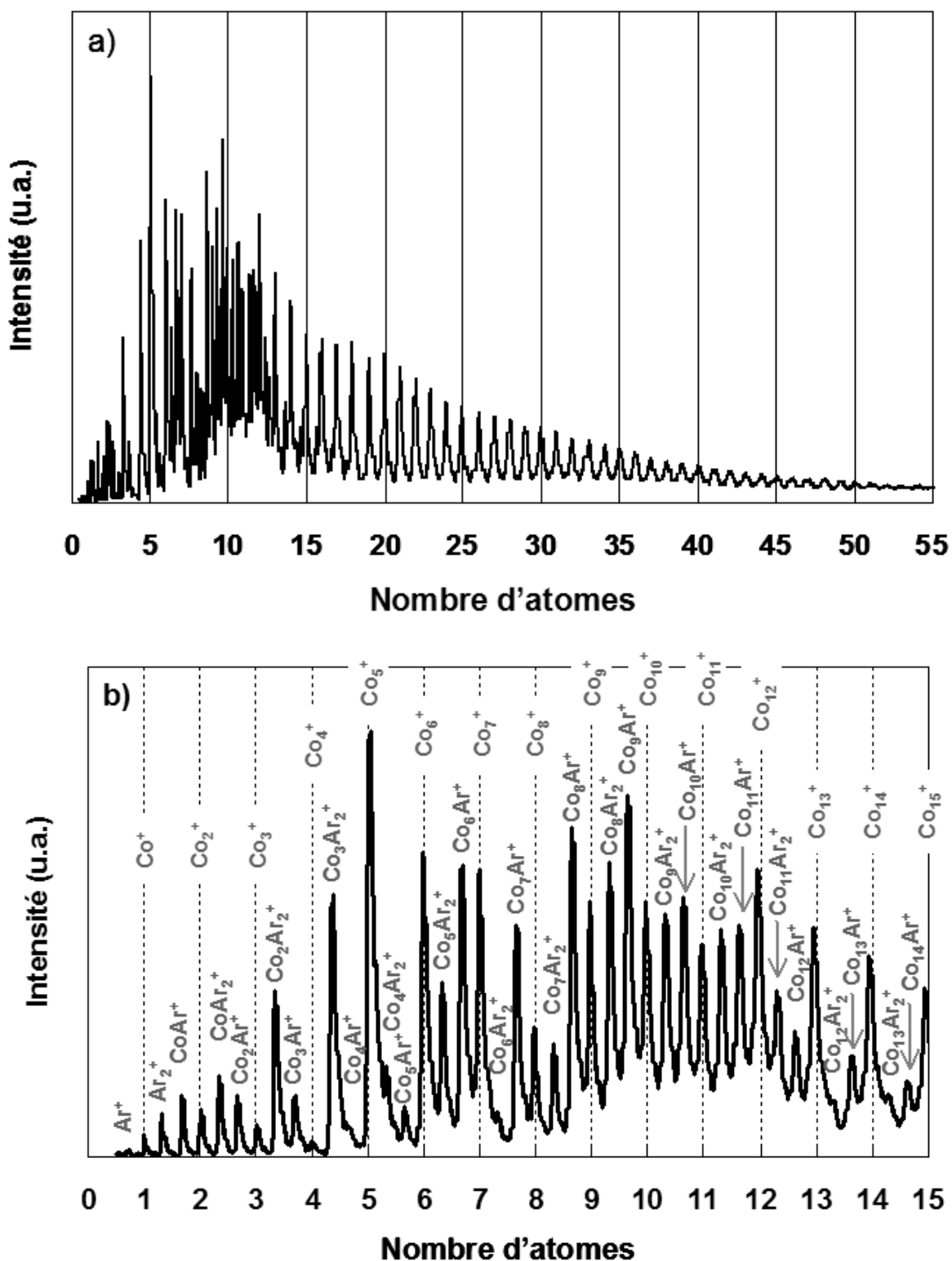


FIG. 1.11 – a) Spectre de temps de vol d'agrégats de cobalt. b) Zoom et indexation des premiers pics du spectre complet en a).

Distribution de taille d'agrégats de cobalt (diam. > 1 nm)

Lorsque l'on augmente progressivement la longueur L de la zone de nucléation et croissance, la distribution de taille se modifie, et l'on voit apparaître de plus gros agrégats. Trois exemples de distributions de tailles, obtenues pour des longueurs L différentes, sont représentées à la figure 1.12. Les paramètres de la source sont précisés sur chacun des graphiques.

On peut remarquer que la taille des agrégats augmente avec la longueur de la zone nucléation et de croissance. Plus les agrégats passent de temps dans cette zone (L grand), plus ils grossissent. Les distributions de taille sont relativement étroites (largeur à mi-hauteur 0.4 nm) à l'image de celle représentée sur le spectre 1.12a. Cependant, la variation de la taille des agrégats n'est pas régulière et l'on voit apparaître très rapidement d'autres populations d'agrégats (de taille souvent très différente) qui coexistent. Le spectre 1.12b illustre ce type de distribution. La flèche représente une population d'agrégats de 4.7 nm de diamètre qui croît indépendamment de celle de 2 nm lorsque l'on modifie légèrement des paramètres de la source. Une autre particularité de ce régime vient du fait que le seul moyen d'isoler l'une ces deux populations est d'injecter de l'hélium pendant la croissance des agrégats, qui va empêcher la formation des plus gros (thermalisation plus lente avec un gaz léger).

Enfin, un troisième régime caractérisé par une distribution de taille assez large et irrégulière est illustré à la figure 1.12c. Cette distribution résulte en fait de la superposition de trois populations d'agrégats de tailles très proches. Bien qu'elles évoluent indépendamment les unes des autres lorsque l'on modifie des paramètres de la source, il ne semble pas possible de les dissocier, même avec des valeurs extrêmes des paramètres. Seul un dispositif de tri en masse des agrégats permettrait de les séparer.

Cette description de la croissance des agrégats est extrêmement simplifiée, et n'est plus valable lorsque l'hélium est mélangé à l'argon dans la zone de nucléation et croissance. Au regard de ces résultats, nous ne pouvons pas proposer de modèle unique de nucléation et de croissance des agrégats, permettant de décrire le comportement de cette source. Il semble exister plusieurs «chemins» de croissance donnant lieu à différents régimes qu'il serait intéressant d'analyser individuellement, mais dont ce n'est pas l'objet ici.

Les trois distributions de taille présentées ici peuvent être ajustées avec une ou plusieurs distributions log-normal de la forme :

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\left[\ln\left(\frac{D}{D_{moyen}}\right)\right]^2 \frac{1}{2\sigma^2}\right) \quad (1.24)$$

où D est le diamètre des agrégats, D_{moyen} leur diamètre moyen et σ la dispersion.

La loi log-normale est souvent invoquée pour décrire un mode de croissance par coalescence d'agrégats en vol. Un modèle, basé sur le temps de résidence dans la zone de nucléation et croissance des agrégats, permet aussi d'expliquer la forme en log-normale [49]. Les auteurs ont montré qu'une distribution de taille log-normale provient d'une distribution des temps de croissance des agrégats.

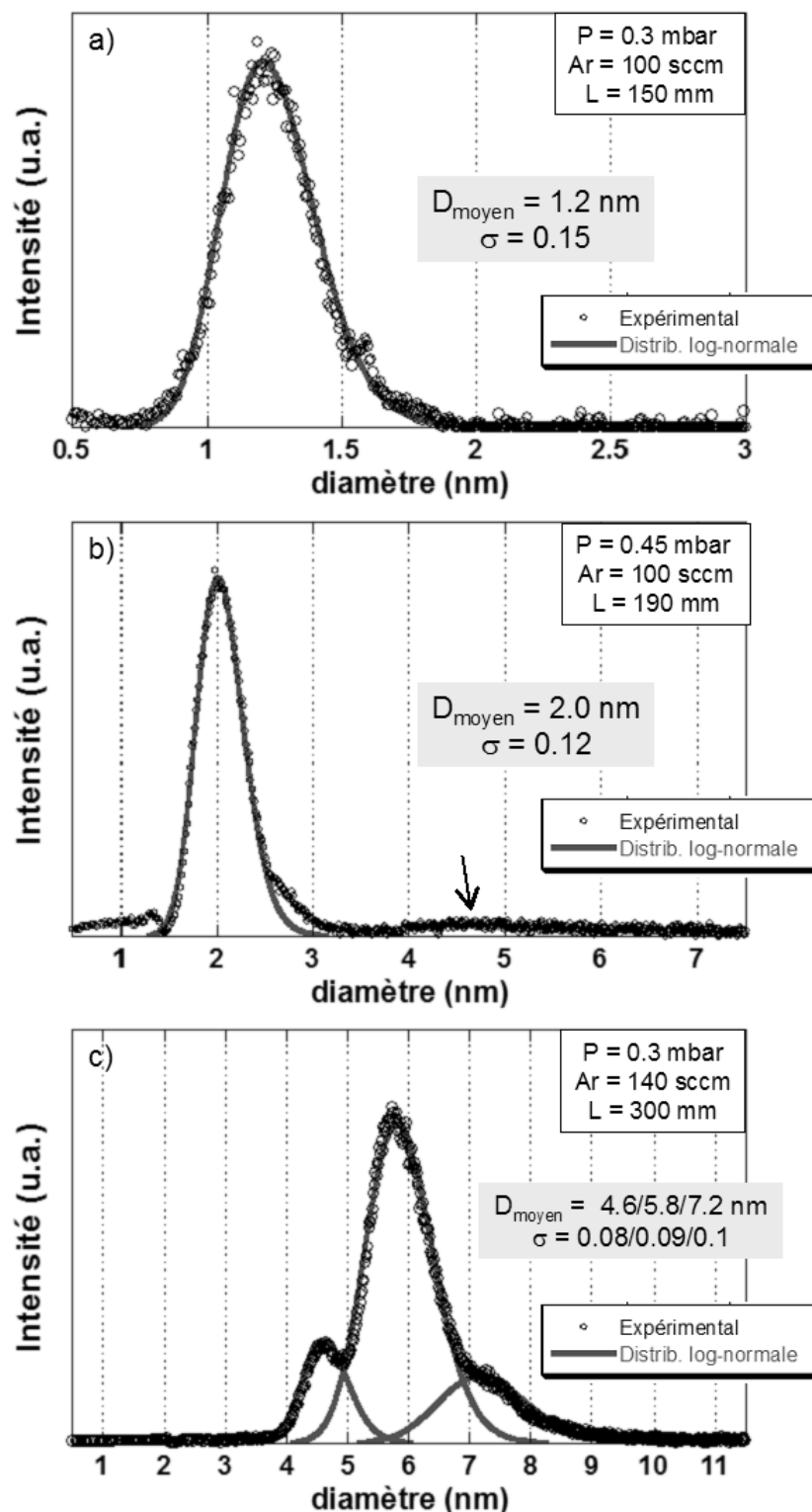


FIG. 1.12 – Distributions de taille d'agrégats de cobalt en vol, mesurées au spectromètre de masse à temps de vol. P , Ar et L sont respectivement la pression, le débit de gaz (ici l'argon) et la longueur entre le magnétron et le diaphragme de sortie de la source dans la zone de nucléation et croissance (la puissance du magnétron reste fixe à 50 W).

Ces trois distributions sont typiques pour les trois gammes de tailles que l'on a étudiées. En pratique, d'un dépôt à l'autre, il n'est pas toujours possible de déposer des agrégats de tailles strictement identiques, le comportement de la source n'étant pas toujours reproductible : à longueur, débit de gaz et puissance du magnétron constants, la forme de la distribution de taille peut évoluer notamment à cause de fluctuations de température ou de pression dans la zone de nucléation et croissance d'agrégats. De ce fait, ce que l'on privilégie c'est la forme de la distribution de taille et la vitesse de dépôt des agrégats, que l'on cherche à garder très proches entre différents dépôts d'agrégats d'une même gamme de taille, au détriment de la position du pic principal de la distribution. En général, la variation de la position de ce pic reste inférieure à la largeur à mi-hauteur du pic principal de la distribution (respectivement 0.4, 0.6 et 1.2 nm pour les distributions *a*, *b* et *c* de la figure 1.12).

1.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre est une présentation des concepts magnétiques et des outils expérimentaux dont nous disposons pour réaliser cette étude.

Dans une première partie, nous avons introduit le phénomène d'anisotropie d'échange entre des matériaux F et AF ainsi que les propriétés magnétiques des matériaux F et AF que nous avons utilisés pour le mettre en évidence.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressé à la synthèse d'agrégats de cobalt, matériau F de nos systèmes. Ils sont fabriqués à l'aide d'une source à pulvérisation magnétron et condensation en phase vapeur. Pour les plus gros d'entre eux, nous avons présenté trois distributions de taille typiques, auxquelles nous ferons référence pour préciser la forme des distributions et la taille des agrégats déposés. Notons que lorsque l'on parlera d'agrégats de «X» nm de diamètre, on fera référence au maximum de la distribution de taille associée au dépôt d'agrégats. Dans quelques cas où la distribution de taille sera très différente de celles de la figure 1.12, nous la préciserons dans la section considérée.

2

Structure cristallographique d'agrégats de cobalt

Les agrégats sont des édifices formés de quelques dizaines à quelques milliers ou dizaines de milliers d'atomes (soit typiquement de 1 à une dizaine de nanomètres en termes de diamètre), qui constituent des états intermédiaires de la matière, entre l'atome et le solide massif. De ce fait, leur structure diffère bien souvent de celle du matériau massif.

Par ailleurs, dans les matériaux magnétiques qui nous intéressent ici, la réduction de la taille s'accompagne d'une modification des propriétés magnétiques. En particulier dans le couplage d'échange F/AF, la structure des matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques utilisés, influence de façon drastique l'anisotropie d'échange. Par exemple, l'oxydation de nanoparticules magnétiques conduit souvent à une structure en cœur/coquille différente des structures observées pour des matériaux massifs. En conséquence, la connaissance de la structure des matériaux utilisés est nécessaire pour en comprendre les propriétés magnétiques.

L'objectif de ce chapitre est de décrire de façon détaillée les caractéristiques structurales des agrégats de cobalt ainsi que celles de la coquille qui les entoure lorsqu'ils sont oxydés. Après un rappel des différentes structures possibles pour des agrégats, nous discuterons de la structure des agrégats et de leur coquille à travers deux études, l'une menée par microscopie électronique à haute résolution et l'autre par diffraction de rayons X.

2.1 Morphologie des agrégats

Un agrégat est un objet constitué d'un assemblage d'atomes défini par une forme et une structure. Dans un système cristallisé donné, la forme de cet assemblage est donnée par le théorème de Wulff selon lequel, à volume constant, l'énergie de surface de l'assemblage est minimale. Le polyèdre ainsi obtenu est caractérisé par des facettes dont la surface est donnée par la construction de Wulff [50], qui repose sur la relation suivante :

$$\frac{\gamma_{hkl} S_{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constante}, \quad (2.1)$$

où γ_{hkl} représente la tension de surface de la facette d'indices de Miller hkl , S_{hkl} la surface de cette facette et h_{hkl} la distance entre la facette d'indices hkl et le centre de l'agrégat. La forme qui en résulte est appelée *polyèdre de Wulff*. Par exemple, un agrégat de structure cubique à faces centrées (cfc), adoptera la forme d'un *octaèdre tronqué*, polyèdre composé de six faces carrées de type (100) et de huit faces hexagonales de type (111) dans le cas particulier de la figure 2.1.

La construction de Wulff s'applique aux solides possédant un réseau cristallin et repose sur la considération de l'énergie de surface, minimisée pour donner sa forme à l'agrégat. En conséquence, il s'agit là d'un modèle de milieu continu, bien approprié aux agrégats de taille typiquement supérieures à 10 nm (en fonction du matériau), pour lesquels la contribution des atomes situés sur les arêtes est négligeable par rapport à l'énergie totale de l'agrégat. L'observation par microscopie électronique en transmission, de nanoparticules d'or ou de platine de plusieurs dizaines de nanomètres a mis en évidence plusieurs types de facettage [51, 52, 53].

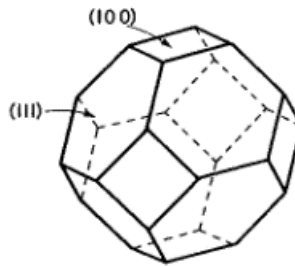


FIG. 2.1 – Exemple de polyèdre de Wulff d'un agrégat de structure cubique à faces centrées. Il s'agit d'un octaèdre tronqué à faces hexagonales régulières.

Pour des agrégats plus petits, le rapport surface/volume augmentant, la contribution de chaque atome a son importance. Le réseau cristallin peut être perturbé. Il en résulte que l'on ne peut plus dissocier la forme de la structure d'un agrégat. Par ailleurs le développement de techniques d'observation de plus en plus performantes a permis l'observation (directe ou indirecte) d'objets de tailles de plus en plus réduite. C'est ainsi que l'on a pu mettre en évidence les structures multimaclées, souvent désignées par l'acronyme MTP (pour *Multiply-Twinned Particles*), parmi lesquelles l'icosaèdre et le décaèdre. Dans ce cas, l'agrégat ne peut plus être considéré comme un fragment cristallisé, cfc par exemple.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons aux agrégats dont la taille est inférieure à 10 nm. Nous présenterons dans cette partie la structure des MTP, puis nous illustrerons au travers du cobalt, les critères de stabilité de ces structures, que nous avons par ailleurs observées sur nos agrégats.

2.1.1 Particules multimaclées (MTP)

Les premières observations de MTP ont été faites par Ino et Ogawa en microscopie électronique en transmission sur de petits grains d'or épitaxiés sur un substrat NaCl [54, 55]. Pour expliquer leurs observations, ils ont proposé deux modèles géométriques illustrés à la figure 2.2 : l'icosaèdre et le décaèdre, qui ont la particularité de ne présenter que des facettes externes de type (111) à faible énergie de surface.

Ces structures peuvent être vues comme un arrangement spatial de cristallites tétraédriques cfc parfaits en relation de macles les uns par rapport aux autres. On peut alors construire l'icosaèdre à partir de vingt tétraèdres juxtaposés en relation de macle, et ayant un sommet en commun au centre de la structure. De la même manière, le décaèdre est construit à partir de cinq tétraèdres ayant une arête commune. Cependant, ces empilements de tétraèdres cfc parfaits ne permettent pas de remplir totalement l'espace, ils laissent un «vide» appelé *défaut de fermeture* d'environ 5% dans la structure (Fig. 2.2c). Ce défaut de fermeture est comblé par une relaxation plus ou moins homogène des atomes.

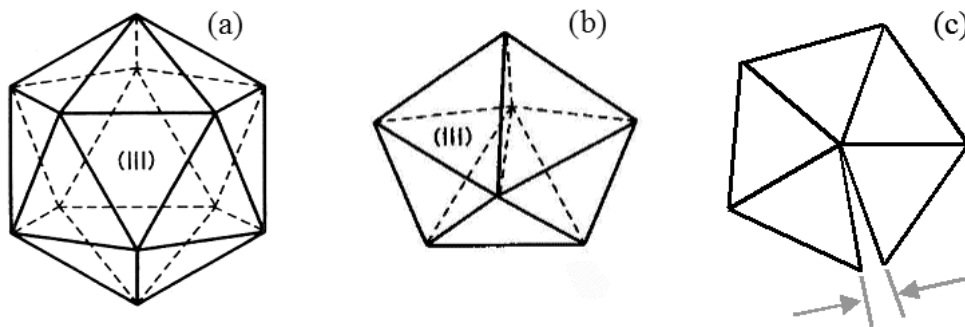


FIG. 2.2 – Particules multimaclées : a) icosaèdre ; b) décaèdre ; c) vue de dessus du défaut de fermeture dans les MTP.

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour calculer la relaxation. En ce qui concerne l'icosaèdre, Ino suppose une déformation élastique homogène des cristallites cfc tétraédriques [56]. Il calcule les composantes des tenseurs de déformation et de contrainte à partir des coefficients élastiques du massif. Il en déduit une déformation homogène des tétraèdres, qui se manifeste par une compression d'environ 2% des distances radiales de l'icosaèdre, et une dilatation tangentielle d'environ 3% dans les faces. On peut noter d'autre part que lorsque le défaut de fermeture devient trop important (typiquement pour des nanoparticules de plusieurs dizaines de nanomètres), la relaxation de l'énergie totale de l'icosaèdre se fera plutôt par l'introduction de dislocations [57, 58].

Pour aller au-delà du calcul de déformation élastique, on peut rendre compte de l'énergie d'un agrégat par des méthodes *ab initio* ou des modèles phénoménologiques. Par exemple, le modèle basé sur les liaisons fortes dans l'approximation du second moment (appelé TBSMA pour *Tight-Binding in Second Moment Approximation*) conduit à une déformation non homogène des tétraèdres constituant l'icosaèdre [59]. Le type de déformation est assez proche de celui décrit par le modèle de Ino (dilatation des distances dans les faces et compression des distances radiales), à ceci près que la compression radiale est maximale au centre de la structure puis décroît lorsque l'on va vers l'extérieur. Nous ferons une analyse plus précise de la déformation de l'icosaèdre dans la partie 2.3.

Le décaèdre classique (Fig. 2.3a) d'abord considéré par Ino [56] est une structure moins compacte que l'icosaèdre. Pour expliquer la fréquence de son observation pour des agrégats de petites

tailles, plusieurs auteurs ont imaginé d'autres modèles. Dans un premier temps, Ino modifie sa première construction en introduisant des facettes (100) obtenues par la troncature du décaèdre classique (*décaèdre de Ino* représenté à la figure 2.3b). Puis, suite à des observations de grains d'argent de forme décaédrique [60], Marks introduit des facettes ré-entrantes de type (111) en enlevant les atomes aux arêtes du décaèdre de Ino (*décaèdre de Marks* représenté à la figure 2.3c). Ces deux modèles tendent à rendre plus compacte la structure décaédrique mais des calculs de stabilité montrent que seul le second permet d'expliquer l'observation de décaèdres de petites tailles.

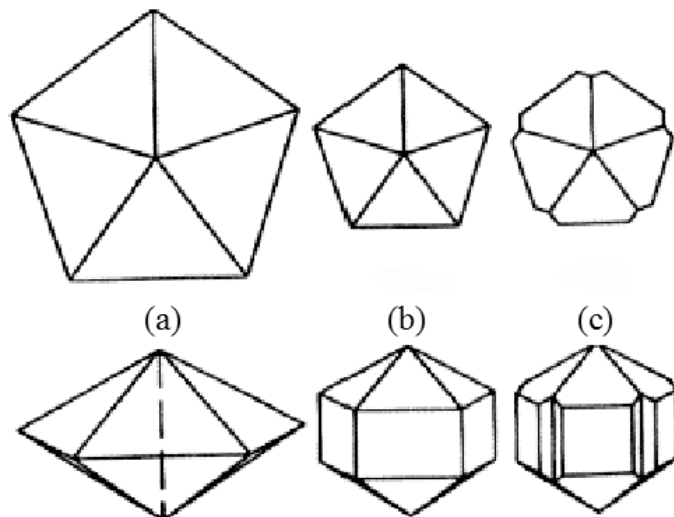


FIG. 2.3 – Schémas des différents types de décaèdres : (a) le décaèdre classique, (b) le décaèdre de Ino, et (c) le décaèdre de Marks.

De façon générale, le terme «icosaèdre» (ou «décaèdre») fait référence à la forme extérieure des agrégats alors que le terme «particules multimaclées» en définit plutôt la structure. La plupart du temps, pour de gros agrégats, cette distinction est faite. Par contre, pour les plus petits, qui nous intéressent ici, et pour lesquels la forme ne peut pas être dissociée de la structure, il est d'usage de confondre les deux appellations et de parler d'«icosaèdre» (ou de «décaèdre») pour évoquer la structure des agrégats. D'autre part, il faut préciser qu'au sens strict du terme, cette désignation ne concerne que les agrégats dont les couches sont complètes. Bien que ce ne soit pas le cas de tous les agrégats que nous déposons, par abus de langage, nous parlerons de «structure icosaédrique» pour désigner la structure de nos agrégats, l'expression correcte étant «structure multimaclée de symétrie icosaédrique».

2.1.2 Agrégats de cobalt dans la littérature

Dans la littérature, on trouve plusieurs structures d'agrégats de cobalt, dépendant essentiellement de leur taille et des moyens d'élaboration. Ainsi, Respaud *et coll.* ont observé une structure cubique centrée (cc) dans des agrégats de cobalt de diamètre inférieur à 3 nm, préparés par voie chimique [61]. Cette structure a aussi été observée par Dureuil *et coll.* pour des agrégats de même

taille et préparés par dépôt d'atomes de cobalt évaporés par ablation laser sur un substrat d'alumine [62]. Lorsque la taille augmente, les agrégats de cobalt adoptent une structure plus compacte de type cfc. Ceci a été observé pour des agrégats préparés par différentes voies de synthèse comme la vaporisation laser [63] ou la méthode des micelles inverses [64].

Dans une plus large gamme de tailles allant de 10 à 100 nm environ, les structures cfc et hexagonale compacte (hc) du cobalt massif coexistent. Par la présence de défauts d'empilements, certaines particules peuvent alors posséder les deux structures. Pour les plus grosses d'entre elles, la structure finale est celle du cobalt massif hc. Kitakami *et coll.* [65] ont observé au microscope électronique en transmission une assemblée de particules de cobalt obtenues par pulvérisation, dont le diamètre est compris entre 6 et 100 nm. Ils ont conclu que pour des diamètres inférieurs à 20 nm les particules de cobalt ont une structure purement cfc, que pour des diamètres de l'ordre de 30 nm elles sont constituées par un mélange de hc et de cfc et enfin que pour des diamètres supérieurs à 40 nm elles sont de structure hc. Parmi les particules dont le diamètre est inférieur à 20 nm, ils ont identifié des particules de structure icosaédrique, grâce au diagramme de diffraction. On peut noter enfin que Koch *et coll.* [66] ont observé des agrégats de cobalt déposés (~ 8 nm de diamètre) de structure icosaédrique fabriqués par pulvérisation et condensation en phase vapeur avec une source similaire à la nôtre.

Un autre moyen d'étudier la structure d'agrégats de cobalt consiste à les «observer» en vol. Par exemple, en utilisant la variation du seuil de photoionisation d'agrégats en fonction de leur taille Pellarin *et coll.* ont déterminé la structure d'agrégats de cobalt en vol (1 – 3 nm de diamètre) fabriqués par voie physique [48]. Le principe est d'ioniser des agrégats avec un laser dont la longueur d'onde est proche du seuil d'ionisation du cobalt, et de mesurer les spectres de masse des populations d'agrégats ainsi ionisés. Cette méthode permet d'obtenir non seulement des informations sur la forme des agrégats (séquence de nombres magiques correspondant au remplissage successif des couches complètes d'un agrégat), mais aussi sur la structure des agrégats (séquence de remplissage intermédiaire des couches). Les auteurs ont ainsi mis en évidence une structure icosaédrique et un remplissage couche par couche conforme au modèle de croissance dite *en parapluie*, proposé par Martin *et coll.* [67].

2.1.3 Stabilité des structures

L'existence de plusieurs types de structure d'agrégats conduit à se demander dans quelles conditions l'une ou l'autre peut être favorisée. Jusqu'à maintenant, nous avons présenté et expliqué les structures possibles, observées dans la littérature pour des nanoparticules. Examinons maintenant l'énergie de cohésion de ces structures en fonction de leur taille. La comparaison des énergies de cohésion d'agrégats de différentes structures et de différentes tailles, permet de déterminer les gammes de taille pour lesquelles l'une ou l'autre des structures sera favorisée.

Ino fut l'un des premiers à comparer la stabilité des particules multimaclées obtenues avec un modèle élastique, à celle du polyèdre de Wulff, pour divers métaux [56]. Il a calculé l'énergie libre totale d'un agrégat en prenant en compte l'énergie interne de celui-ci – sous forme d'énergie de cohésion, de macle et de déformation élastique – ainsi que les énergies de surface et d'interface avec un support. Ses calculs montrent que pour certains métaux qui combinent des énergies de

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

macle faibles et des déformations faibles, le gain en énergie de surface favorise la structure icosaédrique par rapport au monocristal cubique jusqu'à une certaine taille. Pour le cobalt, la structure icosaédrique est favorisée pour des agrégats supportés de taille inférieure à 9 nm. Au-delà de cette taille, l'icosaèdre est métastable et la structure privilégiée est celle d'un monocristal cfc (octaèdre tronqué). En ce qui concerne le décaèdre, Marks [60] montre que seul celui dont les faces sont ré-entrantes possède une énergie de structure intermédiaire entre l'icosaèdre et le monocristal cfc.

Avec un calcul similaire, Kitakami *et coll.* montrent que des agrégats de cobalt icosaédriques dont le diamètre est compris entre 6 et 18 nm sont métastables, et que leur structure évoluent vers une structure cfc après un traitement thermique [65].

Par ailleurs, d'autres méthodes basées sur des calculs atomistiques de l'énergie de cohésion d'un agrégat, permettent de déterminer la stabilité des différentes structures. Ainsi, Cleveland *et coll.* ont étudié la stabilité des structures d'agrégats de nickel pour une large gamme de tailles (142 – 5000 atomes) [68]. Les résultats qu'ils obtiennent sont similaires à ceux de Ino, c'est-à-dire que l'icosaèdre est favorisé pour des agrégats de petites tailles (jusqu'à environ 4 nm), le décaèdre pour des tailles intermédiaires et le monocristal cubique pour les agrégats de plus grosse taille. La différence essentielle entre le modèle de Ino et ceux basés sur des calculs atomistiques se situe dans les tailles critiques obtenues, qui sont plus petites avec les calculs atomistiques.

On peut reproduire ces calculs de structure à partir d'un modèle atomistique basé sur un calcul d'énergie utilisant des potentiels atomiques semi-empiriques du cobalt [69]. Ce modèle est décrit en détail dans la troisième partie de ce chapitre. Initialement mis en œuvre en vue du calcul de l'anisotropie des agrégats [70], il permet d'obtenir l'énergie de cohésion de plusieurs structures relaxées d'agrégats de cobalt (icosaèdre, décaèdre de Ino et octaèdre tronqué), comme indiqué sur la figure 2.4. Pour les agrégats icosaédriques et décaédriques, toutes les structures complètes comprises entre 1 et 15 couches ont été relaxées. Pour la structure cubique, on a considéré toutes les tailles d'agrégats en partant d'un octaèdre de 7 nm et en le tronquant successivement par ses sommets. La différence entre les énergies de ces trois structures étant très faible, on a reporté sur le graphique de la figure 2.4 les énergies relatives à celle du cobalt massif en fonction du diamètre des agrégats (calculé à partir du nombre d'atomes en supposant l'agrégat sphérique).

On constate qu'en dessous de 4 nm l'icosaèdre est la plus stable des trois structures, tandis que le décaèdre de Ino est le moins stable¹. Au-delà, c'est l'octaèdre tronqué le plus stable, la structure icosaédrique étant considérée comme métastable.

Ce calcul d'énergie minimale a été réalisé pour des structures à température nulle et non supportées. De ce fait, dans certains cas les tailles critiques révélées par ces calculs ne coïncident pas avec la réalité des structures d'agrégats observés.

Il faut considérer d'autres facteurs. Par exemple, des conditions de croissance (facteurs cinétiques) peuvent conditionner l'arrangement atomique [71, 72] : dans une vapeur métallique saturée, une particule icosaédrique croît rapidement et atteint des tailles telles que l'énergie nécessaire pour subir une modification de structure vers une structure plus stable (cfc) est trop élevée. Par conséquent, elle garde sa structure icosaédrique au-delà de la taille critique. Notons aussi que la présence

¹Nous avons vu précédemment que le modèle le plus compact du décaèdre est celui de Marks avec des facettes (111) ré-entrantes. Ce modèle n'a pas été considéré ici mais pour le cobalt il est probable que cette structure se situe entre l'icosaèdre et le monocristal cubique, conformément à ce qu'a montré Cleveland dans le cas du nickel [68].

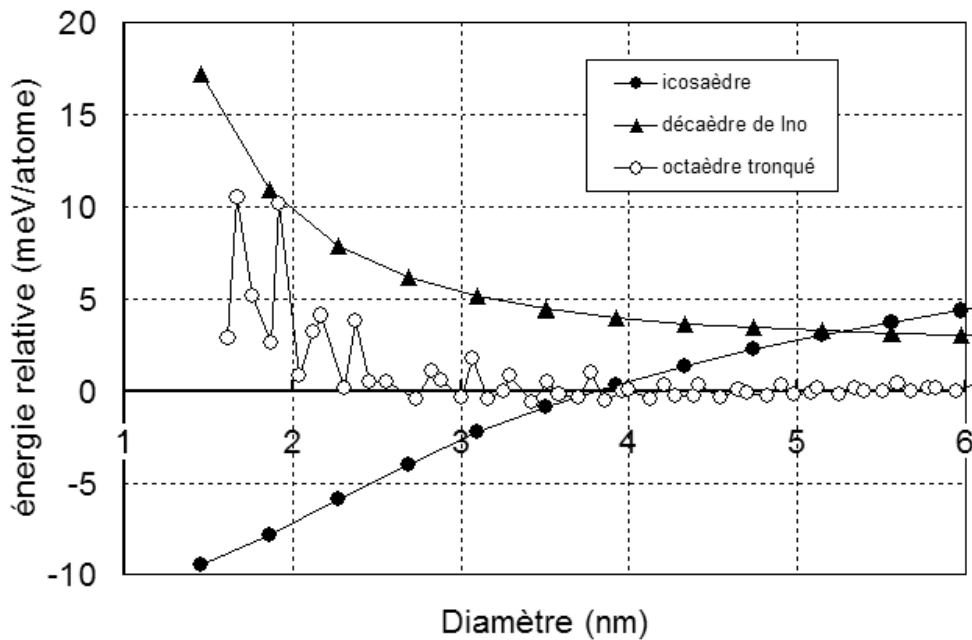


FIG. 2.4 – Courbes d'énergie des structures icosaédriques, décaédriques et cubiques en fonction du diamètre d'un agrégat de cobalt. Les énergies représentées sur le graphique sont relatives à celle du cobalt massif.

de défauts (dislocations, lacunes) peut diminuer l'énergie des structures hors équilibre comme les gros icosaédres [71].

On peut souligner enfin l'effet de l'impact sur le substrat [73] ou encore les interactions avec celui-ci [74, 75], qui dans certains cas, conduisent à une modification de la structure d'un agrégat, soit par simple transition vers une structure plus stable, soit par coalescence avec d'autres agrégats.

Dans la suite nous nous intéresserons plus particulièrement aux agrégats de cobalt que nous déposons. Nous présenterons les caractéristiques d'un dépôt d'agrégats observé en Microscopie Électronique en Transmission (MET), ainsi qu'une étude de la structure atomique des agrégats, faite par Microscopie Électronique à Haute Résolution (MEHR) et par diffraction de rayons X.

2.2 Étude par microscopie électronique en transmission

Cette étude porte sur trois types d'échantillons d'agrégats de cobalt : agrégats de 6 nm non recouverts, agrégats de 4.6 nm recouverts ou non d'une couche fine d'alumine et agrégats de 2.2 nm non recouverts. Pour les agrégats de 6 nm non recouverts, la distribution de taille associée à ce dépôt est celle de la figure 2.6. Nous en discuterons plus loin. Pour les deux autres tailles d'agrégats, 2.2 et 4.6 nm, les distributions de tailles sont de forme similaire à celle des figures 1.12a et 1.12c, et dont le pic maximum se trouve respectivement à 2.2 et 4.6 nm.

Les observations ont été réalisées par P. Bayle-Guillemaud au Laboratoire de Microscopie

Électronique du CEA-Grenoble, sur les microscopes électroniques en transmission de type JEOL 3010 (pour les agrégats de 4.6 et 6 nm de diamètre) et de type JEOL 4000EX (pour les agrégats de 2.2 nm de diamètre).

2.2.1 Caractéristiques d'un dépôt d'agrégats de cobalt

Les spectres de temps de vol mesurés dans le bâti de fabrication d'agrégats ne sont représentatifs que pour des agrégats en vol chargés positivement. Par contre, le faisceau d'agrégats déposés contient tous les agrégats – positifs, négatifs et neutres. Il n'est donc pas évident que la distribution de taille des agrégats chargés positivement soit la même que celle des neutres ou des négatifs. L'objectif de cette partie est double : dans un premier temps, vérifier que la distribution de taille des agrégats déposés correspond bien à celle mesurée par spectrométrie à temps de vol, puis, déterminer les caractéristiques d'un dépôt d'agrégats. On entend par «caractéristiques d'un dépôt d'agrégats», la répartition des agrégats de cobalt sur la surface d'un substrat.

Pour cette étude, nous avons déposé une faible quantité d'agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre (0.02 monocouche d'agrégats). Les agrégats sont déposés sur une grille de microscope recouverte d'une membrane très fine de carbone puis ils sont observés à faible grandissement par Microscopie Électronique en Transmission (MET). Pour faciliter l'observation en transmission, les agrégats ne sont pas recouverts (ni protégés de l'oxydation lors du transfert de l'échantillon dans le microscope). Le cliché de la figure 2.5a illustre ce dépôt d'agrégats.

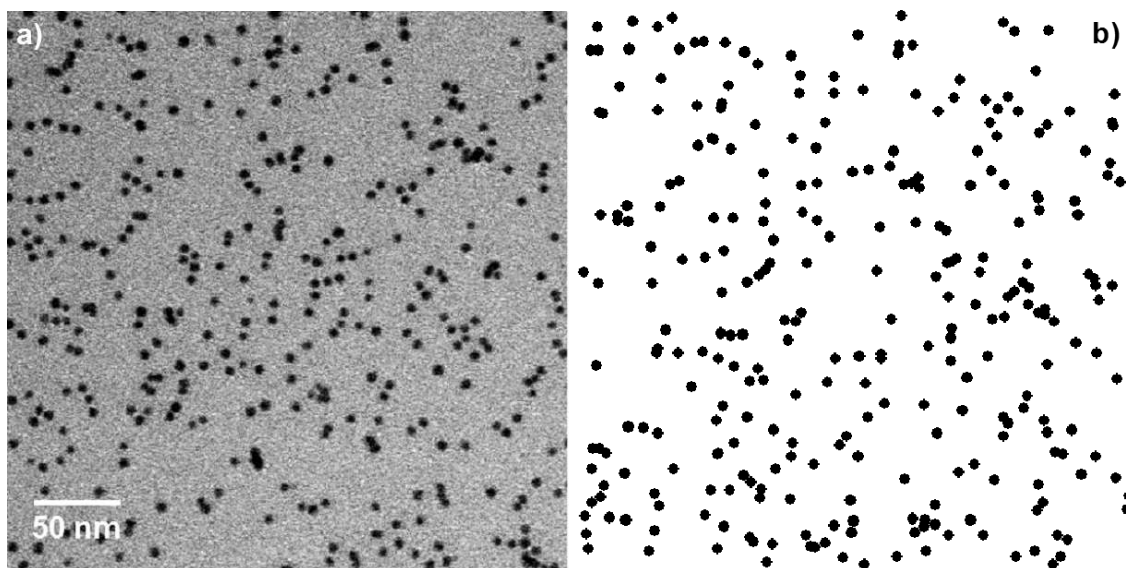


FIG. 2.5 – a) Cliché de microscopie électronique en transmission d'un dépôt d'agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre, posés sur une pellicule ultrafine de carbone amorphe. b) Image générée à partir d'un générateur de nombres aléatoires.

Distribution de tailles d'agrégats de cobalt déposés

Pour déterminer la distribution de taille d'agrégats de cobalt déposés, nous avons exploité le cliché de microscopie de la figure 2.5a. Le protocole suivi consiste à binariser puis filtrer l'image,

grâce à une succession de traitements numériques (érosion, dilatation, *etc.*) effectués avec le logiciel de traitement d'images *Scion-Image* (le résultat du traitement n'est pas présenté ici).

À chaque agrégat, dont le centre est repéré par un couple de coordonnées (x, y) sur l'image, est associé un nombre de pixels qui permet, connaissant l'échelle, de déterminer la distribution de taille des agrégats déposés, que l'on supposera sphériques pour le calcul.

Sur un même graphique (figure 2.6), nous avons reporté la distribution de tailles obtenues par cette méthode, à partir des clichés MET et celle obtenue par spectrométrie de temps de vol (TOF).

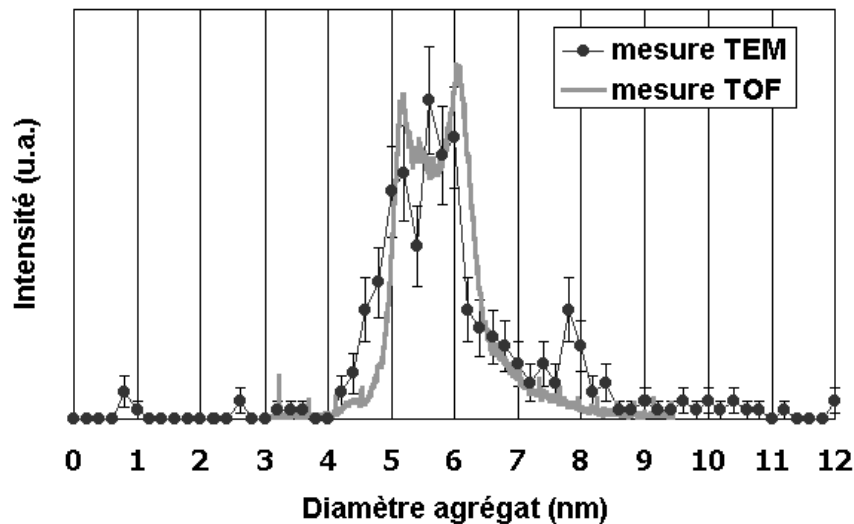


FIG. 2.6 – Distributions de taille d'agrégats de cobalt déposés (mesure TEM) et d'agrégats de cobalt en vol (mesure TOF).

On constate un bon accord entre les deux distributions. Cela indique que la distribution de taille des agrégats que nous déposons (chargés + neutres) est identique à celle mesurée sur des agrégats en vol chargés positivement. On peut simplement remarquer un pic supplémentaire à 7.8 nm sur la distribution TOF. Il s'agit d'un artefact dû au traitement de l'image et qui correspond au fait qu'après seuillage et filtrage du cliché MET, deux agrégats trop proches sur le cliché n'en forment plus qu'un. Pour pouvoir être comptabilisé comme deux agrégats par le logiciel, il faut que les agrégats ne soient pas en contact.

Par ailleurs, la concordance entre les deux distributions de taille nous indique aussi que les agrégats ne coalescent pas, une fois déposés.

Répartition des agrégats déposés

L'étude de la répartition et de la distribution des agrégats sur le substrat permet, en partie, de déterminer s'ils sont mobiles et en interaction. Dans ce dernier cas on attend soit la formation d'amas, si l'interaction est attractive, soit une dispersion des particules sur la surface, si l'interaction est répulsive. La formation d'amas peut être facilement observée sur un cliché MET, et la dispersion, quant à elle, conduit à une distribution gaussienne des distances entre agrégats. Dans

le cas où le dépôt est aléatoire, sans mobilité des agrégats sur la surface, on s'attend à ce que la distribution des distances obéisse à une loi de Poisson.

L'inspection du cliché MET (Fig. 2.5a) ne montre pas d'amas. Qui plus est, la comparaison visuelle avec une image simulée (2.5b) obtenue en générant de façon aléatoire les positions des agrégats suggère une grande similitude entre les deux cas, ce qui laisse supposer que les agrégats sont immobiles après dépôt. Pour pousser plus loin l'analyse, nous avons relevé les positions des agrégats sur l'image et comparé la distribution des distances entre agrégats premiers voisins avec ce qu'on obtiendrait avec une distribution de Poisson caractéristique d'un dépôt au hasard. Les deux distributions sont représentées à la figure 2.7.

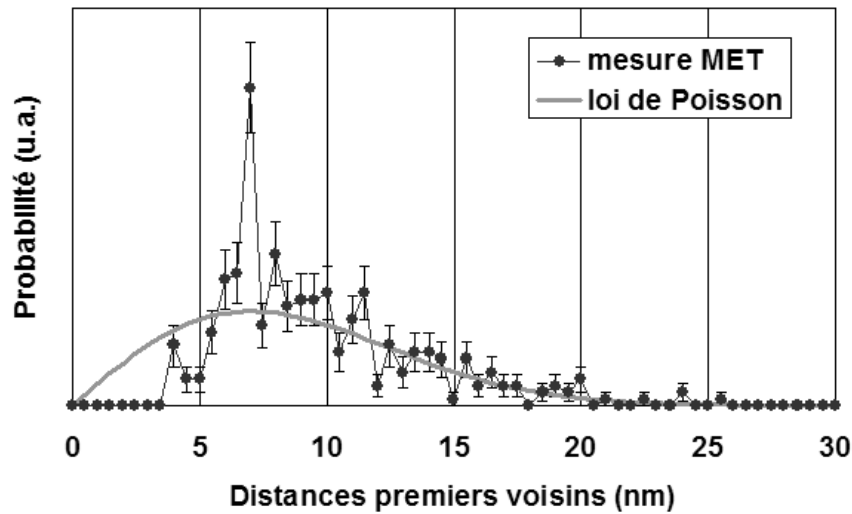


FIG. 2.7 – Distribution des distances entre agrégats premiers voisins du cliché MET de la figure 2.5a. La courbe en trait plein correspond à une loi de Poisson à 2D pour une densité d'environ $3200 \text{ agrégats}/\mu\text{m}^2$.

Pour une loi de Poisson, la distribution des distances d entre premiers voisins peut s'exprimer de la manière suivante [76] :

$$f(d) = \frac{2\pi N}{L^2} d \exp\left(-\frac{\pi N d^2}{L^2}\right) \quad (2.2)$$

où N représente le nombre d'agrégats sur l'image et L la taille de l'image. De façon générale, la distribution de Poisson permet de décrire des événements indépendants et ne comporte aucun paramètre ajustable. Le facteur de Poisson (communément appelé λ en statistique) est la densité d'agrégats mesurable sur l'image (donnée par N/L^2).

La distribution des distances est bien reproduite par la loi de Poisson, sauf aux petites valeurs : comme les agrégats ont une taille finie et qu'il n'y a pas d'empilement de particules, la plus petite distance les séparant est égale à la somme de leur rayons respectifs. En deçà de cette distance, il y a une zone d'exclusion autour des agrégats. Qui plus est, faisant l'hypothèse que les agrégats tombant en coïncidence se retrouvent côte à côte, on s'attend à ce que la distance correspondant au

diamètre moyen des particules soit sur-représentée dans la distribution expérimentale. C'est bien ce que l'on peut observer à la figure 2.7 : il n'y a pas d'agrégats situés à des distances inférieures à 4 nm, leur diamètre minimum, et on voit un pic à 7 nm, valeur voisine du diamètre moyen.

Ces résultats montrent que la répartition des agrégats sur une membrane de carbone amorphe (grille de microscope) suit une loi de Poisson, comme attendu pour un processus de dépôt aléatoire sur une surface : les agrégats ne s'agrègent pas en amas, ce qui suppose qu'ils ne sont pas mobiles sur la surface. Par ailleurs, nous avons vérifié qu'ils ne coalescent pas non plus lorsqu'ils tombent à proximité les uns des autres.

Dépôts sur des surfaces d'oxydes

La nature du substrat est un facteur important dans la mobilité des agrégats sur une surface. Plusieurs études ont montré que les agrégats peuvent être mobiles sur des substrats spécifiques [74, 77].

Nous utilisons presque toujours des substrats dont la surface est un oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 , CoO , NiO) sur lesquels nous avons observé que pour de faibles densités d'agrégats, la loi de Poisson est vérifiée. L'image de la figure 2.8, réalisée par microscopie à force atomique (AFM), montre un dépôt d'agrégats posés sur un substrat de silicium recouvert de 200 nm de silice. Les agrégats sont eux-mêmes recouverts d'une fine couche d'alumine (1 nm).

On observe une fois encore une répartition typique d'un dépôt aléatoire avec une grande dispersion des distances entre premiers voisins.

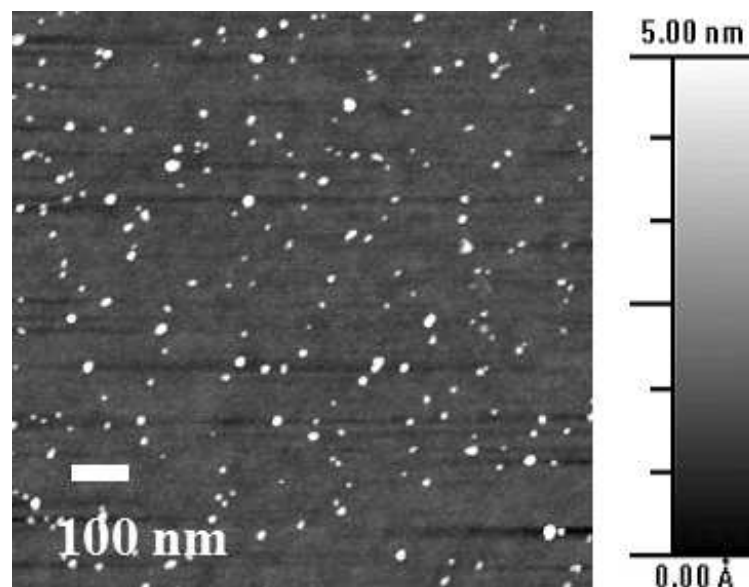


FIG. 2.8 – Image AFM d'agrégats de cobalt posés sur un substrat SiO_2/Si et recouverts d'une fine couche d'alumine.

Effet de la vitesse des agrégats

On a vu que la vitesse des agrégats fabriqués avec cette source est de quelques centaines de mètre par seconde (cf. section 1.2.1). Cela correspond à un régime de dépôt dans lequel les agrégats «atterrissent» sur le substrat sans déformation de leur structure [73]. Cela n'exclut pas une diffusion sur le substrat, mais nous avons montré que ce n'est pas le cas pour nos agrégats de cobalt sur les surfaces que nous utilisons.

2.2.2 Images MEHR et simulations

Le microscope électronique en transmission permet, en mode haute résolution, de déterminer la structure atomique des agrégats de cobalt. Avec cet outil, nous avons observé des agrégats de cobalt de diamètre 2.2, 4.6 et 6 nm posés sur une grille de microscope en cuivre recouverte d'une membrane très fine de carbone amorphe. Les distributions de tailles associées à ces dépôts sont rappelées en introduction de cette section (cf. 2.2).

Pour faire une image en haute résolution, on sélectionne plusieurs faisceaux d'électrons diffractés en plus du faisceau transmis, grâce au diaphragme objectif du microscope. L'image est reconstituée grâce aux interférences entre ces deux types de faisceaux. Pour permettre l'observation et l'identification de la structure, le cristal à observer doit être orienté de façon à ce que les colonnes atomiques à imager soient parallèles au faisceau incident d'électrons.

La figure 2.9 illustre une image obtenue en MEHR pour des agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre. Sur le fond gris homogène (carbone amorphe), les agrégats apparaissent de forme quasi-sphérique, avec un cœur cristallisé, parfois entouré d'un halo plus ou moins continu et cristallisé. Nous verrons par la suite qu'il s'agit d'une structure en cœur/coquille, avec un cœur de cobalt et une coquille d'oxyde de cobalt.

Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel de traitement d'images DigitalMicrograph pour déterminer les familles de plans qui diffractent. Compte tenu de la résolution des microscopes (1.76 Å), les seules familles de plans de cobalt visibles sont les plans {111} (distance inter-réticulaire $d_{(111)} = 2.05$ Å). Les familles de plans {200} ($d_{(200)} = 1.77$ Å), pour lesquelles le contraste est très faible (limite de résolution) ne pourront pas être identifiées sur les clichés que nous présenterons.

D'autre part, les contrastes que l'on observe sur la figure 2.9 étant complexes, nous avons aussi procédé à la simulation d'images MEHR pour déterminer la structure précise de nos agrégats. Nous avons utilisé un *algorithme de calcul multicouche*. Le principe de cet algorithme est de considérer que l'on peut scinder le processus d'interaction électron-matière en deux étapes indépendantes, dites de *transmission* et de *propagation*, au niveau de chaque couche atomique d'un cristal.

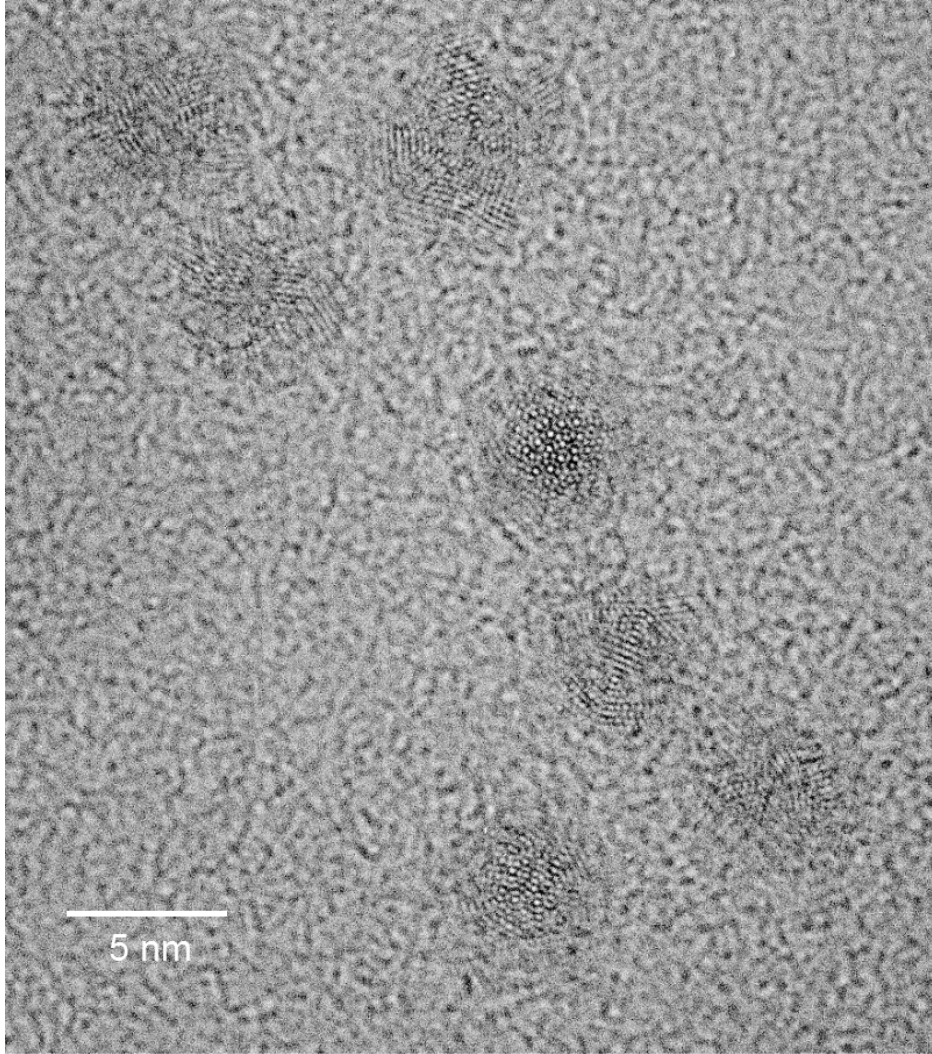


FIG. 2.9 – Image MEHR d’agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre posés sur une membrane très fine de carbone amorphe.

En pratique, l’objet à calculer est découpé en N tranches selon la direction de propagation des électrons, la tranche de rang n ayant une épaisseur dz_n . La figure 2.10 illustre ce découpage. Si Ψ_{n-1} est la fonction d’onde à la sortie de la $(n-1)^{\text{ème}}$ tranche, on lui applique une transmission au travers de la $n^{\text{ème}}$ tranche, puis une propagation dans le vide sur l’épaisseur dz_n . La fonction d’onde Ψ_n à la sortie de la tranche n s’écrit :

$$\Psi_n(r) = [\Psi_{n-1}(r)q_n(r)] * p_n(r) \quad (2.3)$$

où q_n représente une fonction de transmission et p_n une fonction de propagation. On peut trouver l’expression détaillée de ces deux fonctions aux références [78, 79]. Pour obtenir la fonction d’onde totale à la sortie de l’objet, il suffit d’effectuer N itérations.

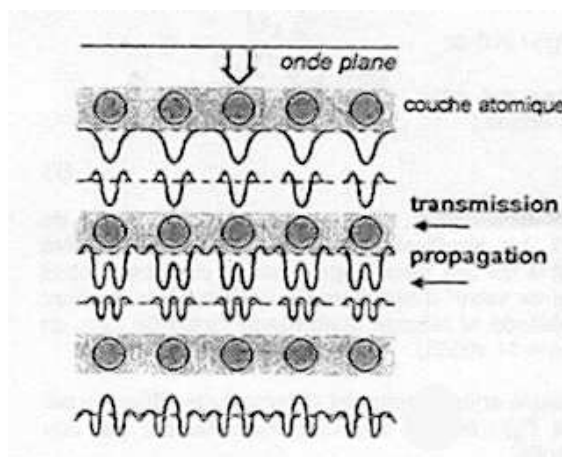


FIG. 2.10 – Découpage de l'objet dans l'algorithme multicouche. Figure extraite de [78].

Cet algorithme a été programmé par P. Stadelmann de l'EPFL et fait partie d'un code appelé EMS (Electron Microscopy Software). Pour réaliser les simulations d'images MEHR, nous avons utilisé le logiciel JEMS (version Java du code EMS). Les données d'entrée sont la position, la nature, le facteur d'occupation et le paramètre d'agitation thermique des atomes dans chaque tranche élémentaire. Les paramètres du microscope sont pris en compte directement par le logiciel.

Dans cette partie, toutes les images simulées ont été réalisées pour des structures de cobalt relaxées - icosaèdre et décaèdre de Ino de 2869 atomes (4 nm, cf. Annexe 2) - soit isolées dans le vide (Fig. 2.13a, 2.15a, et 2.17a), soit posées sur une membrane très fine de carbone amorphe (Fig. 2.13b, 2.15b et 2.17b). Le choix de la taille de l'agrégat pour la simulation d'image est un compromis entre une taille qui s'approche au mieux de la gamme de taille expérimentale, et un temps de calcul raisonnable. À titre d'exemple, pour un icosaèdre de cobalt de 4 nm, il faut environ 12 h pour obtenir une image simulée avec différentes focalisations du microscope.

2.2.3 Agrégats de cobalt de 4.6 et 6 nm de diamètre

Dans cette section, nous discutons de la structure d'agrégats de cobalt de 4.6 et 6 nm de diamètre. Les agrégats sont déposés en faible densité (~ 0.02 monocouche d'agrégats) sur des grilles de microscope recouvertes d'une fine pellicule de carbone amorphe. Pour les agrégats de 4.6 nm de diamètre, nous avons en plus réalisé une deuxième série d'échantillons recouverts de 1 nm d'alumine pour les protéger de l'oxydation.

Pour les deux types d'agrégats observés, 4.6 et 6 nm, la structure majoritaire est l'icosaèdre, que les agrégats soient protégés de l'oxydation ou non. Nous avons en plus observé quelques cas d'agrégats décaédriques.

L'icosaèdre possède six axes de symétrie d'ordre 5 (axes quinaires), dix axes de symétries d'ordre 3 (axes ternaires) et quinze axes de symétrie d'ordre 2 (axes binaires) (Fig. 2.11a). Le décaèdre, quant à lui, possède un seul axe de symétrie d'ordre 5 et cinq axes de symétrie d'ordre 2 (Fig. 2.11b).

L'icosaèdre et le décaèdre étant constitués d'un assemblage de tétraèdres (20 pour l'icosaèdre et 5 pour le décaèdre), on peut établir une correspondance entre les axes de symétrie et les directions cristallographiques d'une maille cubique (Fig. 2.11c). Dans l'icosaèdre, si on oriente un des axes quinaires selon une direction $\langle 110 \rangle$, on peut placer un des axes ternaires selon $\langle 111 \rangle$ et un des axes binaires selon $\langle 11\bar{2} \rangle$. De la même manière, dans le décaèdre si on oriente l'axe quinaire selon une direction $\langle 110 \rangle$, on peut placer un des axes binaires selon $\langle 001 \rangle$.

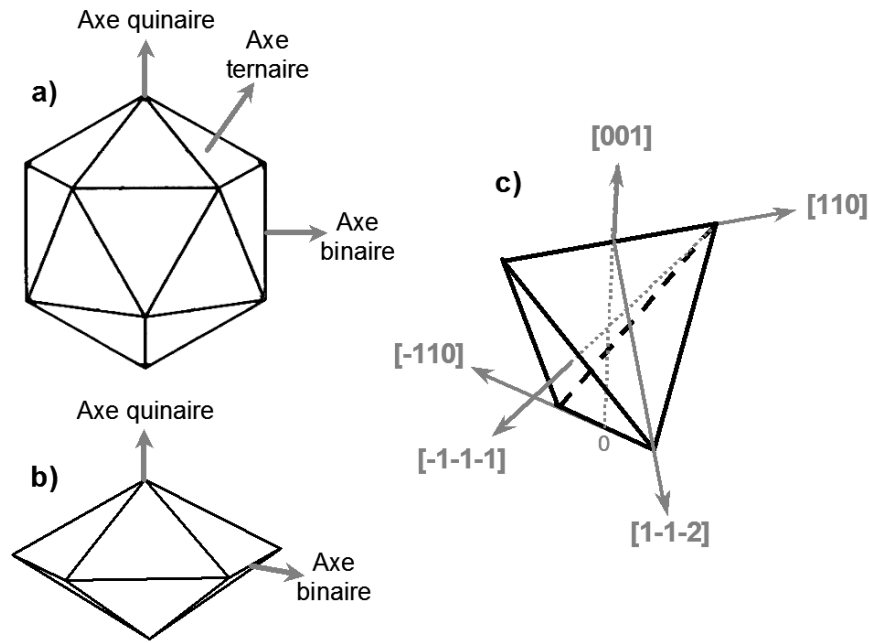


FIG. 2.11 – Axes de symétrie dans l'icosaèdre (a) et le décaèdre (b) ; c) Directions cristallographiques d'un tétraèdre régulier dans un repère cubique.

Icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 2

Les images de la figure 2.12 représentent trois agrégats de cobalt icosaédriques non recouverts posés sur une membrane de carbone. Ce type d'image est visible lorsque les agrégats sont posés sur une arête ou légèrement inclinés (vus selon un axe de symétrie d'ordre 2). Dans ce cas plusieurs familles de plans $\{111\}$ sont en condition de diffraction, autrement dit il existe plusieurs familles de plans $\{111\}$ parallèles au faisceau incident d'électrons. En Annexe 3, nous avons détaillé l'origine des contrastes obtenus pour un icosaèdre orienté selon un axe de symétrie d'ordre 2.

Pour obtenir la distance entre les plans $\{111\}$ qui diffractent, on peut réaliser une transformée de Fourier numérique des clichés (non représentée ici). Sur les trois clichés, on obtient une distance inter-réticulaire moyenne égale à $2.19 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

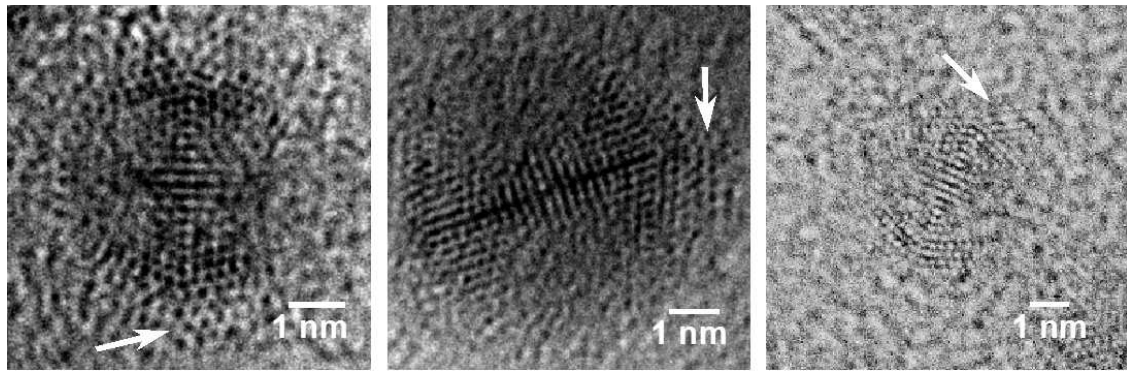


FIG. 2.12 – Images MEHR d'agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre, oxydés (exposition à l'air) et non protégés (cf. distribution de taille Fig. 2.6). Les agrégats, de structure icosaoédrique, sont orientés selon une direction $\langle 11\bar{2} \rangle$ (axe binaire). Les flèches blanches correspondent aux plans supplémentaires appartenant à une coquille d'oxyde formée lors de leur passage à l'air.

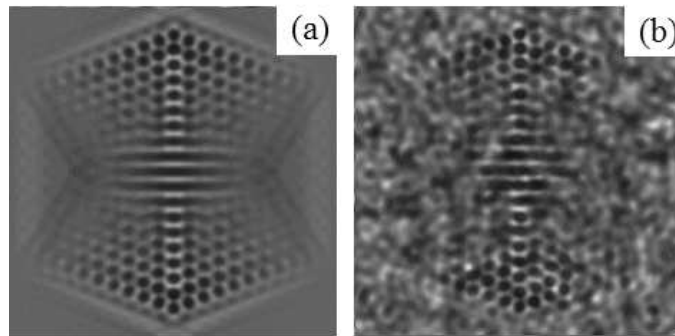


FIG. 2.13 – Images simulées d'un icosaoédre de cobalt vu selon un axe de symétrie d'ordre 2 : dans le vide (a) ou sur un film mince de carbone (b).

Les images simulées d'un icosaoédre vu selon un axe binaire (Fig. 2.13) permettent d'identifier sans ambiguïté la structure icosaoédrique. Elles reproduisent très bien les clichés de microscopie que nous avons obtenus, à l'exception des plans supplémentaires représentés par des flèches blanches sur la figure 2.12. Nous verrons dans une section ultérieure qu'il s'agit de plans appartenant à une coquille d'oxyde de cobalt qui s'est formée lors du transfert des agrégats dans le microscope (les agrégats n'étant pas recouverts).

Icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 3

Lorsqu'un agrégat est posé sur une des vingt faces triangulaires, on obtient les clichés de la figure 2.14. La symétrie d'ordre 6 que l'on observe sur les clichés vient du fait que les familles de plans $\{111\}$ qui diffractent en face avant de l'icosaoédre sont orientées à 60° de celles qui diffractent en face arrière. En Annexe 3 nous avons explicité en détail l'origine de cette symétrie d'ordre 6.

À partir de la transformée de Fourier numérique des clichés MEHR, on obtient une distance moyenne entre les plans $\{111\}$ du cobalt égale à $2.23 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

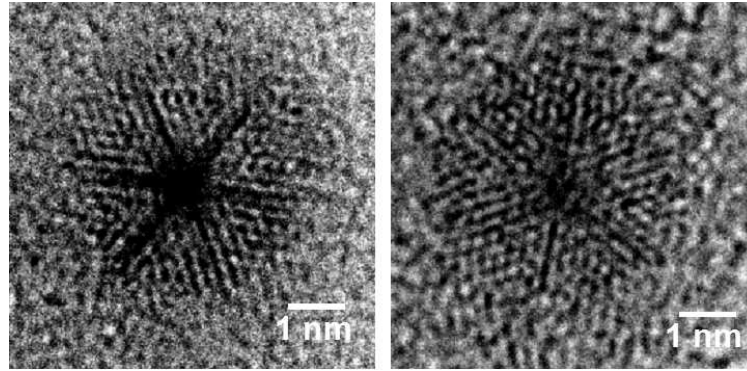


FIG. 2.14 – Images MEHR d’agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre, oxydés (exposition à l’air) et non protégés (cf. distribution de taille Fig. 2.6). Les agrégats, de structure icosaédrique, sont orientés selon une direction $\langle 111 \rangle$ (axe ternaire).

Comme nous l’avons vu pour un agrégat orienté selon un axe binaire, les images simulées d’un icosaèdre vu selon un axe ternaire (Fig. 2.15) reproduisent parfaitement les clichés obtenus.

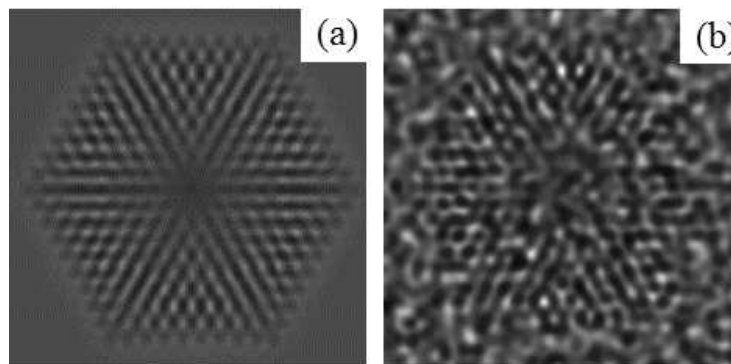


FIG. 2.15 – Images simulées d’un icosaèdre de cobalt vu selon un axe de symétrie d’ordre 3 : dans le vide (a) ou sur un film mince de carbone (b).

Icosaèdre vu selon un axe de symétrie d’ordre 5

Les clichés de microscopie d’agrégats posés sur un de leurs douze sommets sont beaucoup plus rares. Les deux seuls cas que nous ayons observé sont représentés à la figure 2.16. Il s’agit ici d’agrégats vus selon un axe de symétrie d’ordre 5.

Les images simulées d’un icosaèdre vu selon un axe quinaire (Fig. 2.17) sont relativement différentes des images expérimentales et ne permettent pas, seules, de conclure quant à la structure des agrégats. Par contre, si on regarde le diagramme de diffraction obtenu à partir des clichés MEHR, on remarque qu’il est constitué de 10 taches de diffraction. Elles sont issues des plans $\{111\}$ des deux décaèdres (constituant l’icosaèdre) orientés de 36° l’un par rapport à l’autre

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

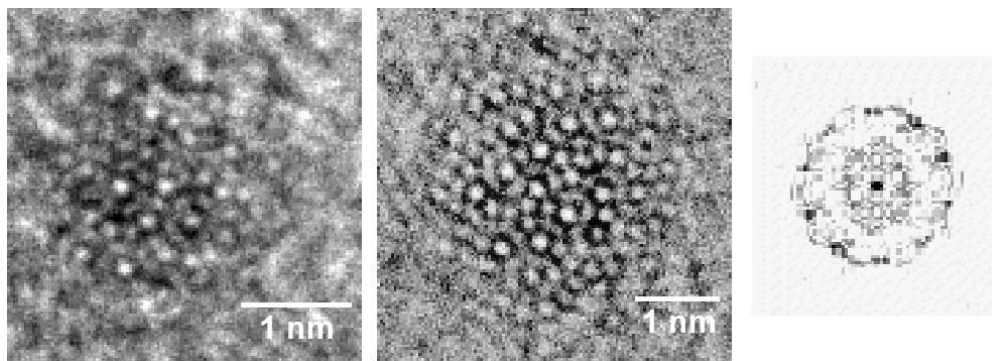


FIG. 2.16 – Images MEHR d'agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre, oxydés (exposition à l'air) et non protégés (cf. distribution de taille Fig. 2.6). Les agrégats, de structure icosaoédrique, sont orientés selon une direction $\langle 110 \rangle$ (axe quinaire). À droite nous avons représenté le diagramme de diffraction (transformée de Fourier numérique) des clichés MEHR.

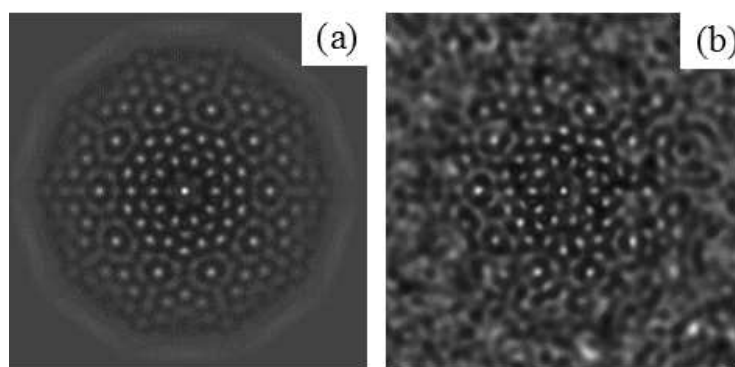


FIG. 2.17 – Images simulées d'un icosaoèdre de cobalt vu selon un axe de symétrie d'ordre 5 : dans le vide (a) ou sur un film mince de carbone (b).

(cf. Annexe 3). On peut extraire de ces taches de diffraction une distance moyenne entre les plans $\{111\}$ de $2.26 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

On constate par ailleurs, que les taches de diffraction sont doubles. Cela vient du fait que l'axe quinaire de l'agrégat n'est pas parfaitement parallèle au faisceau incident d'électrons. S'il l'était, nous verrions dix taches simples. Pour déterminer précisément l'angle d'inclinaison de l'axe quinaire de l'agrégat, il faudrait procéder à des simulations de l'icosaoèdre de cobalt pour plusieurs inclinaisons d'un de ses axes quinaires par rapport au faisceau d'électrons.

On peut noter enfin que le diamètre apparent des agrégats observés selon un axe quinaire est sensiblement inférieur à celui d'agrégats observés selon un axe binaire ou ternaire. Sur les clichés de la figure 2.16 on mesure 2.5 nm de diamètre apparent. Cela vient du fait qu'à la périphérie d'un icosaoèdre orienté selon un axe de symétrie d'ordre 5, l'épaisseur de la structure diminue pour se terminer par des colonnes monoatomiques. Ce qui se traduit par une diminution des contrastes sur les clichés MEHR (cf. Annexe 3). L'image MEHR simulée d'un agrégat posé sur un film de carbone illustre bien ce phénomène.

Décaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5

En plus des icosaèdres de cobalt, nous avons observé quelques cas d'agrégats de cobalt non recouverts, de structure décaédrique. Cette structure a été observée exclusivement sur des agrégats de 4.6 nm. L'image 2.18 représente un agrégat de cobalt décaédrique vu selon son axe de symétrie d'ordre 5.

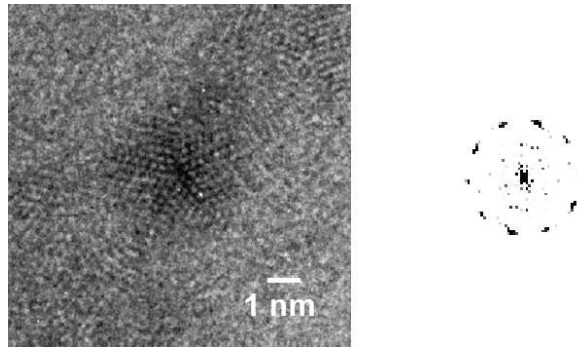


FIG. 2.18 – Image MEHR d'un agrégat de cobalt de 4.6 nm de diamètre, oxydé (exposition à l'air) et non protégé. L'agrégat, de structure décaédrique, est orienté selon une direction $\langle 110 \rangle$ (axe quinaire). À droite nous avons représenté le diagramme de diffraction (transformée de Fourier numérique) du cliché MEHR. Les taches de diffraction correspondent aux familles de plans $\{111\}$.

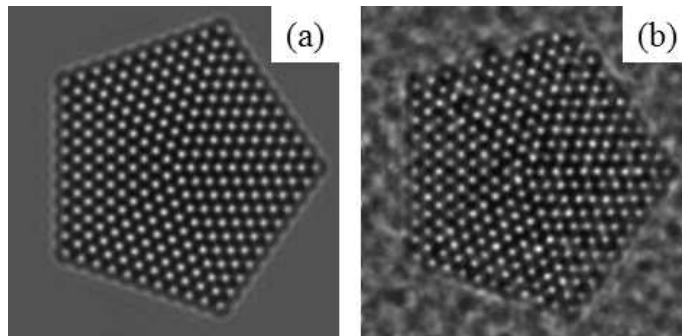


FIG. 2.19 – Images simulées d'un décaèdre de cobalt vu selon un axe de symétrie d'ordre 5 : dans le vide (a) ou sur un film mince de carbone (b).

À partir de la transformée de Fourier numérique du cliché MEHR, on obtient une distance moyenne entre les plans $\{111\}$ du cobalt égale à $2.17 \pm 0.06 \text{ \AA}$.

Les images simulées d'un décaèdre de Ino vu selon un axe quinaire (Fig. 2.19) reproduisent très bien le cliché expérimental. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, il existe plusieurs types de décaèdres. Compte tenu du nombre de colonnes atomiques apparentes sur le cliché (9 couches) et de la distribution de taille obtenue par spectroscopie à temps de vol avant dépôt (centrée sur 3000 atomes), le plus probable est le décaèdre tronqué (2869 atomes). Le décaèdre classique

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

de 9 couches serait trop petit (835 atomes). Le manque de contraste à la périphérie de l'agrégat ne nous permet pas d'en savoir plus sur sa structure.

Images MEHR d'agrégats recouverts d'alumine

Sous 1 nm d'alumine, nous avons aussi observé des agrégats de structure icosaédrique et décaédrique. Bien que le contraste soit moins bon, on peut voir sur les clichés de la figure 2.20, deux agrégats de cobalt de structure icosaédrique vus selon des axes binaire et ternaire et un agrégat de structure décaédrique vu selon son axe quinaire, tous trois appartenant à la distribution de taille d'agrégats de 4.6 nm. Ces observations indiquent que la structure icosaédrique résiste aux contraintes induites par la présence d'alumine.

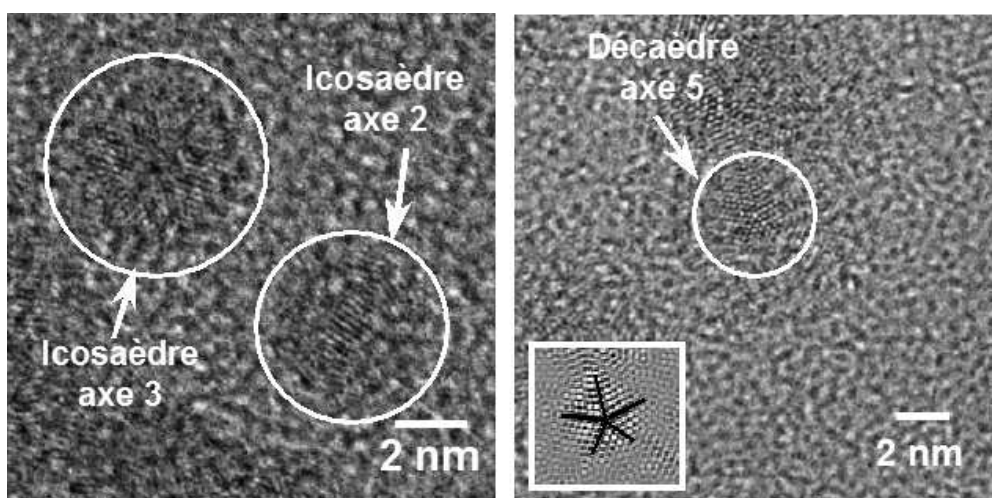


FIG. 2.20 – Images MEHR d'agrégats de cobalt de 4.6 nm recouverts de 1 nm d'alumine. Sur le cliché de gauche on distingue deux agrégats vus selon un axe binaire et ternaire. Sur le cliché de droite, il s'agit d'un décaèdre vu selon son axe quinaire ; l'encart correspond à l'image MEHR filtrée de ce décaèdre sur laquelle nous avons repéré les 5 directions des plans $\{111\}$.

Autres orientations

En plus des agrégats possédant un axe de symétrie d'ordre 2, 3 ou 5 proche ou parallèle au faisceau incident d'électrons, nous en avons observé beaucoup d'autres dont les contrastes ne correspondent à aucun des ces trois axes de symétrie. Quelques-uns d'entre eux sont représentés à la figure 2.21.

On peut toutefois remarquer que les contrastes des images (a) et (b) semblent proches de ceux obtenus lorsque l'agrégat est selon un axe de symétrie d'ordre 2. Pour en être certain, il faudrait procéder à des simulations d'images pour un icosaèdre de cobalt en balayant toutes les orientations de l'agrégat par rapport au faisceau incident d'électrons. Compte tenu du temps que prennent de

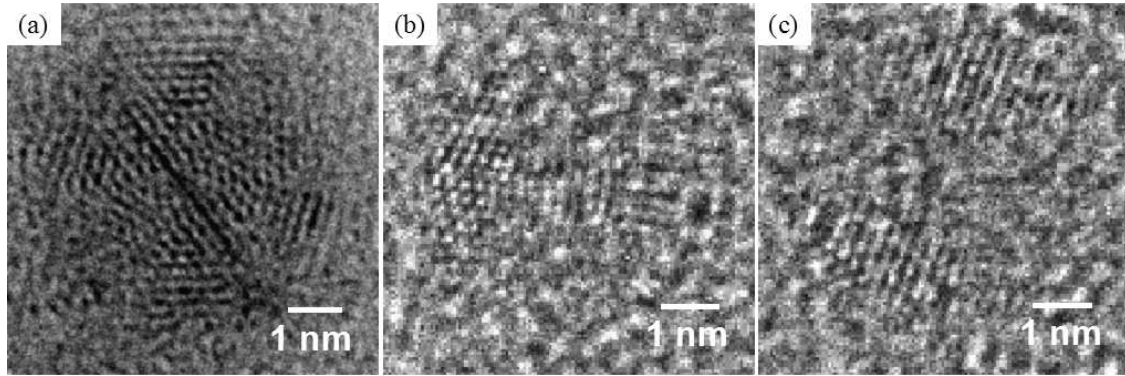


FIG. 2.21 – Autres orientations des agrégats de cobalt : a) de 6 nm oxydé et non recouvert ; b) et c) de 4.6 nm recouverts d'alumine.

tels calculs (environ 12 h pour un icosaèdre de 4 nm dans une orientation donnée), nous n'avons pas réalisé cette étude, qui de surcroît ne nous apporterait pas d'informations supplémentaires quant à la structure des agrégats de cobalt. Même si l'on ne peut pas, dans l'état actuel des choses, identifier précisément les contrastes de la figure 2.21, nous pouvons néanmoins affirmer qu'aucun agrégat ne présente de symétries cubiques telles que pourrait le donner un agrégat dont la structure serait un octaèdre tronqué [63].

Conclusions

Les agrégats de 4.6 et 6 nm de diamètre sont pour une grande majorité de structure icosaédrique. Nous avons aussi observé quelques cas d'agrégats décaédriques de 4.6 nm. Parmi les agrégats icosaédriques dont le contraste est identifiable (axes de symétrie d'ordre 2, 3 et 5), on peut noter que la plupart se trouvent suivant un axe de symétrie d'ordre 2 ou très proche (54%), que 33% sont suivant un axe de symétrie d'ordre 3 et le reste selon un axe de symétrie d'ordre 5. Cette répartition peut s'expliquer en partie par le fait que dans l'icosaèdre on a respectivement 15, 10 et 6 axes de symétrie d'ordre 2, 3, 5, donc les probabilités d'observer les axes d'ordre 2, 3 et 5 sont respectivement 48, 32 et 20%. Ce raisonnement ne tient pas compte de paramètres extérieurs à l'agrégat tels que la rugosité du substrat, l'énergie d'interface avec le substrat et l'angle solide d'observation² qui interviennent aussi dans la répartition des agrégats sur le substrat. En dehors de ces trois axes, le contraste est plus complexe et ne nous permet pas d'identifier la structure. Mais nous n'avons pas observé d'agrégats de structure cubique comme par exemple l'octaèdre tronqué.

Si l'on se réfère au calcul de stabilité de structure dans le cas du cobalt (figure 2.4, [56, 65]), l'icosaèdre n'est pas la structure la plus stable à ces tailles, encore moins le décaèdre. On attendrait plutôt des octaèdres tronqués cfc. D'ailleurs, Jamet *et coll.* ont observé que pour des agrégats de cobalt plus petits (2 – 4 nm), fabriqués par ablation laser et détente supersonique, la structure des agrégats une fois déposés est cfc [63].

Des considérations thermodynamiques ne permettent pas d'expliquer cette différence pour de

²On parle ici de l'angle selon lequel un agrégat est observé en MEHR et que l'on peut identifier comme un axe de symétrie d'ordre 2, 3 ou 5 même s'il est légèrement désorienté par rapport au faisceau incident d'électrons.

gros agrégats. En effet, à ces tailles la structure calculée à l'équilibre thermodynamique est l'octaèdre tronqué. Cela suppose que la croissance des agrégats se fasse à l'équilibre. Dans notre cas - agrégats fabriqués par pulvérisation magnétron et condensation en phase vapeur - les agrégats subissent une trempe qui, quoique plus lente que dans certaines sources d'agrégats, ne nous permet pas d'observer une structure cfc.

Pour expliquer cette différence, il faut considérer des aspects cinétiques. On peut raisonnablement supposer que la structure la plus stable pour de petits agrégats de cobalt, de taille inférieure à 4 nm, est l'icosaèdre. Dans la littérature, des caractérisations de structure d'agrégats de cobalt en vol (dans la gamme 1 – 3 nm diamètre) le prouvent [48]. Lorsque la taille critique de 4 nm est atteinte, la structure icosaédrique se trouve dans un minimum local et nécessiterait un apport d'énergie pour la faire transiter vers une structure cfc, minimum global. Ce coût en énergie est trop important, ce qui explique que l'on observe des agrégats icosaédriques.

Pour résumer, la structure icosaédrique des agrégats de 4.6 et 6 nm de diamètre est métastable pour des tailles proches de la taille critique imposée par la thermodynamique. Les observations en MEHR révèlent aussi que cette structure icosaédrique résiste aux conditions de dépôt, aux contraintes induites par la présence d'alumine ainsi qu'à l'oxydation.

Enfin, pour les quelques cas de décaèdres de 4.6 nm que l'on a observés, leur existence peut s'expliquer de la même façon que pour les icosaèdres, à savoir que lors de la croissance la structure décaédrique se trouve dans un minimum local, et nécessiterait un apport d'énergie pour transiter vers une structure plus stable. Par ailleurs, Marks [60] explique l'existence de décaèdre d'argent de petites tailles par une structure particulière possédant des faces ré-entrantantes de plus faible énergie (cf. décaèdre de Marks à la figure 2.3c). Bien que le contraste sur les clichés MEHR que l'on a obtenu ne permette pas de distinguer ce type de structure, d'un décaèdre classique ou de Ino, cette hypothèse peut aussi être envisagée dans notre cas.

2.2.4 Caractérisation de la coquille d'oxyde

Pour les agrégats orientés selon un axe binaire, dans la section précédente, nous avons observé des plans supplémentaires autour du cœur icosaédrique de cobalt. Ces plans appartiennent à une coquille d'oxyde de cobalt qui s'est formée au contact de l'air (dépôt d'agrégats non recouverts). Les clichés de la figure 2.12 indiquent que cette coquille (flèches blanches) est cristallisée.

Comme le cobalt, l'oxyde de cobalt est aussi de structure cfc. Pour mettre en évidence la nature et la structure de l'oxyde de cobalt qui se forme autour de la coquille, nous nous sommes intéressés aux distances inter-réticulaires. Dans le tableau 2.1, nous avons rappelé les distances inter-réticulaires des principaux plans du cobalt et de ses oxydes massifs de structure cfc.

plans {hkl}	distances Co cfc (Å)	distances CoO cfc (Å)	distances Co ₃ O ₄ spinelle (Å)
111	2.05	2.46	4.67
200	1.77*	2.13	4.04
220	<i>1.26</i>	<i>1.51</i>	2.86
311	<i>1.07</i>	<i>1.29</i>	2.44
222	<i>1.03</i>	<i>1.23</i>	2.33
400	<i>0.89</i>	<i>1.06</i>	2.02

TAB. 2.1 – Distances inter-réticulaires pour les matériaux massifs Co (cfc), CoO (cfc) et Co₃O₄ (spinelle). Les chiffres en italiques représentent les distances inférieures à la limite de résolution du microscope. L’astérisque représente les distances inter-réticulaires à la limite de résolution du microscope.

On voit dans ce tableau que les oxydes ont des distances inter-réticulaires plus grandes que celles du cobalt. Étant donné la résolution de nos mesures, on peut espérer mettre en évidence la structure de l’oxyde de cobalt.

À partir des images MEHR filtrées nous avons mesuré les distances inter-réticulaires des plans de la coquille et procédé à l’indexation de ces plans par comparaison relative à la distance moyenne entre les plans {111} du cœur de cobalt obtenue dans la partie précédente (2.19 ± 0.05 Å).

Coquille d’oxyde en relation d’épitaxie avec l’icosaèdre

Sur la figure 2.22 nous avons représenté une image filtrée d’un agrégat de cobalt sur lequel on distingue des plans supplémentaires autour du cœur icosaédrique de cobalt (le cliché MEHR correspondant est celui de droite de la figure 2.12).

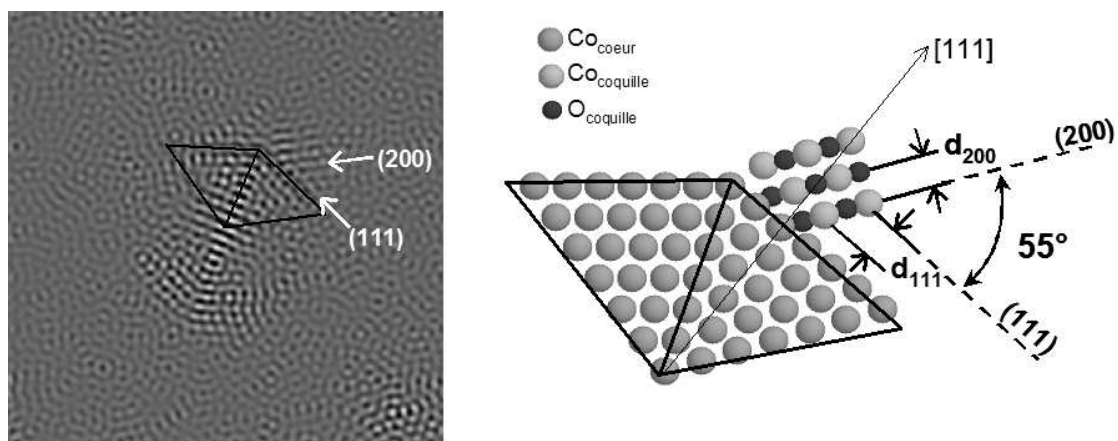


FIG. 2.22 – Image MEHR filtrée d’un agrégat de cobalt ayant une coquille d’oxyde en épitaxie (le cliché correspondant est celui de droite de la figure 2.12). Les flèches blanches sur l’image filtrée indiquent la direction des plans {111} et {200} de la coquille. Le schéma de droite illustre la croissance en épitaxie d’un oxyde de cobalt de structure cfc sur un agrégat icosaédrique.

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

Sur cette image, on reconnaît les plans {111} et {200} par l'angle de 55° entre eux (à comparer à 54.7° dans le cfc massif). D'autre part, on mesure une distance de $2.52 \pm 0.05 \text{ \AA}$ entre les plans {111} et de $2.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$ entre les plans {200}.

Compte tenu des distances inter-réticulaires dans l'oxyde Co_3O_4 (cf. tableau 2.1), il est exclu que la coquille soit de cette nature. Les distances entre les plans {111} et {200} sont beaucoup trop élevées. Par ailleurs les propriétés magnétiques d'agrégats oxydés, que nous présenterons au chapitre 3, nous permettent aussi d'exclure cet oxyde.

Dans le tableau 2.2 nous avons reporté les différentes distances inter-réticulaires mesurées sur l'agrégat de la figure 2.22, celle des matériaux massifs et des ratios de distance avec la distance entre les plans {111} du cobalt.

Plans {hkl}	Distances inter-réticulaires d_{hkl} (Å) dans ...		Ratio des distances avec d_{111} du cobalt	
	agrégat	massif	agrégat	massif
111 (Co)	2.19	2.05	1	1
111 (CoO)	2.52	2.46	1.15	1.20
200 (CoO)	2.26	2.13	1.03	1.04

TAB. 2.2 – Distances inter-réticulaires pour l'agrégat de la figure 2.22.

On peut comparer les distances inter-réticulaires de la coquille et les ratios $d_{hkl}(\text{coq.})/d_{111}(\text{Co})$ avec les valeurs de l'oxyde CoO de structure cfc. Bien que les distances inter-réticulaires mesurées soient supérieures aux valeurs attendues dans les matériaux massifs, les rapports entre ces distances concordent bien avec l'hypothèse d'une coquille de CoO autour du cœur de cobalt.

L'indexation des plans de CoO ({111} et {200} représentés sur le cliché MEHR) et l'angle entre ces plans (55°) nous indiquent que l'oxyde croît en épitaxie sur cet agrégat. Le schéma de la figure 2.22 illustre la relation d'épitaxie entre une face de l'icosaèdre de cobalt et la coquille cfc de CoO.

Le désaccord de maille entre les deux matériaux est de l'ordre de 20%. Comme nous n'avons pas de calibration absolue du microscope, à ce stade de l'étude, on peut dire que l'on est entre deux hypothèses extrêmes de déformation des matériaux :

1. la distance entre les plans {111} du cobalt est identique à celle du massif (2.05 \AA). Dans ce cas le CoO se contracte d'environ 5% pour s'accommoder sur le cœur.
2. la distance entre les plans {111} de l'oxyde de cobalt est identique à celle du massif (2.46 \AA). Dans ce cas, le cobalt se dilate d'environ 5% pour que la coquille puisse s'accommoder.

Nous verrons grâce aux mesures de diffraction de rayons X et à la modélisation des déformations de l'icosaèdre (section 2.3) que c'est plutôt la coquille d'oxyde de cobalt qui se contracte.

Coquille d'oxyde en relation de macle avec l'icosaèdre

L'épitaxie n'est pas le seul mode de croissance de la coquille d'oxyde de cobalt sur un agrégat. Le deuxième mode observé est le maillage. La figure 2.23 représente une image MEHR filtrée d'un agrégat dont la coquille d'oxyde est en relation de macle avec le cœur icosaédrique (le cliché MEHR correspondant est celui de gauche de la figure 2.12).

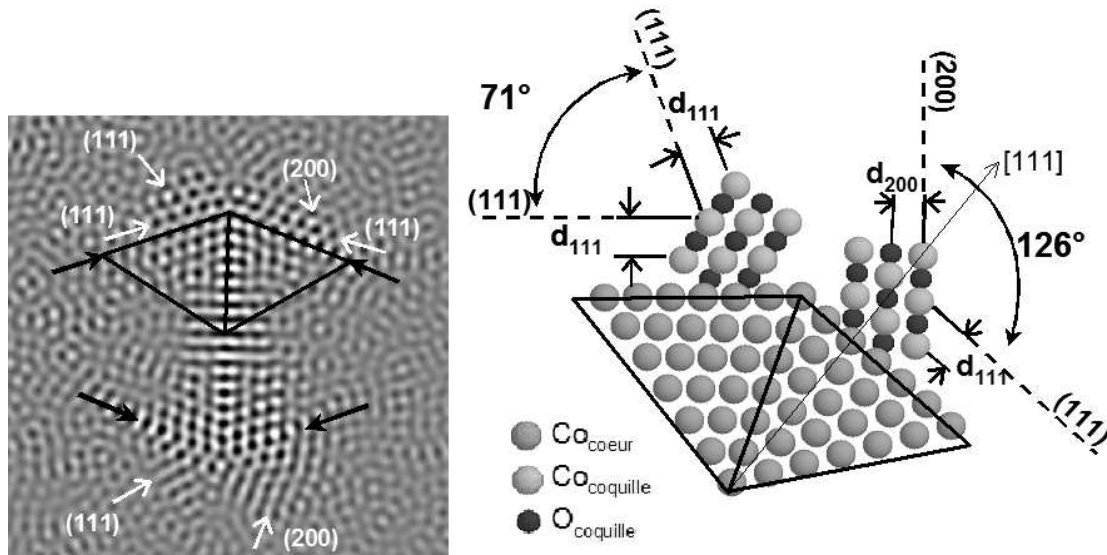


FIG. 2.23 – Image MEHR filtrée d'un agrégat de cobalt ayant une coquille d'oxyde en relation de macle (le cliché correspondant est celui de gauche de la figure 2.12). Les flèches blanches sur l'image filtrée indiquent la direction des plans {111} et {200} de la coquille ; les flèches noires indiquent les plans de macle entre l'agrégat et la coquille. Le schéma de droite illustre la croissance en relation de macle d'un oxyde de cobalt de structure cfc sur un agrégat icosaédrique. Sur cet agrégat on distingue une couche supplémentaire d'atomes de cobalt.

Comme précédemment, l'indexation des plans de la coquille et l'angle entre ces plans permet d'établir la croissance maillée de l'oxyde (schéma de la figure 2.23). Sur l'image filtrée on distingue parfaitement différentes familles de plans {111} et {200} du CoO de structure cfc (la direction de quelques-uns d'entre eux est donnée par les flèches blanches). De plus, sur la face de l'icosaèdre située en haut à droite du cliché, l'angle entre les plans {111} et {200} est de 126° (à comparer à 125.3° dans le cfc massif) ; l'angle entre les deux familles de plans {111} de la face de l'icosaèdre située en haut à gauche est de 71° (à comparer à 70.6° dans le cfc massif). On peut faire le même raisonnement sur les deux faces du bas de l'icosaèdre. On détermine ainsi que l'oxyde de cobalt est en relation de macle sur les quatre faces de cet agrégat. De plus on distingue très nettement les plans de macle au niveau des faces externes de l'agrégat (flèches noires).

Les distances moyenne entre les plans {111} d'une part ($d_{111} = 2.54 \pm 0.05 \text{ \AA}$), et entre les plans {200} d'autre part $d_{200} = 2.28 \pm 0.05 \text{ \AA}$, sont similaires à celles mesurées dans la coquille épitaxiée de la section précédente. Cela indique qu'en terme de déformation des matériaux (pour accommoder le désaccord de maille) le cas d'une coquille d'oxyde maillée se ramène à celui d'une coquille épitaxiée.

Croissance mixte de la coquille d'oxyde

La figure 2.24 représente une image MEHR filtrée d'un agrégat dont la coquille d'oxyde est mixte (macle et épitaxie) avec le cœur icosaoédrique (le cliché MEHR correspondant est celui du centre de la figure 2.12).

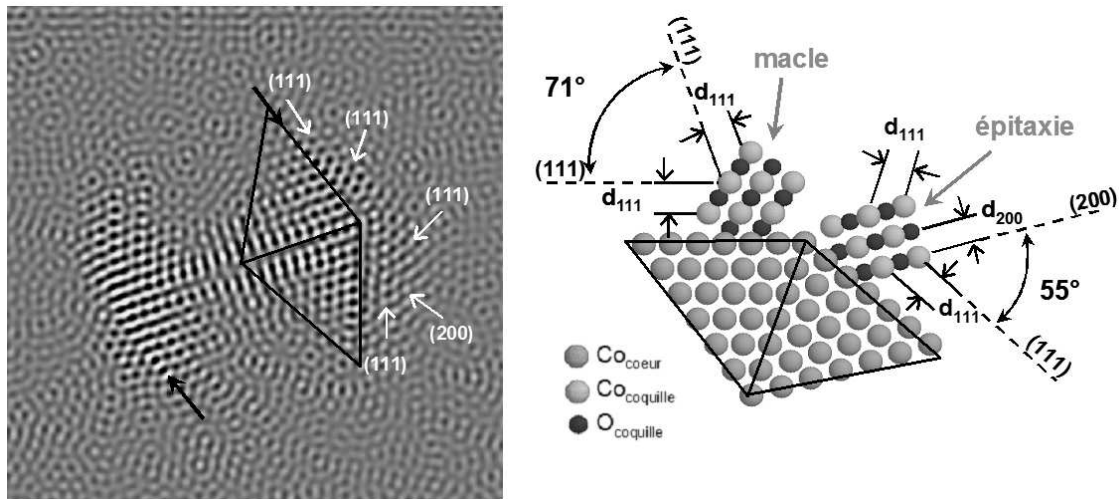


FIG. 2.24 – Image MEHR filtrée d'un agrégat de cobalt ayant une coquille d'oxyde en relation de macle et d'épitaxie (le cliché correspondant est le cliché central de la figure 2.12). Les flèches blanches sur l'image filtrée indiquent la direction des plans $\{111\}$ et $\{200\}$ de la coquille; les flèches noires indiquent les plans de macle entre l'agrégat et la coquille. Le schéma de droite illustre la croissance mixte d'un oxyde de cobalt de structure cfc sur un agrégat icosaoédrique.

Sur cet agrégat, la coquille possède deux plans de macle avec le cobalt (représenté par des flèches noires) sur deux faces opposées de l'icosaoèdre. Sur les deux autres faces la coquille est en épitaxie. Le schéma de droite de la figure 2.24 illustre les deux types de croissance de l'oxyde.

Habillage de l'icosaoèdre avec une coquille d'oxyde de cobalt

La MEHR permet d'identifier précisément la structure de la coquille d'oxyde sur un agrégat icosaoédrique. Par contre le contraste sur les images ne permet pas de déterminer précisément cette structure à l'interface oxyde-oxyde entre deux faces adjacentes de l'icosaoèdre. Nous proposons ici trois modèles d'interface oxyde-oxyde selon la nature de la coquille.

Lorsque la coquille croît en épitaxie sur les faces de l'icosaoèdre, elle «prolonge» en quelque sorte la structure de l'icosaoèdre. Pour passer d'une face à une autre adjacente (elle aussi en épitaxie) il faut donc une macle à l'interface oxyde-oxyde, tout comme dans le cœur de cobalt de l'agrégat (Fig. 2.25).

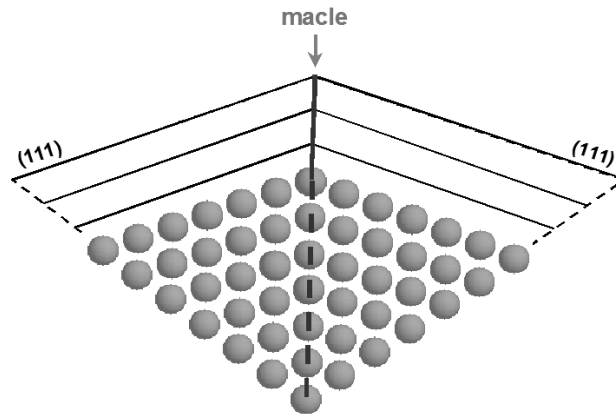


FIG. 2.25 – Coquille d’oxyde épitaxiée sur deux faces adjacentes d’un icosaèdre. Le cobalt est représenté par des sphères (deux tétraèdres adjacents de l’icosaèdre) ; les plans (111) de la coquille sont représentés par des lignes.

Lorsque la coquille est maclée sur une face, tout se passe comme si, à cet endroit croissait un nouveau tétraèdre cfc. Si deux faces adjacentes ont à leur surface un oxyde maclé, comme c’est le cas de l’agrégat de la figure 2.25, il faudrait introduire un 5^{ème} tétraèdre cfc pour fermer la structure, ce qui impliquerait deux macles dans l’oxyde. Nous ne l’avons pas observé.

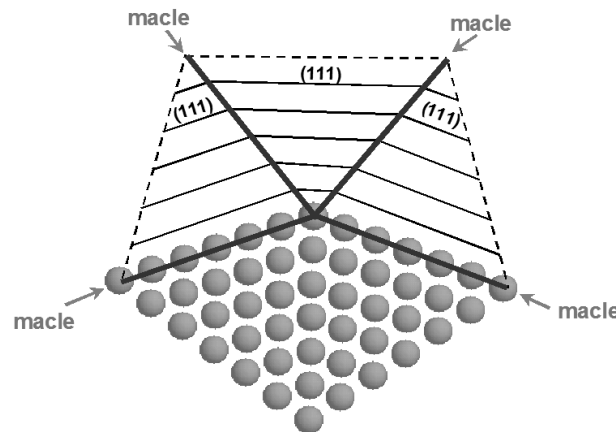


FIG. 2.26 – Coquille d’oxyde maclée sur deux faces adjacentes d’un icosaèdre. Le cobalt est représenté par des sphères (deux tétraèdres adjacents de l’icosaèdre) ; les plans (111) de la coquille d’oxyde sont représentés par des lignes.

Enfin si sur deux faces consécutives on a un oxyde maclé et un oxyde en épitaxie, comme sur la figure 2.27, alors, à l’interface oxyde-oxyde, il faut introduire par exemple une dislocation pour fermer la structure.

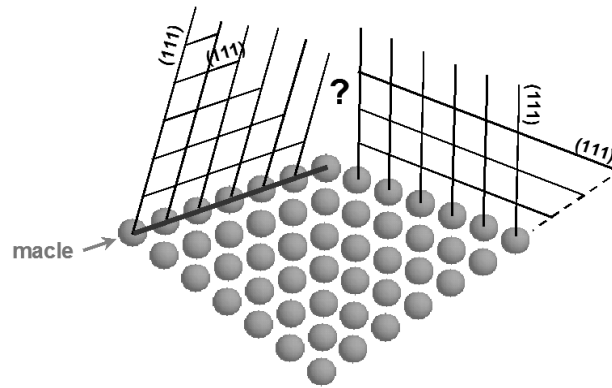


FIG. 2.27 – Coquille d’oxyde mixte sur deux faces adjacentes d’un icosaèdre. Le cobalt est représenté par des sphères (deux tétraèdres adjacents de l’icosaèdre); les plans (111) de la coquille d’oxyde sont représentés par des lignes. Le point d’interrogation symbolise la présence d’un défaut à l’interface oxyde-oxyde, comme par exemple une dislocation.

En termes d’énergie de structure, la coquille d’oxyde en épitaxie tout autour de l’icosaèdre est la plus favorable. À l’autre extrême la coquille maclée entièrement sur l’icosaèdre, possédant le maximum de macles, n’est pas favorable. Entre ces deux configurations, on peut et on a observé effectivement des coquilles mixtes, dont on ne peut résoudre que quatre faces en MEHR.

Conclusions

La coquille d’oxyde de cobalt qui se forme autour des agrégats de cobalt icosaédriques est cristallisée dans une structure CoO cfc. Elle est constituée de quelques plans atomiques (~ 1 nm d’épaisseur), ce qui correspond à ce qu’on peut évaluer d’après les propriétés magnétiques des agrégats (cf. chapitre 3). Ces résultats sont en accord avec des observations d’agrégats de cobalt oxydés fabriqués par pulvérisation et condensation en phase vapeur avec des sources similaires à la nôtre [80, 66]. Les auteurs ont observé une coquille d’oxyde de structure CoO cfc d’environ 1 nm qu’ils ont mis en évidence par diffraction électronique.

La relation entre le cœur et la coquille n’a jamais été observée sur des agrégats oxydés de quelques nanomètres de diamètre. Les mesures en MEHR nous ont permis de mettre en évidence deux types d’interfaces possibles entre le cœur icosaédrique de cobalt et la coquille d’oxyde : l’épitaxie et le maclage. Pour certains agrégats les deux types d’interface sont présents. D’autre part, parmi les trois orientations de l’icosaèdre facilement identifiables en MEHR (axes de symétrie d’ordre 2, 3 et 5), l’axe binaire est le seul selon lequel nous avons observé la structure de la coquille. Cela est probablement dû au fait que selon un axe binaire l’interface entre le cobalt et l’oxyde est parallèle au faisceau incident d’électrons, ce qui permet de bien distinguer les plans {111} de l’oxyde de ceux du cœur de cobalt.

Le modèle en cœur/coquille que l’on déduit des observations en MEHR fait apparaître des coquilles d’oxydes épitaxiées ou maclées ne présentant que des faces {111} avec le cobalt. On peut alors imaginer que l’on a au moins localement ou sur quelques facettes une orientation non compensée de l’AF, qui permet par interaction d’échange un ancrage très fort du F.

2.2.5 Agrégats de cobalt de 2.2 nm de diamètre

Compte tenu des observations faites sur les agrégats de cobalt de 4.6 et 6 nm de diamètre et des courbes de stabilité de structure discutées dans la partie 2.1.3, on s'attend à ce que des agrégats plus petits aient eux aussi une structure icosaédrique. Nous n'avons pas pu mettre en évidence cette structure pour les plus petits agrégats. En effet, le dépôt d'agrégats n'étant pas protégé de l'oxydation, nous montrerons que les agrégats de 2.2 nm sont oxydés à cœur et que l'oxyde de cobalt formé est de type CoO de structure cfc.

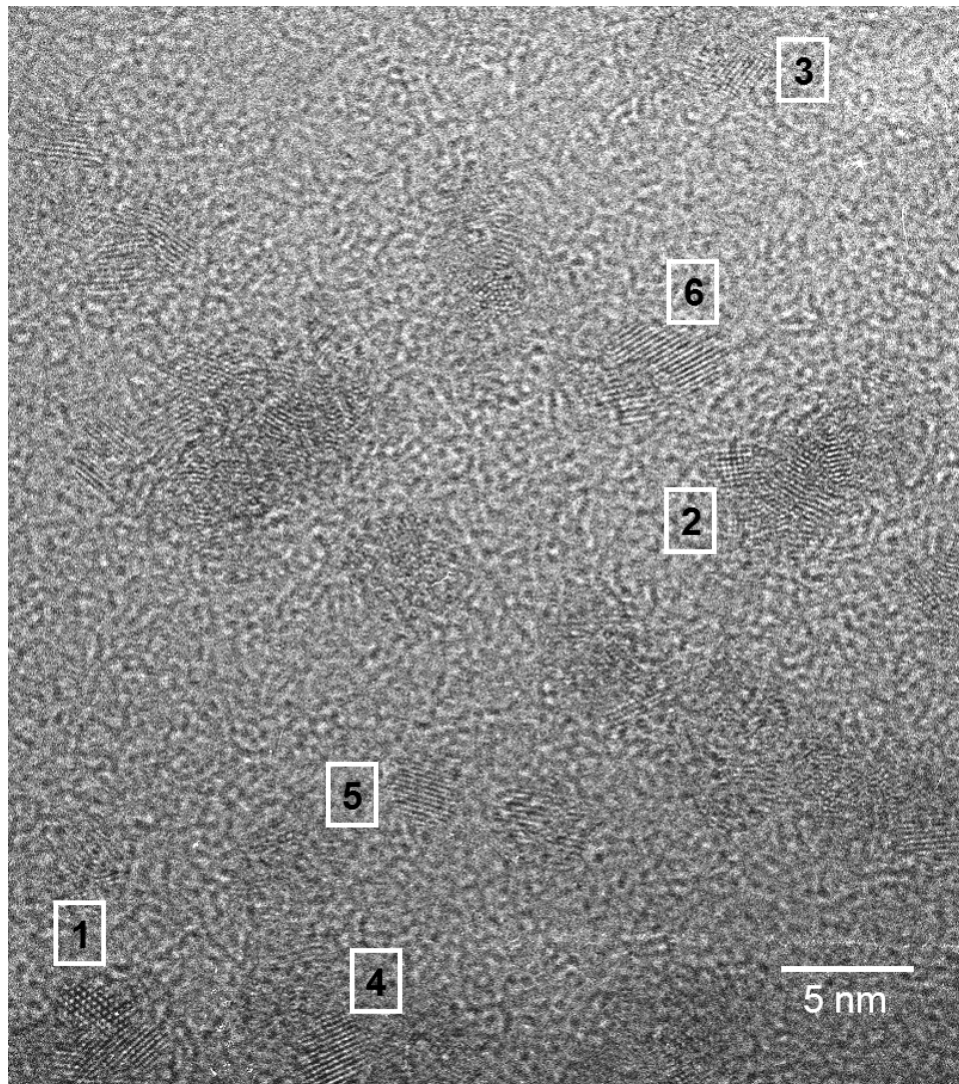


FIG. 2.28 – Vue d'un ensemble d'agrégats de cobalt de 2.2 nm de diamètre. La distribution de taille associée à ce dépôt est similaire à celle de la figure 1.12a. Les chiffres permettent d'identifier les agrégats dont nous allons discuter la structure.

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

Pour cette étude nous avons déposé une demi monocouche d'agrégats de 2.2 nm de diamètre sur une membrane très fine de carbone amorphe et non recouverts (pour être certain de pouvoir les observer en MEHR). La distribution de taille de ces agrégats est similaire à celle de la figure 1.12a, dont le pic maximum est centré sur 2.2 nm. La figure 2.28 représente une image MEHR de ce dépôt. Sur cette image, on constate que la majorité des agrégats forment des amas (densité d'agrégats déposés très élevée) qu'il est impossible de dissocier pour en identifier la structure. Par conséquent, nous nous intéresserons plutôt aux quelques agrégats isolés repérés par un numéro sur la figure 2.28. La plupart d'entre eux sont de forme quasi-sphérique et d'un diamètre moyen de 2.5 nm. Cela indique que les agrégats isolés n'ont pas coalescé.

On distingue trois types d'orientations des agrégats par rapport au faisceau incident d'électrons représentées à la figure 2.29.

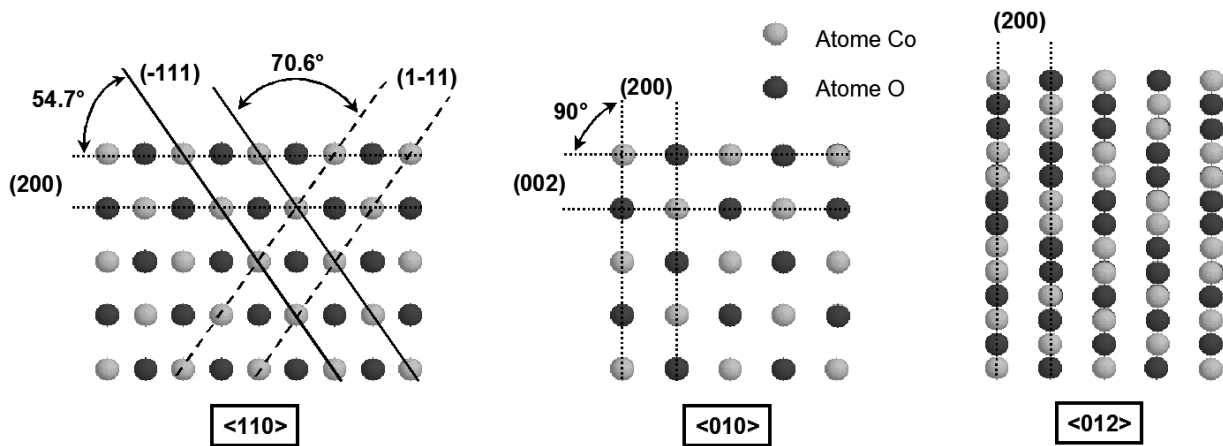


FIG. 2.29 – Orientations cristallographiques des agrégats de cobalt oxydés à cœur, de structure CoO cfc. Les trois orientations sont celles vues par le faisceau incident d'électrons.

L'agrégat n°1 de la figure 2.30 est de structure cfc en orientation $\langle 110 \rangle$ par rapport au faisceau incident. On distingue deux familles de plans de type $\{111\}$ et une famille de plans de type $\{200\}$. Le ratio entre les deux distances inter-réculaires est égal à 1.16 ($d_{111} = 2.50 \pm 0.03 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2.15 \pm 0.03 \text{ \AA}$). Si l'on se réfère au tableau 2.1 des distances entre plans, on constate qu'il peut aussi bien s'agir de cobalt que d'oxyde de cobalt cfc. Néanmoins, les plans (200) du cobalt sont à la limite de résolution du microscope, et il est peu probable qu'ils soient visibles aussi nettement. D'autre part, nous pouvons aussi éliminer l'oxyde de cobalt Co_3O_4 puisque les distances inter-réculaires sont beaucoup trop élevées. Les mesures magnétiques réalisées sur des agrégats de 2.2 nm de diamètre nous permettent aussi d'exclure cet oxyde. Par conséquent, nous pouvons affirmer que l'agrégat n°1 est de l'oxyde de cobalt CoO de structure cfc.

Les agrégats n°2 et 3 sont en orientation $\langle 100 \rangle$, autrement dit, les deux plans que l'on distingue sont de type $\{200\}$ et font entre eux un angle de 90° . D'autre part, la distance entre ces plans est la même que celle entre les plans de type $\{200\}$ de l'oxyde de cobalt identifié sur l'agrégat n°1 ($d_{200} = 2.16 \pm 0.03 \text{ \AA}$). Il s'agit donc aussi d'un agrégat de cobalt oxydé à cœur, et dont l'oxyde est de structure cfc.

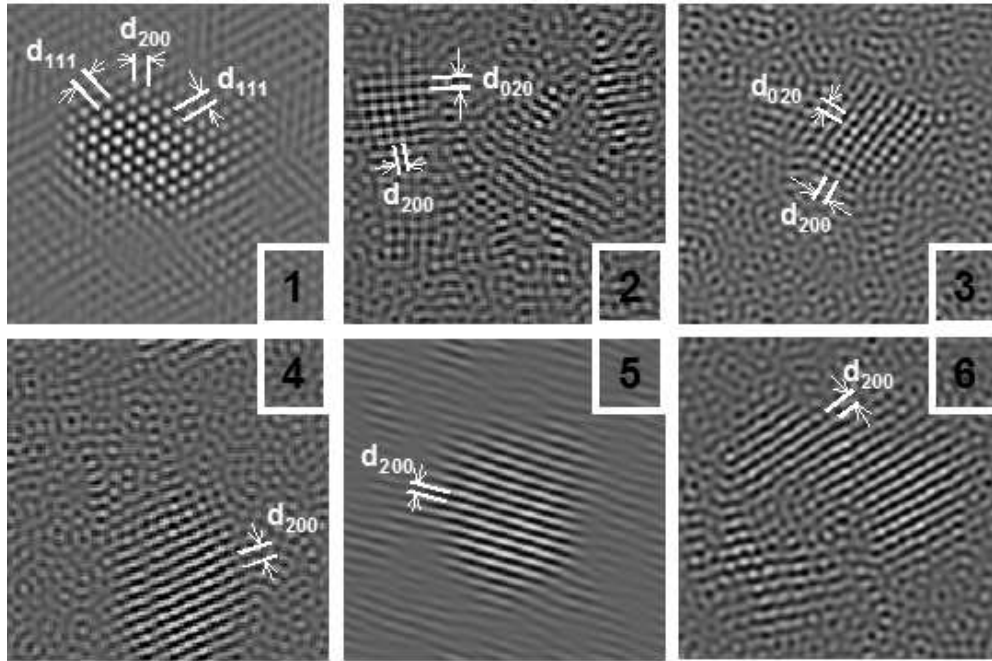


FIG. 2.30 – Images MEHR filtrées d’agrégats isolés de 2.2 nm de diamètre. Les numéros correspondent à ceux de la figure 2.28. Sur les figures nous avons représenté les distances inter-réticulaires entre les plans de type $\{111\}$ et $\{200\}$.

Enfin, on distingue le plus souvent des agrégats dont l’orientation ne fait apparaître qu’un seul type de plan. C’est le cas des agrégats numérotés de 4 à 6. Si l’on compare la distance inter-réticulaire pour chacun des trois agrégats ($d_{200} = 2.13 \pm 0.03 \text{ \AA}$) avec celle de l’oxyde identifié sur l’agrégat n°1, on constate qu’il s’agit encore de plans de type $\{200\}$ de l’oxyde de cobalt CoO de structure cfc. L’aspect allongé de l’agrégat n°6 nous conduit à penser qu’il s’agit probablement de deux agrégats proches qui ont coalescé en s’oxydant pour former un oxyde unique et cohérent.

Ces résultats sont représentatifs de toutes les observations que nous avons faites sur les agrégats de cobalt non recouverts de 2.2 nm de diamètre. Contrairement aux agrégats plus gros, ils sont tous oxydés à cœur pour former des agrégats d’oxyde de cobalt CoO de structure cfc. Les observations sont cohérentes avec les propriétés magnétiques d’agrégats de 2.2 nm oxydés à l’air que nous présenterons au chapitre suivant. Nous verrons que l’aimantation d’une assemblée d’agrégats de 2.2 nm est considérablement réduite lorsque ces derniers sont oxydés à l’air.

2.3 Étude par diffraction de rayons X

Une meilleure compréhension du phénomène de couplage d’échange introduit au chapitre précédent sera facilitée par une bonne connaissance des structures dans lesquelles il se met en place.

La microscopie électronique en transmission à haute résolution nous a permis d’accéder qualitativement à la structure d’agrégats de cobalt oxydés ou non, ainsi qu’à la coquille d’oxyde qui les entoure. Pour les plus gros d’entre eux, une structure icosaédrique a été observée, ce qui implique nécessairement une déformation intrinsèque des agrégats de cobalt. La microscopie ne nous per-

mettant pas de quantifier cette déformation, nous avons été amenés à utiliser d'autres outils comme la diffraction par les rayons X.

Dans un premier temps nous présenterons deux modèles qui permettent de décrire les déformations d'un icosaèdre. Puis nous confronterons ces modèles aux mesures de diffraction par les rayons X effectuées sur des agrégats de cobalt.

2.3.1 Déformation intrinsèque de l'icosaèdre

Comme on l'a vu plus haut (section 2.1.1), deux modèles permettent de décrire l'icosaèdre : le modèle de Ino, basé sur un calcul d'énergie élastique dans l'approche des milieux continus et un second modèle utilisant des potentiels atomiques semi-empiriques du cobalt (approche atomistique) [69]. Pour distinguer ces deux modèles dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons le modèle de Ino, *modèle élastique*, et le second, *modèle atomistique*.

Ces modèles permettent de déterminer les positions atomiques dans la structure icosaédrique, donc d'en connaître la déformation. La différence entre eux est que dans le cas du modèle de Ino la déformation élastique est répartie de façon homogène dans toute la structure alors que ce n'est pas le cas avec le modèle atomistique. Ces calculs sont valables si le défaut de fermeture de l'icosaèdre n'est pas trop important. Pour de gros agrégats (typiquement de plusieurs dizaines de nanomètres), la relaxation de l'énergie totale de l'icosaèdre se fera plutôt par l'introduction de dislocations. Nous n'avons pas considéré ce cas ici.

Afin de comparer les résultats donnés par ces deux modèles, nous avons calculé les positions atomiques dans tous les icosaèdres de 1 à 11 couches (0.7 – 5 nm). En illustration, nous présentons la déformation d'un icosaèdre de 10 couches (4.4 nm), plus particulièrement la variation de la distance entre atomes successifs le long d'un axe de symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre (Fig. 2.31), de l'atome central (couche 0) vers l'extérieur de la structure (couche 10) ainsi que la variation de la distance entre les paires de premiers voisins pour tous les atomes d'une face triangulaire (Fig. 2.32) dans les différentes couches de l'icosaèdre. Sur ces deux graphiques, nous avons reporté les distances entre premiers voisins obtenues avec les modèles élastique et atomistique ainsi que la valeur du cobalt massif (2.501 Å).

Considérons dans un premier temps la distance entre les atomes le long d'un axe de symétrie d'ordre 5 reportée sur la figure 2.31. Le calcul élastique révèle une compression, par définition homogène, des distances (2.46 Å) à travers la structure par rapport au cobalt massif. En revanche, le calcul atomistique fait apparaître une déformation non homogène, avec une compression des couches successives de l'icosaèdre qui diminue quand on s'éloigne du centre de la structure. Les douze premiers voisins de l'atome central sont à une distance de 8% inférieure (2.30 Å) par rapport à la distance aux premiers voisins du cobalt massif. Cette distance entre couches augmente régulièrement lorsque l'on s'approche de l'extérieur de la structure, jusqu'à 2.43 Å, excepté pour la dernière couche qui est plus proche de l'avant dernière (2.41 Å). On peut remarquer enfin que pour toutes les couches de l'icosaèdre, la distance entre les atomes successifs le long d'un axe de symétrie quinaire est inférieure à celle du cobalt massif et à celle obtenue par le modèle élastique.

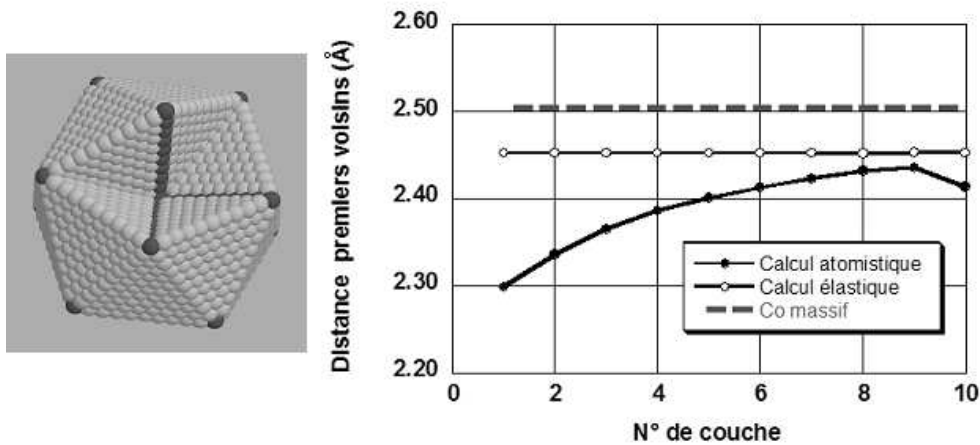


FIG. 2.31 – Déformation de l'icosaèdre le long d'un axe de symétrie d'ordre 5. La couche 0 représente l'atome central et la 10 représente la couche externe de l'icosaèdre.

En ce qui concerne la déformation dans une face triangulaire de l'icosaèdre, là encore le calcul élastique donne une dilatation, par définition homogène, des atomes de la face (distances entre premiers voisins de 2.58 Å), et cela pour toutes les couches de l'icosaèdre. Les résultats du calcul atomistique sont plus complexes. On constate que la distance entre atomes premiers voisins dans une face varie selon la couche considérée. Au centre de la structure, les faces sont compressées puis plus on s'approche de l'extérieur de la structure, plus les distances entre atomes sont dilatées. Par ailleurs on constate aussi que pour une couche donnée, les distances entre premiers voisins à l'intérieur de la face ne sont pas toutes identiques (c'est ce que représentent les colonnes de points sur la figure 2.32). Les atomes près des sommets ont tendance à s'en rapprocher (pour la dernière couche, 2.44 Å), alors que ceux situés au centre de la face subissent l'effet inverse (2.57 Å).

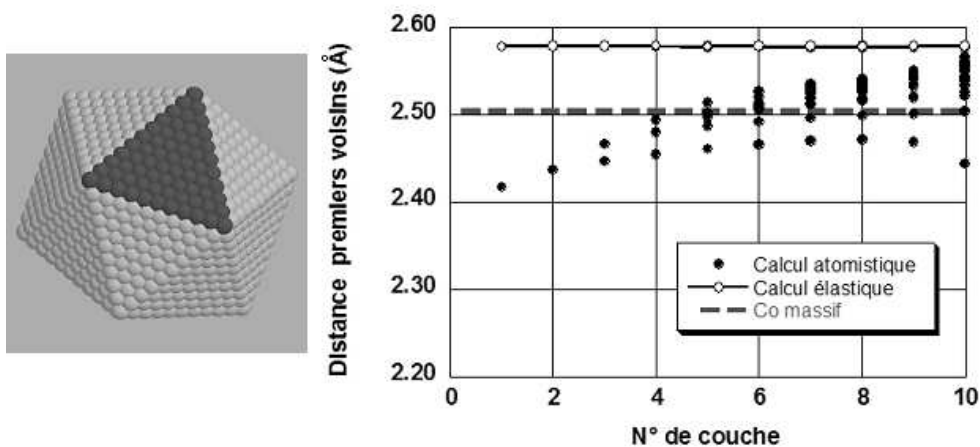


FIG. 2.32 – Déformation dans une face triangulaire pour un icosaèdre de 10 couches (4.4 nm). La couche 0 représente l'atome central et la 10 représente la couche externe de l'icosaèdre.

Ces résultats montrent que la déformation de l'icosaèdre est complexe. Pour les couches successives, les distances sont globalement compressées (de 2 à 8%, selon le modèle). Dans les faces triangulaires, les distances sont dilatées de 3% avec le modèle de Ino mais peuvent être compressées ou dilatées (jusqu'à 4%) avec le modèle atomistique.

2.3.2 Théorie de la diffraction appliquée à l'icosaèdre

L'absence de symétrie de translation dans la structure icosaédrique empêche de traiter l'icosaèdre comme un cristal périodique au sens cristallographique. Le formalisme classique de diffraction de rayons X (applicable aux cristaux périodiques) ne peut donc pas être appliqué. Nous avons utilisé un formalisme adapté aux matériaux amorphes pour lesquels il n'y a pas d'ordre à longue portée, tout comme dans l'icosaèdre.

Dans ce formalisme, l'intensité diffractée est liée à une fonction de distribution des distances entre paires d'atomes de la structure considérée. Nous présenterons ici quelques relations importantes permettant de déterminer la structure de matériaux amorphes à partir de l'intensité diffusée. Ce formalisme est détaillé par ailleurs dans les références [81, 82].

La section efficace de diffusion différentielle (ou intensité diffusée par unité d'angle solide $d\Omega$) s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j |f(\vec{q})|^2 \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \right] \quad (2.4)$$

où $|f(\vec{q})|$ représente le module du facteur de diffusion atomique complexe, \vec{R}_i et \vec{R}_j les positions des atomes i et j , et \vec{q} le vecteur de diffusion défini à la figure et dont la norme vaut $4\pi \sin(\theta)/\lambda$ (où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé). La figure 2.33 indique les conventions adoptées pour la suite de la discussion.

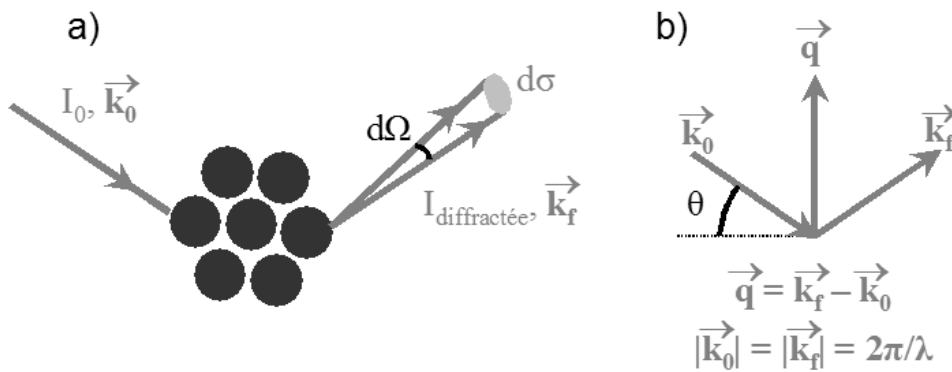


FIG. 2.33 – a) Représentation schématique d'une onde incidente diffractée dans l'angle solide $d\Omega$; b) Représentation du vecteur de diffusion \vec{q} . La norme de ce vecteur est définie par $4\pi \sin \theta / \lambda$. \vec{k}_0 et \vec{k}_f sont respectivement les vecteurs d'onde incidente et diffractée.

Si on pose $\vec{R} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ représentant tous les vecteurs joignant les paires d'atomes de la structure, l'expression 2.4 peut s'écrire d'une autre manière :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} |f(\vec{q})|^2 \sum_{\vec{R}} P(\vec{R}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) \quad (2.5)$$

où $P(\vec{R})$ est une fonction d'auto-corrélation de la structure (aussi appelée fonction de Patterson). La fonction $\frac{1}{N}P(\vec{R})$ correspond à la probabilité de présence d'une distance inter-atomique dans la structure et tend vers la densité atomique du matériau lorsque \vec{R} tend vers l'infini.

On peut alors définir la fonction de distribution de paires réduite $g(\vec{R})$ (ramenée à la densité atomique ρ_0 du matériau considéré) par :

$$\frac{1}{N}P(\vec{R}) = \delta(\vec{R}) + \rho_0 + \rho_0 [g(\vec{R}) - 1] \quad (2.6)$$

où $\delta(\vec{R})$ est la fonction de Dirac.

L'expression 2.5 devient alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{q})|^2 S(\vec{q}) \quad (2.7)$$

où $S(\vec{q})$, appelé fonction d'interférence³ est défini par

$$S(\vec{q}) = \int (\delta(\vec{R}) + \rho_0 + \rho_0 [g(\vec{R}) - 1]) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R} \quad (2.8)$$

et est caractéristique de l'arrangement des atomes et de leur position. En développant l'expression de $S(\vec{q})$, on obtient :

$$S(\vec{q}) = \underbrace{\int \delta(\vec{R}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R}}_{=1} + \underbrace{\int \rho_0 \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R}}_{=2\pi\rho_0\delta(\vec{q})} + \rho_0 \int [g(\vec{R}) - 1] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R}$$

soit en omettant la distribution de Dirac à l'origine (terme en $\delta(\vec{q})$)

$$(S(\vec{q}) - 1) = \rho_0 \int [g(\vec{R}) - 1] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R} \quad (2.9)$$

L'intégrale s'étend sur tout le volume de la structure. Or dans un matériau amorphe, toutes les directions sont équivalentes. Il n'y a donc aucune raison de privilégier un angle particulier entre \vec{R} et \vec{q} . Il s'en suit :

$$\begin{aligned} g(\vec{R}) &= g(R) \\ S(\vec{q}) &= S(q) \end{aligned}$$

De plus, le terme $\left\{ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R} \right\}$ de l'expression 2.9 peut être intégré sur les coordonnées sphériques, ce qui donne

$$\begin{aligned} (S(q) - 1) &= \rho_0 \int_0^\infty [g(R) - 1] R^2 dR \int_0^\pi \exp(iqR \cos \theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= 4\pi\rho_0 \int_0^\infty [g(R) - 1] \frac{\sin(qR)}{qR} R^2 dR \end{aligned}$$

³Elle correspond au carré du facteur de structure conventionnellement appelé $F(\vec{q})$ en cristallographie.

que l'on peut réécrire :

$$q[S(q) - 1] = \int_0^{\infty} 4\pi R \rho_0 [g(R) - 1] \sin(qR) dR \quad (2.10)$$

et réciproquement (par transformée inverse) :

$$4\pi R \rho_0 [g(R) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} q [S(q) - 1] \sin(qR) dR \quad (2.11)$$

La fonction de distribution radiale réduite $g(r)$ est liée à la probabilité de trouver un ou plusieurs atomes dans la sphère de coordination définie par l'intervalle $[r, r + dr]$ schématisée à la figure 2.34. Le graphique de cette figure illustre la forme de $g(r)$ pour un matériau amorphe. À chaque oscillation de $g(R)$ correspond une distance caractéristique du matériau (premiers voisins, etc.). De plus, sa limite tend vers 1 lorsque $g(|r| \rightarrow \infty)$ (car $P(R)$ tend vers la densité atomique ρ_0).

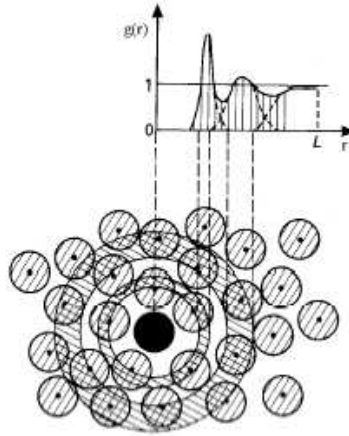


FIG. 2.34 – Fonction de distribution de paire réduite d'un matériau amorphe.

Connaissant $g(r)$, on en déduit la fonction d'interférence $S(q)$ (avec l'expression 2.10) puis l'intensité diffractée (ce que l'on mesure expérimentalement), donnée par :

$$I(q) = I_0 L P A N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega = I_0 L P A N \Delta\Omega |f(q)|^2 S(q) \quad (2.12)$$

où L , P , et A sont respectivement les facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption (on peut trouver les expressions de ces facteurs à la référence [83]), I_0 l'intensité du faisceau incident, N le nombre d'atomes diffusants, $\Delta\Omega$ l'angle solide du détecteur et $|f(q)|$ le module du facteur de diffusion atomique complexe du matériau, que l'on peut trouver dans les tables de cristallographie.

Pour rendre compte des effets de la température sur l'intensité diffractée, on introduit dans l'expression 2.10 un facteur d'atténuation appelé *facteur de Debye-Waller*, dont l'expression est $\exp(-2q^2 \langle u^2 \rangle)$ et qui correspond à une amplitude de vibration des atomes $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ ayant une distribution de type gaussienne. Ce facteur conduit à une diminution de l'intensité des pics de diffraction aux grands angles. Pour les métaux, l'amplitude de vibration est de l'ordre de 0.1 Å à la température ambiante.

Par ailleurs, indépendamment de la structure de l'objet mesuré en diffraction de rayons X, on observe un élargissement des pics de diffraction dû à un effet de taille finie. La formule de Scherrer permet de relier le diamètre D des cristallites qui diffractent à la largeur angulaire du pic de diffraction $\Delta(2\theta)$ par la relation :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta},$$

où K est un facteur de forme qui dépend de la forme des cristallites qui diffractent (K compris entre 0.9 et 1.05), λ la longueur d'onde, θ la position angulaire du pic de diffraction et $\Delta(2\theta)$ la largeur angulaire corrigée du pic de diffraction considéré. Ce dernier paramètre dépend directement de la largeur mesurée sur le spectre de diffraction $\Delta(2\theta)_{obs}$ et de la résolution instrumentale $\Delta(2\theta)_{instrum}$ par la relation suivante : $\Delta(2\theta) = \Delta(2\theta)_{obs} - \Delta(2\theta)_{instrum}$

Nous avons appliqué ce formalisme pour calculer l'intensité diffractée par différentes structures : l'icosaèdre, le décaèdre, l'octaèdre tronqué et la structure hexagonale compacte. En pratique, on procède de la manière suivante :

- connaissant la position des atomes dans la structure, on peut calculer la fonction de distribution de paire réduite $g(\vec{r})$, qui n'est autre qu'une fonction d'auto-corrélation de la structure de l'agrégat.
- puis on utilise l'expression 2.10 pour obtenir la fonction d'interférence $S(q)$ que l'on compare aux spectres expérimentaux corrigés.

Ces calculs ont été réalisés à l'aide de programmes déjà existants du laboratoire de simulation atomistique du CEA-Grenoble. Nous en discuterons plus précisément dans la section suivante.

2.3.3 Technique de diffraction utilisée et simulations des spectres

Les agrégats que nous déposons se répartissent aléatoirement sur la surface d'un substrat SiO_2 et ne sont pas mobiles sur cette surface (cf. partie 2.2.1). Donc leur orientation relative sur le substrat est a priori aléatoire. Par conséquent, l'observation d'agrégats en diffraction de rayons X revient à réaliser un diagramme de poudre.

La difficulté de la mesure tient à la quantité de matière à observer et à la petite taille des domaines diffractant. En diffraction classique (tube à rayons X), nous ne sommes pas parvenus à mesurer le spectre de diffraction d'agrégats de cobalt, la quantité de matière étant trop faible. En revanche, le rayonnement synchrotron permet de mesurer de faibles quantités d'agrégats avec un bon rapport signal/bruit.

Diffraction de rayons X en incidence rasante

Les mesures de diffraction de cette étude ont été réalisées sur la ligne ID01 de l'ESRF. Afin de s'affranchir au maximum du signal du substrat de silicium monocristallin, nous avons travaillé en incidence rasante. La figure 2.35 illustre la géométrie dans laquelle nous avons réalisé les mesures de diffraction. Dans ces conditions, seule la couche d'agrégats et une petite partie de substrat sont sondés (angle d'incidence compris entre 0.1° et 0.3°). D'autre part, pour accéder aux déformations de l'icosaèdre, nous avons travaillé à une longueur d'onde λ de 0.731 \AA , correspondant à une

énergie de 17 keV qui permet de sonder les échantillons jusqu'à des valeurs de vecteur de diffusion q d'environ 10 \AA^{-1} .

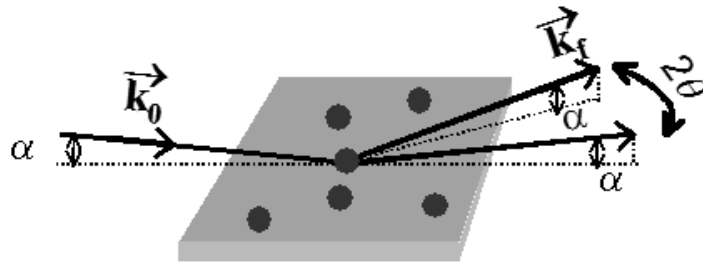


FIG. 2.35 – Configuration géométrique des mesures de diffraction effectuée sur la ligne ID01 de l'ESRF. L'angle incident α reste fixe pendant les mesures. Le détecteur est balayé pour différentes valeurs d'angle 2θ dans le plan indiqué sur la figure.

Échantillons étudiés et types de mesures

L'objectif de cette étude sur des agrégats de cobalt est double. Le premier est de confirmer la structure icosaédrique mise en évidence en MEHR, et de quantifier les déformations des agrégats icosaédriques, afin d'obtenir un modèle le plus réaliste possible, qui nous sera utile dans la compréhension des propriétés magnétiques. Pour cela nous avons réalisé une série d'échantillons avec différentes tailles d'agrégats (types 1 et 2 de la figure 2.36).

Le second objectif est de déterminer la structure de la coquille qui se forme lorsque l'on oxyde les agrégats de cobalt. Pour cela, nous avons réalisé une deuxième série d'échantillons d'agrégats de même taille ayant une coquille d'oxyde d'épaisseur différente (différents temps d'exposition à l'oxygène). C'est le cas des échantillons de type 3 et 4 de la figure 2.36.

Tous les échantillons, excepté le n°4, sont recouverts d'une couche d'alumine de 10 à 30 nm pour les protéger d'une oxydation non contrôlée à leur sortie du bâti de fabrication. Pour l'échantillon n°2, la distribution de taille des agrégats est celle de la figure 1.12a, dont le pic maximum se trouve à 1.2 nm. Pour les trois autres échantillons, les distributions de taille sont de forme similaire à celle de la figure 1.12c, avec le maximum de la distribution à 5 nm. Compte tenu de la largeur de cette distribution, nous admettons que les agrégats de 5 nm étudiés en diffraction de rayons X sont comparables à ceux de 4.6 ou 6 nm étudiés en microscopie (cf. discussion, fin de la section 1.2.3). Enfin, en plus de ces quatre échantillons, nous avons mesuré, dans les mêmes conditions de diffraction, un substrat de silicium monocristallin vierge à titre de référence.

Comme nous l'avons dit plus haut, les mesures de diffraction aux grands angles ont été réalisées en incidence rasante (Fig. 2.35). Dans toutes les mesures, l'angle d'incidence α est choisi très proche de l'angle critique de la couche d'alumine ($\alpha_C \sim 0.14^\circ$ à 17 keV). Comme l'angle critique du substrat Si est plus faible ($\alpha_C \sim 0.10^\circ$ à 17 keV), il subsiste toujours une petite contribution du substrat dont nous avons dû nous affranchir en réalisant systématiquement trois diffractogrammes pour des orientations différentes du substrat de silicium.

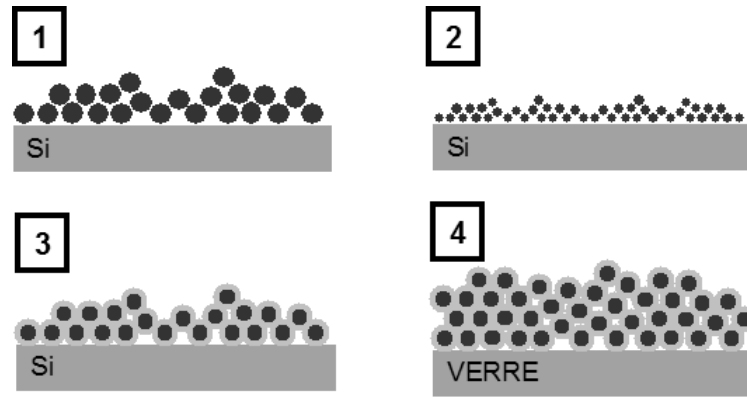


FIG. 2.36 – Différents types d'échantillons mesurés en diffraction de rayons X : 1) deux monocouches d'agrégats de 5 nm de diamètre ; 2) deux monocouches d'agrégats de 1.2 nm ; 3) une demi monocouche d'agrégats de 5 nm de diamètre, oxydés *in situ* (2000 L) ; 4) huit monocouches d'agrégats de 5 nm de diamètre, oxydés à l'air. Tous les échantillons sont protégés d'une oxydation non contrôlée par une couche d'alumine, excepté l'échantillon 4 pour lequel les agrégats ne sont pas recouverts.

Les courbes de la figure 2.37a représentent trois diagrammes de diffraction du substrat de silicium dans trois orientations différentes : nous avons choisi les directions [220], [400] et une direction intermédiaire entre [620] et [400]. Dans les deux premières directions, le diagramme du silicium présente des pics à chaque fois que la condition de Bragg est remplie ; en dehors de ces pics le signal est minimum. La troisième direction a été choisie de sorte que le signal du silicium est minimum dans la zone de q comprise entre 8 et 12 \AA^{-1} , zone dans laquelle on a une intensité élevée pour les directions [220] et [400]. En prenant l'intensité minimale des trois courbes, pour chaque point du diagramme de diffraction, on obtient une contribution résiduelle du silicium que l'on a représenté à la figure 2.37b. Nous avons procédé de la même manière pour les échantillons 1 à 3, en choisissant les mêmes orientations du silicium et en reconstituant le diagramme de diffraction d'un échantillon, à partir des trois diagrammes mesurés. Nous les appellerons par la suite *diagrammes de diffraction reconstitués*.

En ce qui concerne l'échantillon n°4 (agrégats oxydés déposés sur une lame de verre), nous avons procédé différemment. Nous avons mesuré quatre diagrammes de diffraction pour quatre angles d'incidence α différents qui sont représentés à la figure 2.38. On peut voir une série de pics plus ou moins intenses, présents sur les quatre courbes, puis une bosse autour de $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ qui n'est présente que pour $\alpha = 0.16$ et 0.20° . Les pics correspondent aux agrégats de cobalt oxydés que nous indexerons plus loin dans ce chapitre. En ce qui concerne la bosse, il s'agit du signal du verre amorphe sur lequel sont déposés les agrégats. On constate que plus α est grand, plus elle apparaît, car les rayons X pénètrent de plus en plus dans la lame de verre. En dessous de 0.16° , seule la couche de cobalt oxydée est sondée. Nous retiendrons donc le diagramme de diffraction avec $\alpha = 0.13^\circ$ pour l'interprétation des résultats que nous ferons dans la partie 2.3.5.

Avant d'indexer les diagrammes de diffraction, il faut corriger les courbes de plusieurs facteurs expérimentaux. Les différentes étapes de correction discutées ici sont faites à partir des diagrammes de diffraction reconstitués, pour les échantillons 1 à 3, et à partir du spectre obtenu avec

$\alpha = 0.13^\circ$ pour l'échantillon 4.

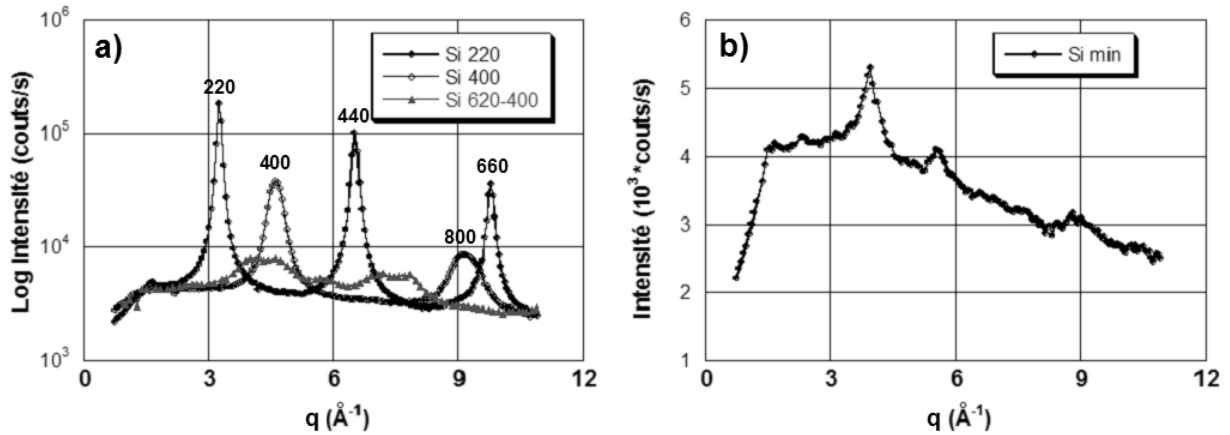


FIG. 2.37 – a) Diagrammes de diffraction dans les directions [220], [400] et intermédiaire entre [620] et [400] du substrat de silicium. b) Contribution résiduelle du silicium. Chaque point représente la valeur minimale des trois courbes en a).

Nous avons procédé de la manière suivante :

- dans un premier temps, on soustrait le spectre de silicium reconstitué (figure 2.37b) préalablement multiplié par un facteur lié à l'absorption des rayons X, qui est proportionnel à $[1 - \exp(-4\pi C \lambda q)]$. C est une constante qui dépend de l'épaisseur des couches sondées du dépôt et que l'on ajuste pour chaque échantillon. Pour l'échantillon 4, seul le facteur lié à l'absorption est ajusté puis soustrait puisque l'on ne pénètre pas dans la lame de verre pour le spectre retenu ($\alpha = 0.13^\circ$).
- dans un deuxième temps, on multiplie les spectres par les facteurs de Lorentz et de polarisation qui sont des facteurs qui dépendent de l'expérience et de la géométrie utilisée [83]. Ils permettent de tenir compte de la polarisation du faisceau incident, de la géométrie et du temps pendant lequel les familles de plans sont en condition de diffraction.

Une fois ces corrections faites, il est possible d'indexer les différents diagrammes de diffraction à l'aide de simulations numériques réalisées pour des agrégats de cobalt de structures différentes.

Détail des simulations

Le formalisme des matériaux amorphes décrit dans la partie 2.3.2 peut s'appliquer aux agrégats déposés, pourvu que leurs axes cristallographiques soient répartis aléatoirement sur le substrat. Cela a été confirmé par la microscopie à haute résolution pour de très faibles quantités d'agrégats. On peut supposer qu'il en est de même pour des dépôts plus denses.

Pour déterminer l'intensité diffractée par des agrégats de cobalt il suffit de calculer la fonction de corrélation de paire $g(\vec{R})$ et la fonction d'interférence associée $S(q)$. Ce calcul a été réalisé pour un agrégat de cobalt de quatre structures différentes : l'icosaèdre et le décaèdre de Ino (tous deux relaxés avec les modèles élastique et atomistique), l'octaèdre tronqué et la structure hexagonale compacte. Pour ces deux dernières structures, les calculs sont effectués uniquement à partir des structures relaxées par le modèle atomistique.

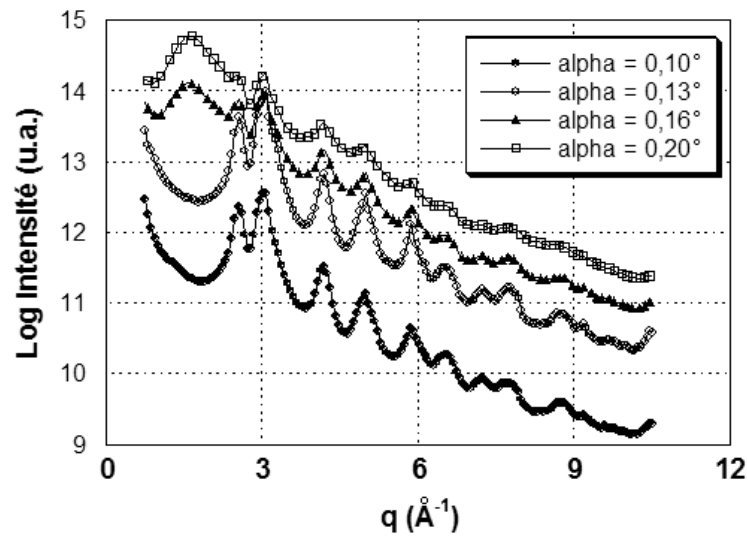


FIG. 2.38 – Diagramme de diffraction d'agrégats oxydés posés sur une lame de verre (type 4) en fonction de l'angle d'incidence α .

Les calculs d'intensités diffractées ont été réalisés pour des agrégats de cobalt à couches complètes jusqu'à environ 12000 atomes (~ 6 nm). Les mesures de diffraction étant faites à la température ambiante, nous avons tenu compte d'un facteur de Debye-Waller avec une amplitude de vibration de 0.1 \AA pour le calcul des spectres simulés.

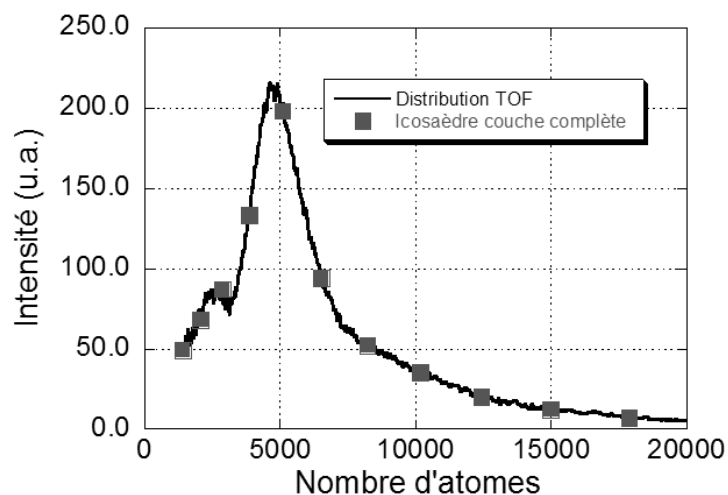


FIG. 2.39 – Exemple de discrétisation de la distribution de taille des agrégats. Chaque point correspond à un agrégat icosaédrique à couche complète.

Enfin, nous avons tenu compte de la distribution de taille des agrégats. Pour chaque type d'échantillon nous avons discrétisé les distributions de taille expérimentales en ne retenant que les tailles d'agrégats à couches complètes. Un exemple de discrétisation est présenté à la figure 2.39. L'intensité diffractée pour chaque taille d'agrégats est pondérée par ces valeurs puis sommée pour obtenir l'intensité totale. Tous les spectres simulés sont ensuite normalisés par rapport au pic le plus intense.

2.3.4 Mesures de diffraction sur des agrégats de cobalt de 5 et 1.2 nm de diamètre

Dans cette partie, notre objectif est de vérifier la structure icosaédrique des agrégats (mise en évidence en MEHR), et de valider les calculs de déformation de la structure icosaédrique. Pour cela, nous avons étudié les diagrammes de diffraction d'agrégats de 5 et 1.2 nm de diamètre et comparer les résultats expérimentaux avec différentes structures possibles d'agrégats.

Dans les deux paragraphes qui vont suivre, les résultats sont présentés sous la forme de cinq graphiques. Le premier, en haut des figures 2.40 et 2.42, correspond au spectre expérimental obtenu après corrections et normalisation par rapport au pic le plus intense. Les quatre autres représentent les diagrammes de diffraction simulés, superposés au même spectre expérimental, pour quatre structures différentes d'agrégats : l'icosaèdre, le décaèdre de Ino, l'octaèdre tronqué et la structure hexagonale compacte.

Agrégats de cobalt de 5 nm de diamètre

La figure 2.40 correspond au diagramme de diffraction obtenu pour des agrégats de 5 nm de diamètre, recouverts d'une couche d'alumine de 30 nm d'épaisseur (échantillon n°1).

Globalement, on constate que le meilleur accord entre les spectres expérimentaux et simulés est obtenu pour des agrégats de structure icosaédrique. La largeur et la forme des pics de diffraction sont bien reproduites par la simulation. Ce n'est pas le cas avec des agrégats de structure décaédrique, cubique ou hexagonale compacte.

On peut noter toutefois la présence de deux pics ($q = 2.54 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 4.31 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) qui ne sont pas reproduits par les simulations et qui correspondent respectivement aux pics de diffraction du premier et du second ordre de l'alumine amorphe qui protège les agrégats de l'oxydation. Bien que la position de ces deux pics soit très proche de celle de pics d'oxyde de cobalt ($q = 2.55 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 4.17 \text{ \AA}^{-1}$), des mesures magnétiques réalisées sur ces échantillons indiquent que les agrégats ne sont pas oxydés. Par ailleurs, l'intensité des deux pics est proportionnelle à l'épaisseur d'alumine que l'on a déposé pour protéger les échantillons (échantillon de type 1 : 30 nm d'alumine ; échantillon de type 2 : 10 nm d'alumine). Ce qui indique bien qu'il s'agit de la contribution de l'alumine.

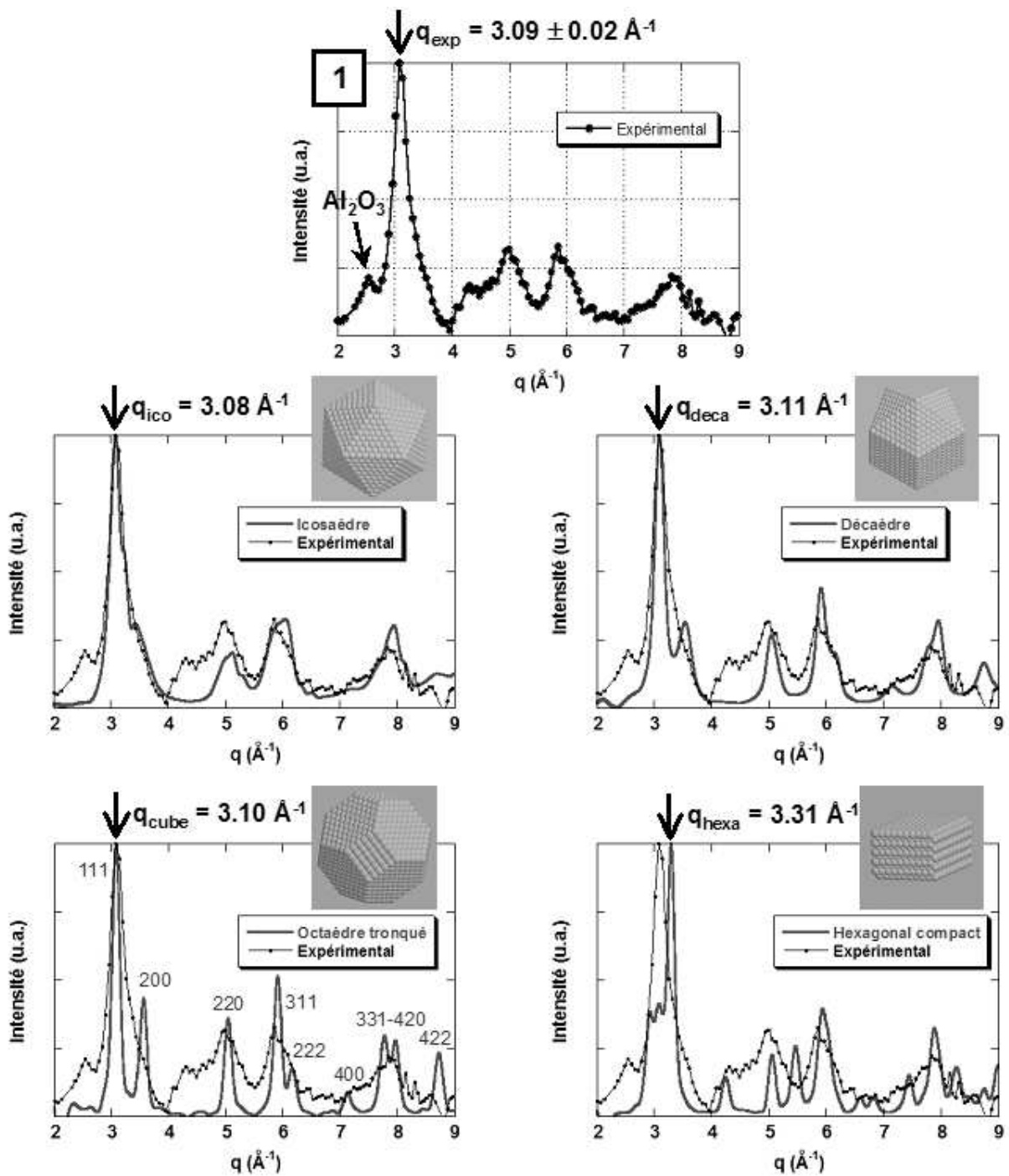


FIG. 2.40 – Diagramme de diffraction d'agrégats de cobalt de 5 nm de diamètre. Le graphique du haut correspond au spectre expérimental obtenu après corrections et normalisé par rapport au pic le plus intense. Les quatre autres graphiques représentent les diagrammes de diffraction simulés (superposés au même spectre expérimental) pour quatre structures différentes d'agrégats : l'icosaèdre, le décaèdre de Ino, l'octaèdre tronqué et la structure hexagonale compacte. Les spectres simulés correspondent à des structures relaxées avec le modèle atomistique.

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

La position du pic principal coïncide entre le spectre expérimental ($q = 3.09 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) et le spectre simulé d'un icosaèdre ($q_{atom.} = 3.08 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$). Cela indique que les agrégats de 5 nm de diamètre, déposés en couche épaisse sont icosaédriques et confirme les observations faites en microscopie électronique à haute résolution sur des dépôts moins denses. Le pic principal correspond à une pseudo-périodicité des plans {111} de l'icosaèdre, c'est-à-dire à la moyenne des distances entre les pseudo-plans {111} de tout l'icosaèdre (radialement et tangentiellement à la structure). Sachant que $q = 2\pi/d$ (d est la distance inter-réticulaire), on obtient pour le pic principal des distances inter-réticulaires expérimentale $d_{111}^{exp} = 2.03 \pm 0.01 \text{ \AA}$, et simulée $d_{111}^{ico} = 2.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Le modèle atomistique de l'icosaèdre décrit dans la partie 2.3.1 et utilisé ici sans ajustements pour reproduire le diagramme expérimental donne donc des résultats remarquables.

La largeur du pic principal expérimental est aussi bien reproduite par le modèle atomistique de l'icosaèdre pourvu qu'on tienne compte de la distribution de taille des agrégats. Pour les autres structures (décaèdre, octaèdre tronqué et hexagonal compact), on voit bien sur la figure 2.40 que, même en tenant compte de la distribution de taille, le pic principal est trop fin.

Pour des valeurs plus grandes du vecteur de diffusion ($q > 4 \text{ \AA}^{-1}$), la position calculée des pics de diffraction est supérieure aux valeurs expérimentales d'environ 1.5%. Le tableau 2.3 indique la position des pics de diffraction du diagramme expérimental et du diagramme simulé (structure icosaédrique).

Numéro du pic	Position q du pic (\AA^{-1})		Écart du modèle atomistique (%)
	expérimental	icosaèdre (modèle atomistique)	
n° 2	4.99	5.10	2.2
n° 3	5.90	5.95	0.8
n° 4	7.79	7.90	1.4

TAB. 2.3 – Position des pics de diffraction du cobalt sur le spectre expérimental d'agrégats de 5 nm de diamètre et sur le spectre simulé d'agrégats de structure icosaédrique (modèle atomistique). Dans une troisième colonne nous avons calculé l'écart entre les pics expérimentaux et simulés.

Les grandes valeurs de q (donc les petites distances inter-réticulaires) sont mal reproduites par le modèle. Elles correspondent aux petites distances inter-réticulaires, donc à des plans peu denses. Les atomes diffractants sont éloignés les uns des autres dans ces plans, il est donc normal que l'accord soit moins bon, d'autant plus qu'on a négligé la contribution des agrégats à couches incomplètes dans la discrétisation de la distribution.

Enfin, en ce qui concerne l'intensité des pics de diffraction, elle est plutôt bien reproduite, excepté pour le pic à $q = 4.99 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Cela vient du fait qu'il est convolué à un pic très large ($q = 4.31 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) correspondant au second ordre du pic de diffraction de l'alumine amorphe.

Par la comparaison des spectres expérimentaux et des spectres calculés avec le modèle atomistique, on vient de confirmer que nos agrégats sont icosaédriques. L'accord est remarquable pour le pic principal, moins bon pour les valeurs de q plus grandes (en moyenne 1.5%). Comparons maintenant le modèle élastique et le modèle atomistique.

Sur la figure 2.41 nous avons comparé le diagramme de diffraction expérimental à ceux obtenus avec les deux modèles, élastique et atomistique, de l'icosaèdre.

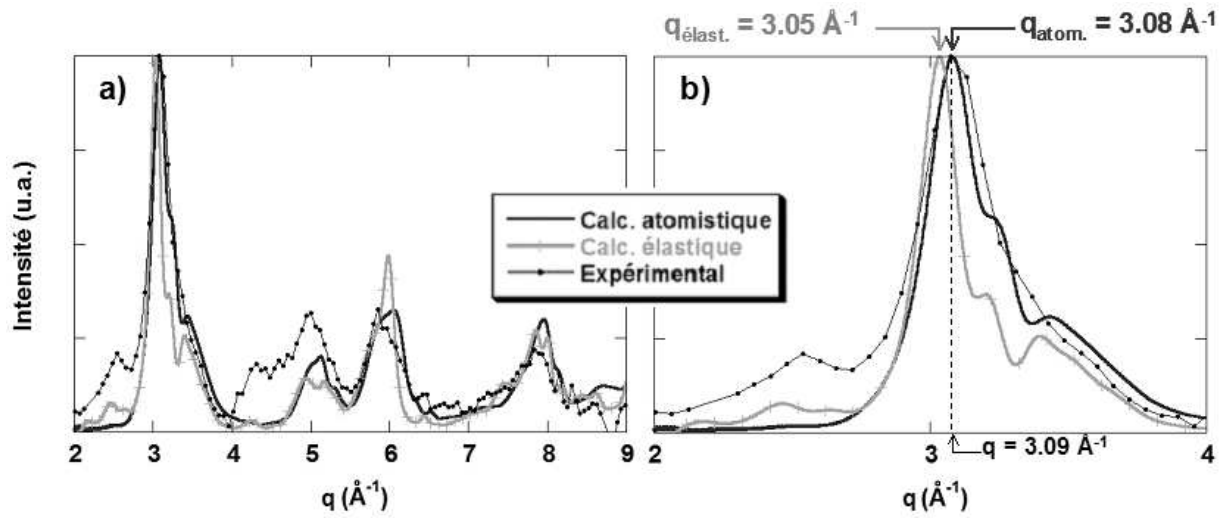


FIG. 2.41 – Comparaison des modèles élastique et atomistique de l'icosaèdre avec l'expérience (graphique a). Les spectres simulés tiennent compte de la distribution de taille des agrégats. Un zoom sur le premier pic de diffraction du spectre expérimental ($q = 3.09 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) et des spectres simulés ($q_{\text{élast.}} = 3.05 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_{\text{atom.}} = 3.08 \text{ \AA}^{-1}$) est représenté en b).

On constate que la position et la largeur du pic principal sont mal reproduits par le modèle élastique de l'icosaèdre (Fig. 2.41b). La distance entre les pseudo-plans $\{111\}$ de l'icosaèdre (en moyenne $2.06 \pm 0.03 \text{ \AA}$ avec le modèle élastique) est mal décrite. L'accord sur la position des pics est meilleur pour les plus grandes valeurs de q (en moyenne 0.9%). Le tableau 2.4 indique la position des pics de diffraction du cobalt sur les spectres simulés d'agrégats de structure icosaédrique (modèle élastique et atomistique) et le spectre expérimental ainsi que les écarts de position avec ces deux modèles. L'allure générale de tous les pics donnés par le modèle élastique ne reproduit pas bien le spectre expérimental : pics trop fins ou trop structurés.

Numéro du pic	Position q du pic (\AA^{-1})			Écart du mod. élastique (%)	Écart du mod. atomistique (%)
	expérimental	mod. élastique	mod. atomistique		
n° 1	3.09	3.05	3.08	-1.3	-0.3
n° 2	4.99	5.05	5.10	1.2	2.2
n° 3	5.90	5.90	5.95	0	0.8
n° 4	7.79	7.90	7.90	1.4	1.4

TAB. 2.4 – Position des pics de diffraction du cobalt sur le spectre expérimental d'agrégats de 5 nm de diamètre et sur les spectres simulés d'agrégats de structure icosaédrique (modèles élastique et atomistique).

Ces résultats indiquent que le meilleur ajustement global du spectre de diffraction d'agrégat de cobalt de 5 nm de diamètre est obtenu en considérant une structure icosaédrique relaxée avec

le modèle atomistique. La distance moyenne entre les pseudo-plans $\{111\}$, bien reproduite par ce modèle, est donc de 2.03 ± 0.01 Å. Si l'on regarde plus précisément la déformation calculée avec le modèle atomistique (cf. partie 2.3.1), cela indique que la distance moyenne entre les pseudo-plans $\{111\}$ le long du rayon de l'icosaèdre est de 1.95 Å (obtenue à partir de la distance entre premiers voisins le long d'un axe quinaire, en moyenne 2.39 Å, cf. Fig. 2.31), et de 2.07 Å dans les faces de l'icosaèdre (obtenue à partir de la distance entre premiers voisins dans les faces, en moyenne 2.54 Å, cf. Fig. 2.32).

Agrégats de cobalt de 1.2 nm de diamètre

Nous avons réalisé la même étude sur des agrégats de 1.2 nm de diamètre, recouverts d'une couche d'alumine de 10 nm d'épaisseur (échantillon n°2). La figure 2.42 correspond au diagramme de diffraction obtenu dans ce cas.

Contrairement au cas précédent, aucun des quatre diagrammes de diffraction simulés ne reproduit le diagramme expérimental obtenu pour cet échantillon. On se fonde sur la distribution de taille obtenue au spectromètre à temps de vol pour calculer les spectres de diffraction des différentes structures. Cette distribution de taille est centrée sur 1.2 nm, ce qui conduit à un large pic principal calculé. Or sur le spectre expérimental, le pic principal ($q = 3.07 \pm 0.02$ Å⁻¹) est plus étroit : tout se passe comme si les agrégats étaient plus gros. D'autre part, pour des valeurs du vecteur de diffusion q supérieures à 4 Å⁻¹, on observe une allure globale en assez bon accord avec la structure cubique.

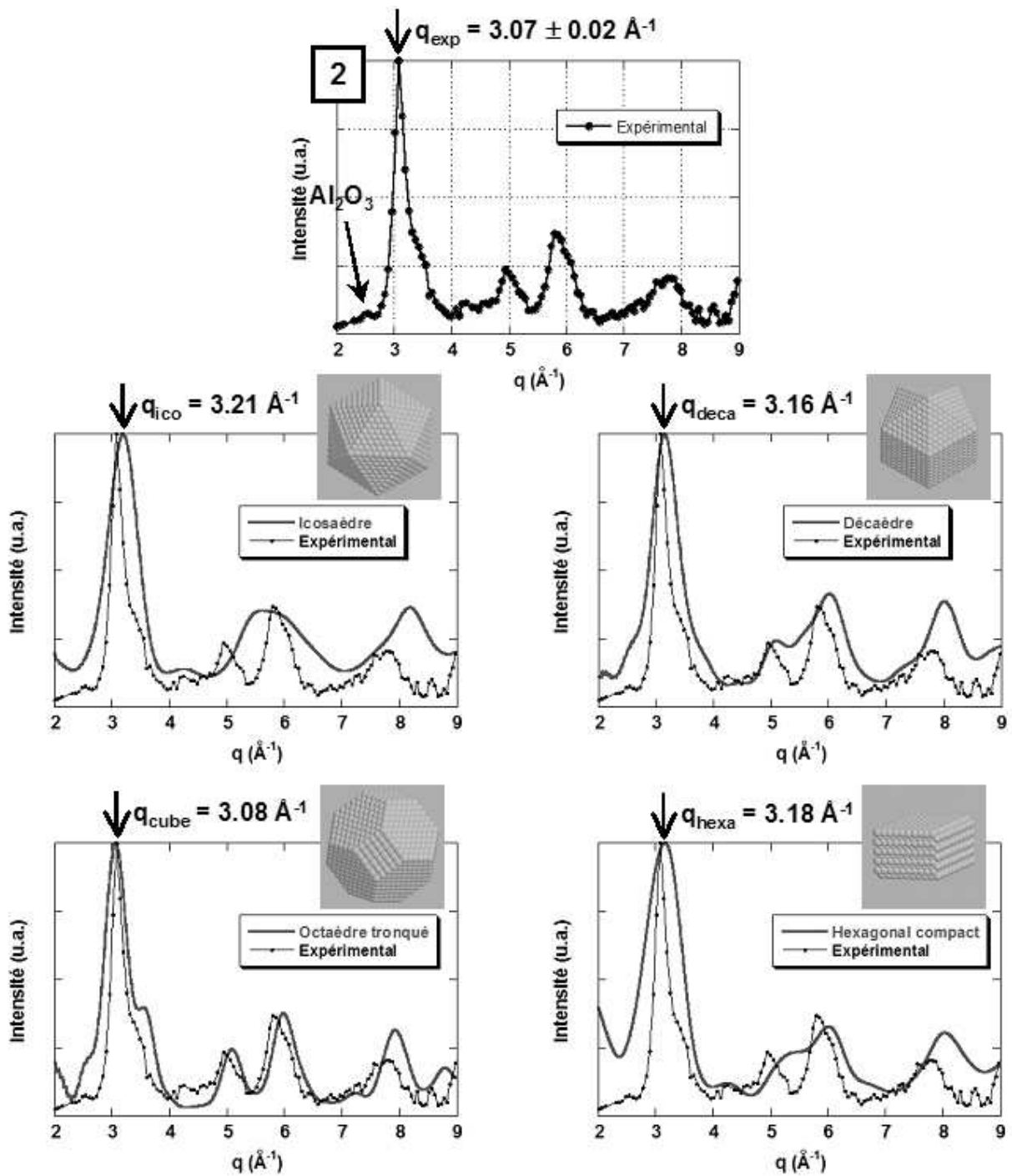


FIG. 2.42 – Diagramme de diffraction d'agrégats de cobalt de 1.2 nm de diamètre. Le graphique du haut correspond au spectre expérimental obtenu après corrections et normalisé par rapport au pic le plus intense. Les quatre autres graphiques représentent les diagrammes de diffraction simulés (superposés au même spectre expérimental) pour quatre structures différentes d'agrégats : l'icosaèdre, le décaèdre de Ino, l'octaèdre tronqué et la structure hexagonale compacte. Les spectres simulés correspondent à des structures relaxées avec le modèle atomistique.

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

Ces deux observations nous ont amené à considérer l'hypothèse d'une coalescence des agrégats. Pour ajuster le spectre de diffraction expérimental, on suppose que les agrégats de 1.2 nm ont coalescé et que leur structure a partiellement évolué vers la structure cubique. Le meilleur ajustement est représenté à la figure 2.43.

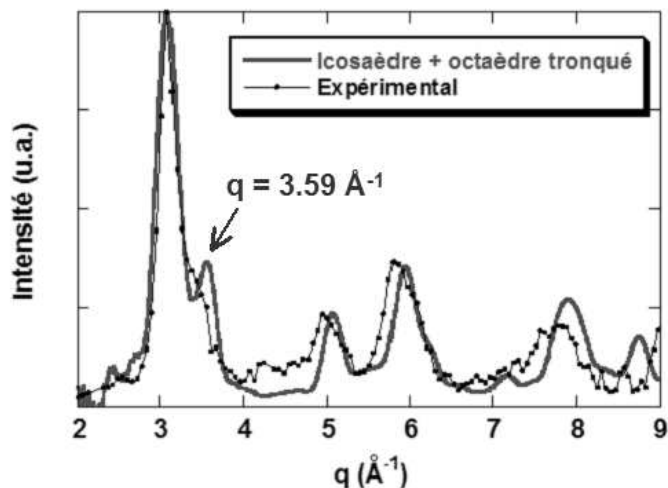


FIG. 2.43 – Meilleur ajustement du spectre de diffraction de l'échantillon n°2. Il est obtenu par la somme de deux spectres, l'un provenant d'agrégats de structure icosaédrique avec la distribution de taille obtenue avant le dépôt, l'autre provenant d'un agrégat de structure cubique (octaèdre tronqué de 2.5 nm). La proportion entre les deux phases est de 40% pour l'icosaèdre et 60% pour l'octaèdre tronqué.

Pour le diagramme de diffraction simulé de la figure 2.43, nous avons considéré la somme de deux contributions correspondant à deux populations d'agrégats de cobalt. La première vient d'agrégats icosaédriques, dont la distribution de taille est la même que la distribution avant dépôt ; la seconde provient d'agrégats de structure cubique (octaèdre tronqué) dont la taille est d'environ 2.5 nm de diamètre. Il se trouve que le meilleur ajustement est obtenu pour des agrégats coalescés de 2.5 nm, soit un diamètre double du diamètre initial.

On constate cette fois un très bon accord entre la largeur et l'intensité des pics des diagrammes expérimentaux et simulés. Cela suggère que ces deux populations coexistent dans l'échantillon. La proportion des deux populations qui donnent le meilleur ajustement est de 40% pour la phase icosaédrique, et de 60% pour la phase cubique. Il ne s'agit là que d'une estimation puisque le spectre simulé, bien qu'il soit très proche du spectre expérimental, n'est pas reproduit parfaitement (en particulier le pic à $q = 3.59 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ présent dans la phase cubique). Pour déterminer plus précisément les distributions de taille et les proportions, il faudrait procéder à des ajustements de spectres en utilisant une méthode plus fine, comme Cervellino *et coll.* l'ont fait pour des agrégats d'or [84].

Conclusions

La mesure de diffraction de rayons X sur des agrégats de cobalt permet de confirmer les observations de MEHR qui révélaient la structure icosaédrique des agrégats de 5 nm, même déposés en couche épaisse (2 monocouches d'agrégats). Le modèle le plus fidèle pour décrire cette structure est l'icosaèdre relaxé avec le modèle atomistique, pour lequel la déformation intrinsèque n'est pas homogène. Il subsiste quelques écarts à ce modèle, qui nécessiteraient plus de simulations en considérant par exemple les tailles intermédiaires des agrégats icosaédriques de la distribution de taille.

Pour les agrégats de 1.2 nm, nous avons observé qu'une partie a coalescé pour former des amas plus gros de structure cubique. Ces petits agrégats icosaédriques ont une structure encore plus stable énergétiquement. On peut donc garder l'hypothèse qu'ils sont icosaédriques en vol. Par contre, une fois déposés, il est généralement admis qu'ils sont plus mobiles que les gros [74]. Ils pourraient donc former des amas et coalescer beaucoup plus rapidement que les gros agrégats. Des mesures complémentaires avec une quantité plus faible d'agrégats seraient nécessaire. Nous avons mesuré des échantillons dont la densité d'agrégats est divisée par 20 (1/10 de monocouche d'agrégats). Mais la contribution du substrat, relativement à la quantité de cobalt, était telle que nous n'avons pas pu observer les pics de diffraction des agrégats. Une autre solution serait de déposer les agrégats sur un substrat amorphe, ou dont les raies de diffraction sont bien distinctes de celles du cobalt.

2.3.5 Structure de la coquille d'oxyde de cobalt

La microscopie nous a permis de mettre en évidence une coquille d'oxyde CoO cristallisée de structure cfc qui croît en relation d'épitaixie et/ou de macle autour des agrégats de cobalt icosaédriques. L'objectif de cette partie est d'obtenir des informations plus précises sur cette coquille d'oxyde. Pour cela, nous avons mesuré le diagramme de diffraction d'agrégats d'environ 5 nm de diamètre exposés à différentes doses d'oxygène (échantillon n° 3 et 4 de la figure 2.36).

Agrégats de cobalt exposés à l'air

Sur la figure 2.44 nous avons représenté le diagramme de diffraction de couches d'agrégats de cobalt de 4.8 nm de diamètre (8 monocouches d'agrégats) déposés sur un substrat de verre et non recouverts (échantillon n°4). Cet échantillon a subi une oxydation prolongée à l'air.

Dans un premier temps, nous avons analysé la structure des agrégats en comparant le spectre expérimental aux spectres simulés (de la même manière que dans la section précédente). Le meilleur ajustement du diagramme de diffraction expérimental est obtenu pour des agrégats de structure icosaédrique. Seul l'ajustement avec un agrégat de structure icosaédrique (relaxé avec le modèle atomistique) est présenté à la figure 2.44. On également reporté sur cette figure la position des pics de l'oxyde CoO de structure cfc du massif.

Sur ce graphique on peut voir que tous les pics du spectre simulé de l'icosaèdre sont sur le spectre expérimental. Cependant ces pics sont également proches de pics attendus pour le CoO.

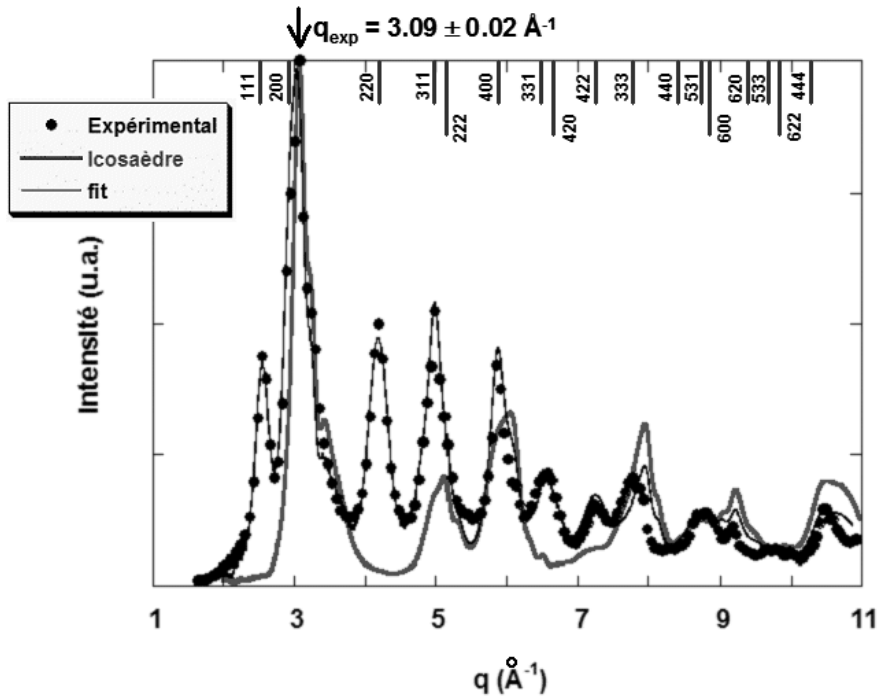


FIG. 2.44 – Diagramme de diffraction d'agrégats de cobalt de 4.8 nm de diamètre, déposés sur un substrat de verre et oxydés à l'air (échantillon n°4). Sur le même graphique nous avons représenté le spectre de diffraction simulé pour des agrégats de structure icosaédrique relaxés avec le modèle atomistique et tenant compte de la distribution de taille expérimentale, ainsi que l'ajustement du spectre expérimental. La position des raies du CoO massif de structure cfc est indiquée en haut du graphique.

Si on compare aux résultats obtenus pour les agrégats non oxydés, on observe le même pic principal à $q = 3.09 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Nous concluons donc à l'existence d'une population d'agrégats icosaédriques. Comme le spectre expérimental est bien reproduit par le calcul à partir de la distribution de taille mesurée au spectromètre à temps de vol, on pourrait conclure que cette population a gardé sa distribution de taille donc a été protégée de l'oxydation.

Par contre, la concordance en intensité aux grandes valeurs de q n'est pas bonne. De plus, un grand nombre de pics ne sont pas reproduits par le modèle de structure icosaédrique. Il faut donc tenir compte d'un second matériau présent dans cet échantillon, par exemple un oxyde de cobalt provenant de l'oxydation des agrégats du haut de la couche.

On peut simuler le spectre des pics d'oxyde par des gaussiennes ayant comme paramètres ajustables la position, l'intensité et la largeur. On constate que toutes les raies de l'oxyde sont présentes aux positions du CoO massif de structure cfc. Un ajustement des positions par la méthode des moindres carrés donne un paramètre de maille de 4.25 \AA , très proche de celui du massif (4.26 \AA). En ce qui concerne l'intensité des pics de CoO, nous n'avons pas remarqué de texture particulière. Les intensités relatives sont celles attendues dans un diagramme de poudres. Enfin, la largeur des pics de diffraction donne, grâce à la formule de Scherrer, une longueur de cohérence d'environ 3 nm.

Dans l'ajustement complet du spectre, représenté à la figure 2.44, la contribution des agrégats de cobalt icosaédriques constitue environ 2/3 de l'intensité. Le reste provient de l'oxyde de cobalt CoO.

On peut se demander comment des agrégats icosaédriques apparemment protégés de l'oxydation peuvent coexister dans une couche avec un oxyde assez cohérent. Il faut revenir sur les caractéristiques du dépôt. La couche d'agrégats est très épaisse (8 monocouches d'agrégats), il est donc probable que les agrégats de la partie de la couche exposée à l'air, soient totalement oxydés formant une couche d'oxyde CoO homogène de structure très proche de celle du massif. La présence de toutes les raies de diffraction de cet oxyde en témoigne. Le reste de la couche, enterré sous l'oxyde, est au contraire très peu oxydé, ce qui explique pourquoi la distribution de taille avec laquelle on ajuste le spectre expérimental est la même que celle mesurée au spectromètre à temps de vol.

De plus, ces résultats confortent les observations faites en MEHR sur de petits agrégats (2.2 nm de diamètre) oxydés à cœur. Les mesures de diffraction par les rayons X confirment que les agrégats de CoO sont de structure cfc très proche de celle du massif. En termes de distance inter-réticulaire, $d_{111} = 2.45 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2.13 \text{ \AA}$, à comparer avec les distances obtenues en MEHR ($d_{111} = 2.50 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2.15 \text{ \AA}$) et avec celles du matériau massif ($d_{111} = 2.46 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2.13 \text{ \AA}$). L'erreur de calibration du microscope utilisé pour observer les agrégats de 2.2 nm (JEOL 4000EX) est donc faible, de l'ordre de 1 à 2%.

Agrégats de cobalt oxydés sous ultraviolet

Nous avons mesuré le diagramme de diffraction d'une couche d'agrégats de cobalt de 5.2 nm de diamètre, oxydés *in situ* de façon contrôlée et protégés d'une couche d'alumine de 10 nm d'épaisseur (échantillon n°3). Le spectre de diffraction expérimental est présenté à la figure 2.45.

Dans cet échantillon les mesures magnétiques nous suggèrent que la moitié de la quantité de cobalt est oxydée. Si l'on compare la forme du pic principal expérimental avec celui des spectres simulés, on peut conclure que les agrégats de cobalt sont toujours icosaédriques. Néanmoins, contrairement au cas précédent, la largeur du pic principal expérimental nous indique qu'il faut tenir compte d'une distribution de taille plus petite que celle mesurée au spectromètre à temps de vol. Le meilleur ajustement est obtenu pour une distribution de taille d'agrégats icosaédriques centrée sur 4.4 nm au lieu de 5.2 nm de diamètre. Cela suggère que la plupart des agrégats sont oxydés et que le cœur de cobalt pur qui diffracte est plus petit à cause de la coquille d'oxyde.

La position expérimentale du pic de diffraction principal du cobalt ($q = 3.11 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) est proche de celle obtenue pour des agrégats non oxydés ($q = 3.09 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$). Comme nous l'avons vu plus haut, ce pic correspond à la distance moyenne entre les pseudo-plans $\{111\}$ de l'icosaèdre. On obtient donc une distance inter-réticulaire $d_{111} = 2.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Comparons cette distance avec celle obtenue en MEHR. Le tableau 2.5 résume les distances inter-réticulaires obtenues en MEHR et en diffraction.

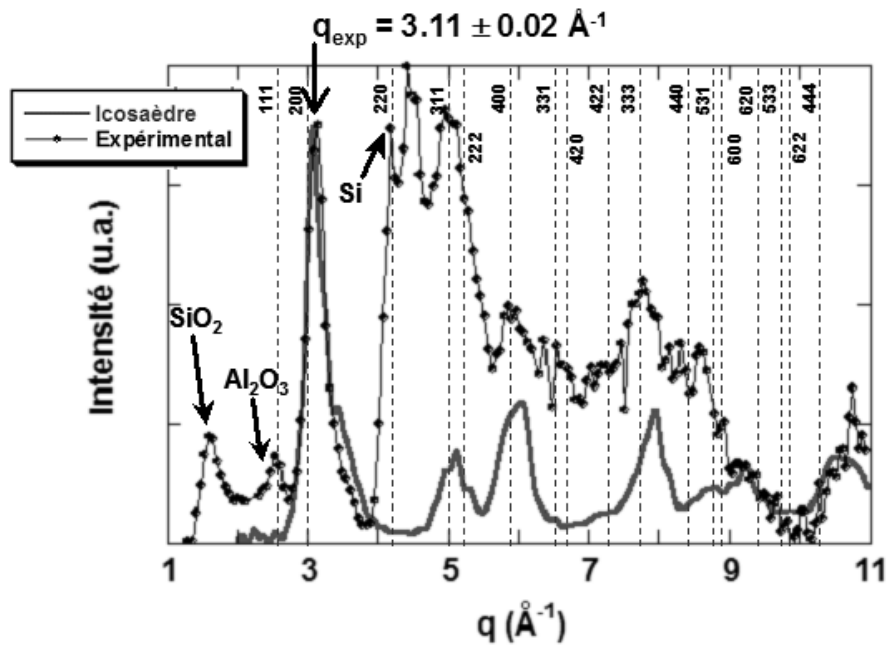


FIG. 2.45 – Diagramme de diffraction expérimental d'agrégats de cobalt de 5.2 nm de diamètre, oxydés *in situ* (2000 L) et recouverts d'alumine. Sur le même graphique nous avons représenté le spectre de diffraction simulé pour des agrégats de structure icosaédrique relaxés avec le modèle atomistique et tenant compte d'une distribution de taille centrée sur 4.4 nm. Les tirets représentent la position des raies du CoO massif de structure cfc.

Plans {hkl}	Distances inter-réticulaires d_{hkl} (Å) mesurées ...		
	en MEHR	en diffraction	dans le massif
111 (Co)	2.19	2.02	2.05
111 (CoO)	2.52	2.32*	2.46
200 (CoO)	2.26	2.08*	2.13

TAB. 2.5 – Tableau comparatif des distances inter-réticulaires mesurées en MEHR et en diffraction. L'astérisque correspond aux valeurs déduites à partir des mesures de MEHR et de diffraction sur le cœur icosaédrique de cobalt (règle de trois). Les distances inter-réticulaires dans les matériaux massifs sont rappelées dans la dernière colonne du tableau.

La calibration absolue en MEHR est difficile. Par contre on peut faire une calibration *a posteriori* grâce à la mesure du pic principal en diffraction de rayons X. La distance $d_{111} = 2.02$ Å mesurée en diffraction de rayons X sert de référence. On peut en déduire par une simple règle de trois la distance moyenne entre les plans {111} et {200} de la coquille d'oxyde (respectivement 2.32 Å et 2.08 Å). Une première conclusion est donc que la coquille est contractée par rapport au CoO massif.

En ce qui concerne le cœur de cobalt, les distances inter-réticulaires ont très peu varié au cours

de l'oxydation : la distance moyenne expérimentale d_{111} vaut 2.02 Å, ce qui est très proche de la valeur moyenne expérimentale pour l'icosaèdre non oxydé (2.03 Å) et de la valeur calculée à partir du modèle (2.04 Å). Il faut tenir compte du fait que la face est dilatée d'environ 1.5% par rapport à la distance moyenne. On s'attend donc à avoir à l'interface entre le cobalt et l'oxyde une distance $d_{111} = 2.05$ Å.

Les distances d_{111} de Co et de CoO à l'interface sont donc de 2.05 Å et 2.32 Å, soit un écart de 13%. Le désaccord de maille qu'on aurait en faisant croître une couche de CoO massif sur Co serait de 20%.

Enfin, sur le spectre expérimental de la figure 2.45 on observe un grand nombre de pics qui se chevauchent et qu'il est difficile d'indexer. Mais en supposant que les agrégats ont une coquille d'oxyde de 1 nm (dédit des mesures magnétiques), on peut s'attendre à des pics d'oxyde très larges qui se chevauchent pour former le spectre complexe de la figure 2.45. Contrairement au cas précédent, l'oxyde est très inhomogène, ayant crû sur les différentes facettes des agrégats (comme observé en MEHR). De ce fait, on ne peut pousser l'interprétation plus loin.

2.4 Conclusion du chapitre

Pour les gros agrégats de cobalt (4.6 – 6 nm de diamètre) nous avons observé très majoritairement une structure icosaédrique, quelques cas isolés de décaèdres (en MEHR) mais aucun agrégat de structure cubique, à la différence de ce qui a été observé dans la littérature pour des agrégats de cobalt de taille similaire [63].

La structure icosaédrique est constituée d'un assemblage de vingt tétraèdres cfc déformés pour accommoder un défaut de fermeture. Cette structure est bien reproduite par un modèle atomistique de relaxation des contraintes, qui prévoit une déformation non homogène, avec une compression des couches successives de l'icosaèdre qui diminue quand on s'éloigne du centre de la structure (de 2 à 8% selon la couche considérée) et des distances compressées ou dilatées (jusqu'à 4%) dans les faces de l'icosaèdre. En moyenne sur toute la structure icosaédrique, les distances entre atomes restent très proche de celles dans le cobalt massif (légère contraction de l'ordre de 1%). Enfin, il subsiste quelques écarts au modèle atomistique, impliquant des atomes dans des plans moins denses, qui nécessiteraient une méthode de simulation plus fine comme dans les travaux de Cervellino *et coll.* [84], en considérant les agrégats icosaédriques qui ont un remplissage intermédiaires des faces.

Les calculs d'énergie de structure montrent que la structure icosaédrique est la plus stable pour des agrégats de taille inférieure à 4 nm et métastable au-delà. Elle est observée aussi bien sur des dépôts d'agrégats en faible densité qu'en couche épaisse, et résiste aux conditions de dépôt, aux contraintes induites par un matériau de protection et à l'oxydation, même lorsque les agrégats ne sont pas protégés. L'existence d'une telle structure au-delà de la taille critique de 4 nm peut s'expliquer par des facteurs cinétiques, lors de la croissance des agrégats : au-delà de 4 nm la structure icosaédrique se trouve dans un minimum local, et un apport trop important d'énergie est nécessaire pour la faire transiter vers une structure plus stable comme l'octèdre tronqué.

Pour les agrégats plus petits (1.2 – 2.2 nm de diamètre) la structure icosaédrique est plus stable énergétiquement si l'on se réfère aux calculs de stabilité des structures. Les observations en mi-

2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE D'AGRÉGATS DE COBALT

croscopie ont révélé des agrégats de cobalt oxydés à cœur parce que non protégés. Bien que la structure icosaédrique de ces agrégats ne puissent pas être résolue, ce résultat confirme que l'oxyde formé par oxydation des agrégats de cobalt est le CoO.

Les mesures de diffraction de rayons X sur des agrégats de 1.2 nm de diamètre révèlent quant à elles que lorsqu'ils sont déposés en couche épaisse, leur structure évolue vers une structure cubique et le volume des cristallites qui diffractent augmente, signe d'une coalescence après dépôt d'agrégats au départ icosaédriques.

Compte tenu de ces résultats, dans la suite nous supposerons que tous les agrégats sont de structure icosaédrique, excepté pour les couches épaisses de petits agrégats qui peuvent avoir coalescé.

Pour les agrégats de cobalt de 6 nm partiellement oxydés, nous avons mis en évidence une structure en cœur/coquille. La coquille d'environ 1 nm d'épaisseur est cristallisée dans une structure cfc proche de celle de CoO massif. Pour la première fois sur des agrégats de quelques nanomètres, nous avons mis en évidence la relation cristallographique entre le cœur de cobalt et la coquille d'oxyde. Les observations en MEHR révèlent que l'oxyde croît en relation d'épitaxie ou de maclage sur les faces {111} de l'icosaèdre de cobalt. Du point de vue du magnétisme, on peut supposer que localement certaines de ces faces seront non compensées, ce qui est favorable au couplage d'échange.

Le désaccord de maille attendu entre le cobalt et l'oxyde de cobalt est de 20% pour les matériaux massifs. En croisant les données de microscopie et de diffraction nous avons pu déduire que dans nos agrégats de cobalt, la coquille se contracte d'environ 6% par rapport à l'oxyde de cobalt massif. Le cœur icosaédrique, déjà déformé du fait de sa structure particulière, n'a pas évolué de façon significative.

3

Propriétés magnétiques d'une assemblée d'agrégats de cobalt couplés à un AF

L'étude du couplage d'échange dans des systèmes composés d'agrégats est complémentaire de l'étude des systèmes à base de films minces pour plusieurs raisons. D'abord, dans les agrégats F les effets du couplage d'échange sont amplifiés à cause de l'augmentation du rapport surface/volume. De plus les petits agrégats F ne supportent pas l'existence de domaines magnétiques en leur sein et leur aimantation se retourne de façon cohérente. Le système est donc plus simple à modéliser. On trouve une synthèse sur l'anisotropie d'échange à la référence [6].

Dans la littérature, les mesures d'anisotropie d'échange avec des agrégats de cobalt ou de nickel portent sur trois types de systèmes.

Dans le premier, on forme un système en cœur/coquille (C/C) en oxydant les agrégats, la densité d'agrégats est telle qu'ils sont très proches les uns des autres, soit en couches 2D [85, 86] (avec un taux de couverture supérieur au seuil de percolation) soit en films minces composés de couches compactes d'agrégats [4, 87, 88, 89].

Dans le second, les agrégats sont oxydés pour former une structure C/C, mais cette fois ils sont isolés par une couche non magnétique pour éviter les couplages entre agrégats et la formation d'une phase continue d'oxyde AF [90, 91]. De ces mesures, on peut conclure que lorsque les agrégats sont isolés, il existe une épaisseur critique de la coquille d'oxyde AF, au-dessus de laquelle le couplage d'échange F/AF est observé. Cette épaisseur dépend de l'équilibre entre les énergies Zeeman et d'anisotropie du cœur et de la coquille et de l'énergie de couplage à l'interface entre les deux.

Dans le troisième, on trouve les agrégats F ou C/C dispersés dans une matrice AF de CoO. Skumryev *et coll.* [2] ont montré que la matrice induit un couplage d'échange F/AF très élevé avec les agrégats. De plus, pour les agrégats C/C, le gain en anisotropie (dû au couplage d'échange F/AF) est suffisant pour repousser la transition superparamagnétique jusqu'à la température de Néel de la matrice.

Dans ce chapitre, nous commencerons par examiner le comportement magnétique d'une assemblée d'agrégats de cobalt seuls, sans matériau AF. Nous verrons que ce comportement est

bien décrit par le modèle de Stoner-Wohlfarth. Puis nous présenterons des mesures d'anisotropie d'échange sur une assemblée d'agrégats au contact d'un AF dans différentes configurations – agrégats C/C, agrégats F sur couche mince AF (CoO ou NiO) et agrégats C/C sur couche mince AF – via une étude des paramètres qui gouvernent le couplage d'échange F/AF.

3.1 Types de mesures magnétiques

3.1.1 Magnéto­métrie à SQUID

Nous avons utilisé un magnéto­mètre à SQUID fabriqué par la société Quantum Design (modèle MPMS) pour réaliser l'ensemble des mesures magnétiques de ce chapitre. La détection du signal magnétique se fait grâce à une boucle supraconductrice appelée SQUID (acronyme de *Superconducting QUantum Interference Device*) couplée à un circuit de contre-réaction. Ce dernier permet de compenser la variation du flux à travers la boucle SQUID en y injectant un courant. L'aimantation de l'échantillon est alors proportionnelle à la valeur de ce courant.

Cet appareil permet de mesurer des échantillons possédant une très faible aimantation, jusqu'à quelques 10^{-8} emu. De plus, un système RSO (*Reciprocating Sample Option*) oscillant autour d'un point de mesure, permet d'augmenter cette sensibilité (10^{-9} emu). Dans ce cas les mesures sont plus rapides et on a un meilleur traitement du signal.

Pour optimiser le rapport signal/bruit des mesures, il est nécessaire d'avoir un échantillon magnétique le plus petit et homogène possible. Pour toutes les mesures effectuées dans ce chapitre, les dépôts de surface $5 \times 5 \text{ mm}^2$ sont réalisés sur des substrats de silicium de dimensions $5.5 \times 5.5 \text{ mm}^2$ recouverts d'une couche d'oxyde (100 à 200 nm de silice). Le silicium étant diamagnétique, il faut corriger les cycles d'hystérésis de son aimantation ($M_{Si} = \chi H$). Pour les substrats que nous utilisons, la susceptibilité χ vaut environ $-3 \times 10^{-7} \text{ emu.cm}^{-3} \cdot \text{Oe}^{-1}$ à 6 K.

3.1.2 Détail des mesures d'aimantation

Pour déterminer les propriétés magnétiques des agrégats de cobalt, nous avons réalisé deux types de mesures, l'une en fonction du champ magnétique et l'autre en fonction de la température. Dans cette partie nous détaillerons les protocoles suivis et les informations accessibles avec ces deux types de mesures.

Mesures en fonction du champ magnétique (MH)

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures d'aimantation à basse température en fonction du champ magnétique. Nous avons procédé de la manière suivante : l'échantillon est refroidi à partir de la température ambiante jusqu'à une température de mesure, en appliquant un champ de refroidissement H_{FC} de 20 ou 30 kOe. Ce champ est appliqué dans le plan de l'échantillon. L'aimantation est mesurée dans la direction du champ de refroidissement H_{FC} . Les mesures en fonction du champ sont en général faites à 6 K, sauf lorsque les agrégats sont protégés par une couche de niobium supraconducteur ; les mesures sont alors effectuées à 10 K. En effet, le niobium perturbe les mesures magnétiques en dessous de sa température critique (9.2 K).

Cette procédure est indispensable pour mettre en évidence les effets du couplage d'échange F/AF (cf. section 1.1 du chapitre 1). Elle est aussi utile pour vérifier que les agrégats de cobalt déposés ne sont pas oxydés : l'oxyde de cobalt étant AF, on observerait un couplage d'échange F/AF à 6 K (ou 10 K) si les agrégats étaient oxydés.

L'exploitation des cycles d'hystérésis permet d'accéder au champ coercitif H_C , au champ de décalage H_E et à l'aimantation rémanente M_r définis au chapitre 1. Ces grandeurs seront comparées entre elles dans la suite de ce chapitre. Dans toute cette étude, nous avons supposé que le moment magnétique des agrégats de cobalt est égal à celui du massif (soit une aimantation de 1400 emu.cm^{-3}). Cette hypothèse est justifiée si l'on se réfère aux travaux de Billas *et coll.* [92]. Les auteurs ont montré qu'au-delà de 500 atomes (soit environ 2 nm) le moment magnétique d'agrégats de cobalt est comparable à celui du massif. Nous avons vérifié que la quantité d'agrégats déposés correspond à l'aimantation à saturation des agrégats à basse température, avec une erreur relative de $\pm 10\%$ par rapport à la mesure faite sur la balance à quartz. S'il y a un écart de l'aimantation par rapport au massif, il est plus faible que l'erreur provenant de la mesure d'épaisseur, donc inaccessible pour nous.

Mesures en fonction de la température (MT)

Nous avons procédé dans un deuxième temps à des mesures d'aimantation rémanente en fonction de la température. Elles permettent de déterminer les températures de blocage AF et superparamagnétique des matériaux AF et des agrégats de cobalt. Pour cela, le protocole adopté, identique pour chacun des échantillons de ce chapitre, consiste à mesurer successivement deux courbes m^- et m^+ de la façon suivante :

- l'échantillon est saturé puis refroidi avec un champ de refroidissement **néгатif**, d'amplitude 30 kOe, à partir de la température ambiante jusqu'à la température de mesure. Il est ensuite saturé dans le sens opposé avec un champ magnétique positif de 30 kOe. On mesure alors l'aimantation rémanente (en revenant à champ nul) pour différentes températures croissantes (branche m^-) en prenant soin de saturer l'échantillon avec le même champ magnétique (+30 kOe) pendant chaque changement de température.
- une fois que la température ambiante est atteinte, on mesure la branche m^+ , de la même manière mais en changeant simplement le signe du champ de refroidissement, qui est maintenant **positif** et d'amplitude 30 kOe, à partir de la température ambiante jusqu'à la même température de mesure.

La forme de ces deux courbes dépend du système que l'on mesure, et permet de mettre en évidence la présence d'un couplage d'échange F/AF. Dans les échantillons sans couplage d'échange (sans matériau AF), les branches m^- et m^+ sont confondues pour toutes les températures, du fait de la symétrie du cycle d'hystérésis par rapport au champ magnétique. Au contraire, lorsqu'il y a du couplage d'échange, les deux branches ne sont plus confondues. Les courbes de rémanence sont similaires à celles de la figure 3.1. Elles sont disjointes jusqu'à la température de blocage de l'AF. Cela n'est possible que si le système magnétique mesuré possède une aimantation rémanente infé-

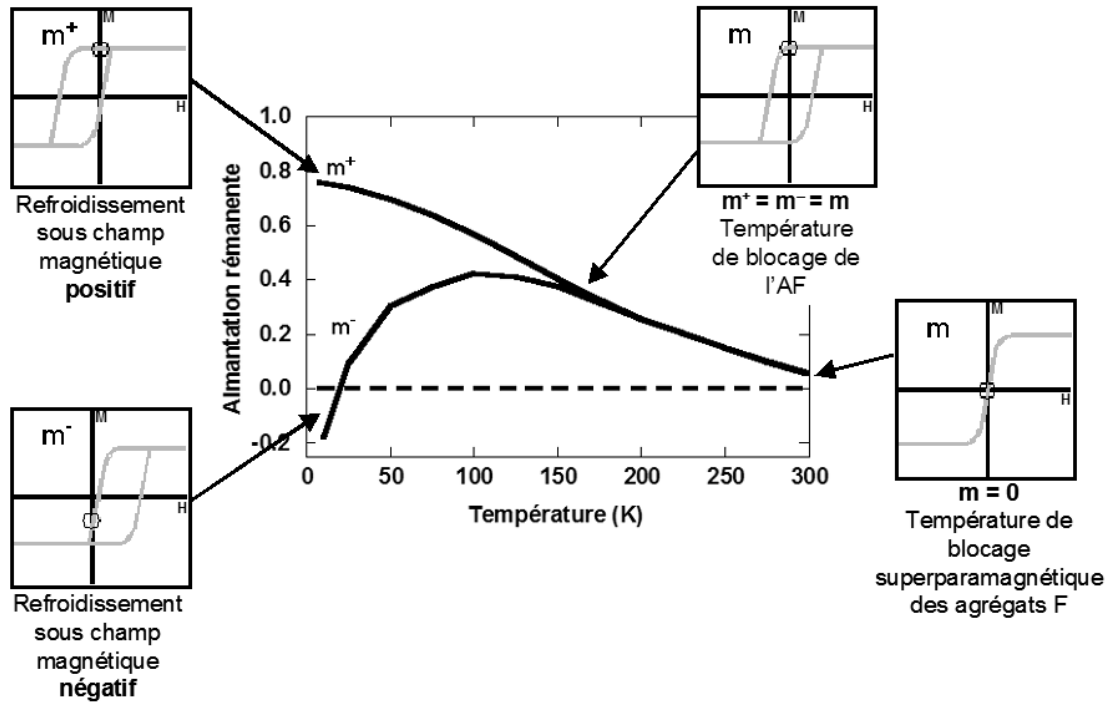


FIG. 3.1 – Schéma explicatif des mesures d'aimantation rémanente en fonction de la température. Le cadran central correspond au résultat obtenu après mesure des branches m^- et m^+ . Les cadrans périphériques illustrent la forme et la position du cycle d'hystérésis (MH) à différentes températures de la courbe de rémanence.

rière à celle à saturation. Dans le cas contraire (cycle d'hystérésis carré), le couplage d'échange n'entraînerait pas de variation de la rémanence. Par ailleurs, quand la relaxation thermique est présente, les deux branches s'annulent à la température superparamagnétique des agrégats. La mesure de la rémanence, suivant ce procédé, permet de rendre compte du couplage d'échange et de la coercivité du système en fonction de la température.

Enfin, nous avons vérifié que cette procédure donne les mêmes résultats pour les deux valeurs de l'aimantation à champ nul, que si on déduisait ces valeurs des cycles d'hystérésis à différentes températures.

3.2 Aimantation d'une assemblée d'agrégats de cobalt

Avant de s'intéresser au couplage d'échange F/AF dans des agrégats de cobalt, examinons le comportement magnétique d'une assemblée d'agrégats de cobalt en l'absence de matériau AF. Pour cela nous avons utilisé le modèle de Stoner-Wohlfarth [93] qui permet de décrire le mode de retournement de l'aimantation de particules uniaxiales indépendantes qui se fait par rotation cohérente.

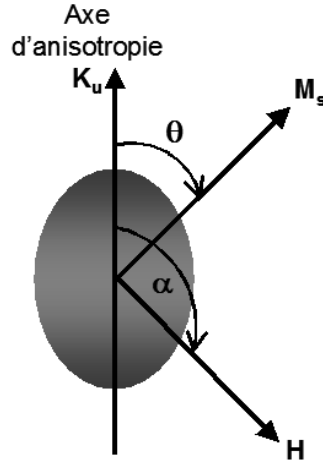


FIG. 3.2 – Représentation schématique des angles et des axes d'une particule dans le modèle de Stoner-Wohlfarth.

3.2.1 Modèle de Stoner-Wohlfarth

Le modèle de Stoner-Wohlfarth [93] est un modèle à deux dimensions qui permet de décrire le retournement cohérent de l'aimantation d'une particule monodomaine ferromagnétique. Dans ce modèle, la température du système est supposée nulle et la particule, d'anisotropie uniaxiale, est considérée comme un macrospin (tous les moments magnétiques restent colinéaires entre eux lors du renversement de son aimantation). Les axes et les angles du système sont représentés sur la figure 3.2. Les énergies mises en jeu lors du retournement de l'aimantation de la particule sont :

- l'énergie d'anisotropie magnétique de type uniaxiale $E_{anisotropie}$,

$$E_{anisotropie} = K_u \sin^2 \theta \quad (3.1)$$

où K_u est la constante d'anisotropie uniaxiale de la particule, et θ l'angle entre l'aimantation de la particule et son axe d'anisotropie.

- l'énergie Zeeman E_{Zeeman} qui s'exprime par

$$E_{Zeeman} = -HM_s \cos(\alpha - \theta) \quad (3.2)$$

où M_s est l'aimantation spontanée de la particule et α l'angle entre l'axe d'anisotropie et le champ magnétique appliqué H .

L'énergie totale de la particule s'écrit donc

$$E = E_{anisotropie} + E_{Zeeman} = K_u \sin^2 \theta - HM_s \cos(\alpha - \theta) \quad (3.3)$$

On rencontre souvent cette équation en coordonnées réduites, obtenue en posant $e = E/K_u$ et $h = HM_s/2K_u = H/H_a$ où H_a représente le champ d'anisotropie de la particule et vaut $2K_u/M_s$.

3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UNE ASSEMBLÉE D'AGRÉGATS DE COBALT

L'expression 3.3 de l'énergie totale de la particule devient :

$$e = \sin^2\theta - 2h\cos(\alpha - \theta) \quad (3.4)$$

La position d'équilibre de l'aimantation est donnée par

$$\frac{de}{d\theta} = 2\sin\theta\cos\theta - 2h\sin(\alpha - \theta) = 0 \Rightarrow \sin\theta\cos\theta - h\sin(\alpha - \theta) = 0, \quad (3.5)$$

et l'aimantation projetée dans la direction du champ magnétique appliqué (en coordonnées réduites) est donnée par

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta) \Rightarrow m = M/M_s = \cos(\alpha - \theta). \quad (3.6)$$

Pour un champ magnétique donné, on peut alors déterminer analytiquement les positions d'équilibre de l'aimantation et tracer les cycles d'hystérésis d'une particule uniaxiale pour différentes directions du champ magnétique appliqué (représentées par l'angle α). Sur la figure 3.3a, nous avons représenté cinq cycles d'hystérésis calculés pour cinq directions du champ magnétique ($\alpha = 0, 20, 45, 70$ et 90°).

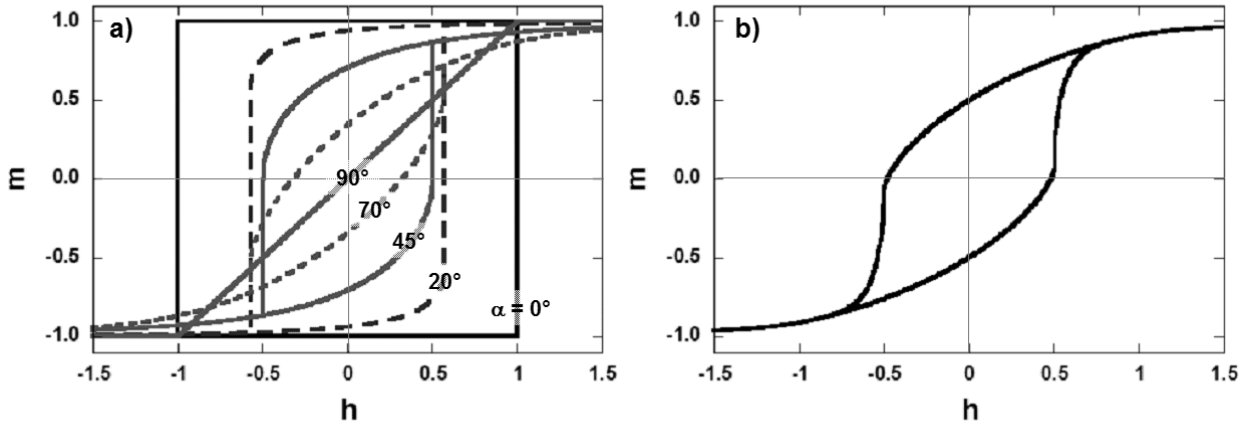


FIG. 3.3 – Cycles d'hystérésis obtenus avec le modèle de Stoner-Wohlfarth pour : a) une particule monodomaine d'anisotropie uniaxiale pour différentes directions du champ magnétique appliqué (représentée par l'angle $\alpha = 0, 20, 45, 70$ et 90°) ; b) une assemblée de particules uniaxiales indépendantes, dont les axes d'anisotropie sont distribués aléatoirement dans tout l'espace. Les cycles sont représentés en coordonnées réduites $m = M/M_s$ et $h = H/H_a$.

Pour une assemblée de particules identiques indépendantes, et d'anisotropie uniaxiale dont les axes sont aléatoirement distribués dans tout l'espace, on obtient le cycle d'hystérésis représenté à la figure 3.3b, qui possède un champ coercitif de 0.48 et une aimantation rémanente de 0.5. Cette valeur de la rémanence dépend du type d'anisotropie de la particule et peut atteindre des valeurs supérieures à 0.83 dans le cas d'une anisotropie cubique [94].

3.2.2 Mesures d'aimantation d'une assemblée d'agrégats de cobalt

L'objectif de cette partie est de déterminer le mode de retournement de l'aimantation d'une assemblée d'agrégats de cobalt.

Nous avons réalisé deux types d'échantillons dont la quantité d'agrégats est suffisamment faible pour pouvoir négliger les interactions entre eux. Le premier type est une multicouche (8 couches) d'agrégats de cobalt dans l'argent (figure 3.4 – type **1**) et le second, une couche unique d'agrégats de cobalt recouverts d'alumine ou de niobium (figure 3.4 – type **2 (a)** et **(b)**). Les distributions de taille des agrégats sont de forme similaire à celle de la figure 1.12c, avec un maximum indiqué dans le tableau 3.1 et deux pics périphériques proches mais moins intenses.

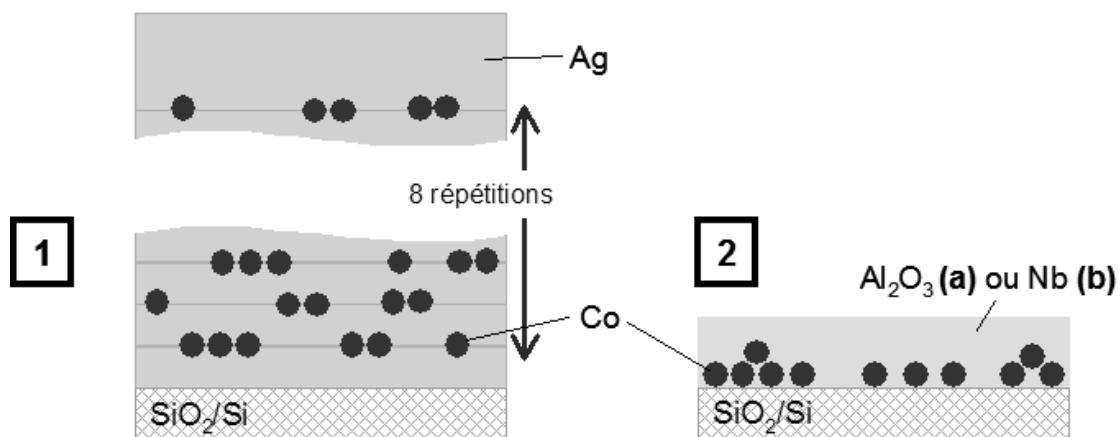


FIG. 3.4 – Représentation schématique des dépôts d'agrégats de cobalt. Les caractéristiques (diamètre, épaisseur) sont détaillées dans le tableau 3.1.

Type de dépôt	Agrégats Co		Matrice	
	Diamètre (nm)	Quantité (mc)	Nature	Épaisseur (nm)
1	4.6	0.05 (×8)	Ag	10 (×8) + 30
2 (a)	5.8	0.1	Al ₂ O ₃	20
2 (b)	4.8	0.1	Nb	20

TAB. 3.1 – Caractéristiques des dépôts d'agrégats de cobalt indépendants. La colonne «type de dépôt» fait référence à la figure 3.4.

Le tableau 3.1 indique les caractéristiques des différents échantillons étudiés dans cette section. Les quantités d'agrégats sont exprimées en monocouche d'agrégats (mc). Cette unité correspond à une densité d'agrégats déposés sur la surface. Par exemple, une épaisseur de 0.5 nm de cobalt sous forme d'agrégats de 5 nm de diamètre correspond à un dixième de monocouche d'agrégats. Par ailleurs, nous parlons de dépôt en matrice par abus de langage : en fait nous ne déposons pas les agrégats en même temps que la «matrice». Nous déposons successivement une couche d'agrégats et une couche de la «matrice». On devrait donc plutôt parler de dépôt séquentiel.

Dans cette partie nous présentons des mesures d'aimantation d'une assemblée d'agrégats indépendants dans les trois systèmes présentés ci-dessus. Nous montrerons que l'utilisation du modèle de Stoner-Wohlfarth permet de reproduire fidèlement les cycles d'aimantation d'agrégats de cobalt.

Le cycle d'hystérésis de la multicouche d'agrégats de cobalt dans l'argent est représenté à la figure 3.5.

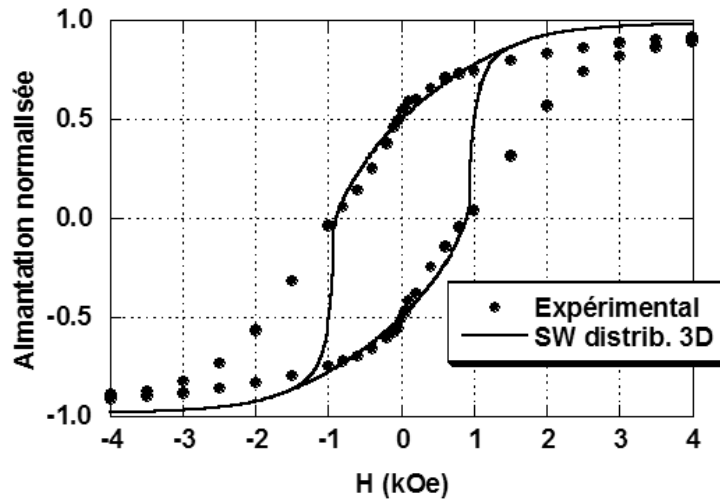


FIG. 3.5 – Aimantation d'une multicouche d'agrégats de cobalt (8×0.05 monocouches d'agrégats) dans l'argent. La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement obtenu avec le modèle de Stoner-Wohlfarth tenant compte d'une distribution isotrope des axes d'anisotropie pour $K = 1.3 \times 10^6$ erg.cm⁻³. La courbe est normalisée par rapport à l'aimantation totale des agrégats.

Les études de MET et de diffraction des rayons X (cf. chapitre 2) indiquent que les axes de symétries des agrégats sont répartis de façon aléatoire sur le substrat. On peut donc supposer qu'il en est de même pour les axes d'anisotropie.

Le meilleur ajustement réalisé avec le modèle de Stoner-Wohlfarth en considérant une distribution aléatoire des axes d'anisotropie des agrégats est superposé au cycle d'hystérésis de la multicouche d'agrégats sur la figure 3.5. En comparant les deux courbes, on constate que la valeur de la rémanence est bien reproduite par le modèle de Stoner-Wohlfarth, par contre la variation de l'aimantation autour du champ coercitif n'est pas du tout reproduite. La rotation de l'aimantation que nous mesurons est plus graduelle que dans le modèle de Stoner-Wohlfarth.

Une possibilité pour reproduire la forme de ce cycle d'hystérésis est d'introduire une distribution des valeurs des constantes d'anisotropie dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (qui tient déjà compte d'une distribution 3D des axes d'anisotropie). Nous avons supposé une distribution homogène des constantes d'anisotropie entre deux valeurs K_{min} et K_{max} . L'ajustement des courbes d'aimantation des différents échantillons est représenté à la figure 3.6.

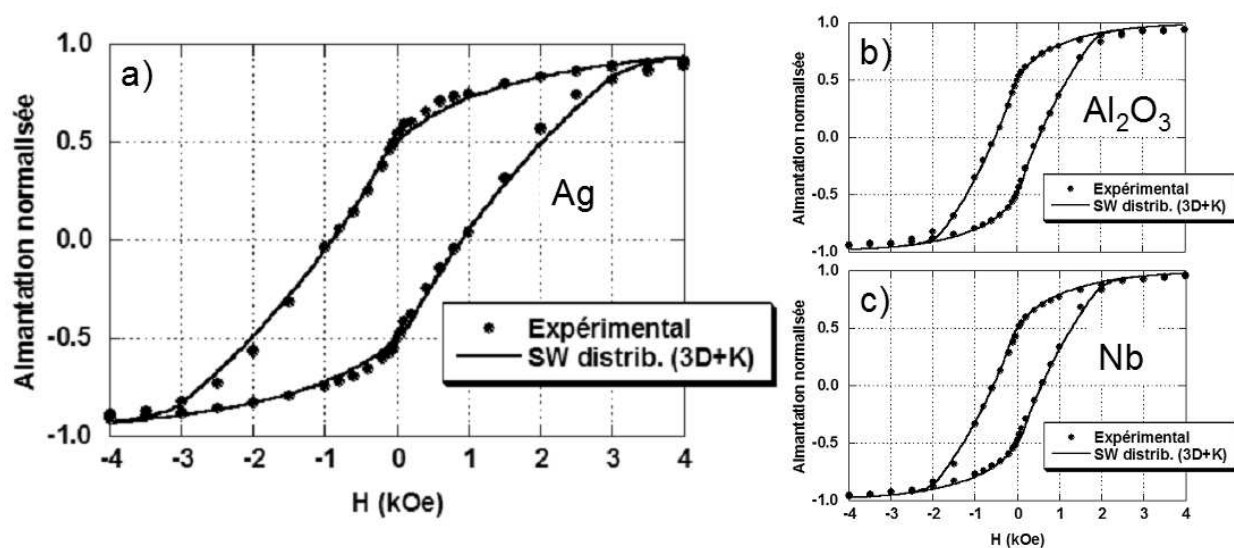


FIG. 3.6 – a) Aimantation d'une multicouche d'agrégats de cobalt dans l'argent (type **1**); b) Aimantation d'agrégats de cobalt recouverts d'alumine (type **2 (a)**); c) Aimantation d'agrégats de cobalt recouverts de niobium (type **2 (b)**). Les courbes en trait plein correspondent au meilleur ajustement obtenu avec le modèle de Stoner-Wohlfarth tenant compte d'une distribution 3D des axes d'anisotropie et d'une distribution homogène des constantes d'anisotropie entre K_{min} et K_{max} . Les aimantations sont normalisées par rapport à l'aimantation totale des agrégats.

Les paramètres obtenus pour les meilleurs ajustements sont regroupés dans le tableau 3.2.

matrice / type	K_{min} (10^6 erg.cm^{-3})	K_{max} (10^6 erg.cm^{-3})	H_c (Oe)	M_r
Ag / type 1	0.24	4.23	903	0.526
Al_2O_3 / type 2 (a)	0.1	2.54	519	0.497
Nb / type 2 (b)	0.15	2.69	573	0.478

TAB. 3.2 – Résultats après ajustement des cycles d'hystérésis d'agrégats de cobalt dans Ag, sous Al_2O_3 et sous Nb avec un modèle de Stoner-Wohlfarth tenant compte d'une distribution 3D des axes d'anisotropie et d'une distribution homogène des constantes d'anisotropie.

La limite supérieure K_{max} de la constante d'anisotropie est en bon accord avec les valeurs de la constante d'anisotropie effective d'agrégats de cobalt que l'on trouve dans la littérature pour des tailles similaires (entre $2 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $5 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$). Dans les agrégats de cette taille, les effets de surface sont considérés comme dominants par rapports à ceux dus à l'anisotropie cubique du cobalt cfc [95, 96, 97].

La limite inférieure K_{min} de la constante d'anisotropie correspond aux agrégats ayant une plus faible barrière d'énergie d'anisotropie.

Cette dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie effectives peut être due à la dispersion des tailles d'agrégats qui conduit elle-même à une dispersion des barrières d'anisotropie. Considérons par exemple la distribution de taille des agrégats de l'échantillon multicouche de type **1** (diamètre max. = 4.6 ± 0.6 nm). Pour des agrégats de cobalt de structure cfc, Luis *et coll.* ont montré que l'anisotropie effective K_{eff} varie en fonction du diamètre D des agrégats selon la relation : $K_{eff} = 5 \times 10^5 + 2/D$ [95]. Appliquée à notre distribution de taille, cette expression conduit à une variation de K_{eff} comprise entre 4.3×10^6 et 5.5×10^6 erg.cm⁻³. Cette dispersion est bien plus faible que celle qui est nécessaire pour l'ajustement du cycle d'hystérésis de la multicouche d'agrégats (valeurs comprises entre 0.24×10^6 et 4.23×10^6 erg.cm⁻³). Nous verrons au chapitre suivant que cette forte dispersion des valeurs de l'anisotropie effective peut être attribuée à la structure icosaédrique des agrégats (cf. figure 4.4 au chapitre suivant).

3.2.3 Conclusion

Le comportement magnétique d'une assemblée d'agrégats de cobalt est bien reproduit par le modèle de Stoner-Wohlfarth à condition de considérer une répartition isotrope des axes d'anisotropie et une distribution des valeurs des constantes d'anisotropie. Cela confirme que le retournement de l'aimantation des agrégats se fait par rotation cohérente. De plus, des mesures sur particules uniques du chapitre suivant confirmeront que l'anisotropie uniaxiale est une bonne approximation.

Par ailleurs, nos observations peuvent s'expliquer par une dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie des agrégats. La distribution de taille des agrégats que nous déposons ne permet pas d'expliquer cette dispersion. Nous verrons au chapitre suivant que l'on peut attribuer la dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie à la structure icosaédrique des agrégats de cobalt.

3.3 Aimantation d'une assemblée d'agrégats de cobalt oxydés C/C

Le système cœur/coquille est le système le plus simple à réaliser pour étudier le couplage d'échange F/AF. L'oxydation des agrégats de cobalt entraîne la formation d'une coquille d'oxyde de cobalt cristallisée, que nous avons caractérisée en MEHR et en diffraction des rayons X. Au chapitre 2 nous avons établi qu'il existe une relation d'épitaxie ou de maillage entre le cœur F et la coquille AF. Bien que l'on ne puisse pas contrôler précisément la taille de cette coquille, sa structure est un indice précieux pour la compréhension du phénomène.

Dans cette partie nous discuterons du comportement magnétique d'une assemblée d'agrégats de cobalt C/C. Nous avons utilisé un modèle d'agrégat en cœur/coquille F/AF qui va nous permettre d'extraire de nos mesures les constantes d'anisotropie des matériaux et l'énergie de couplage entre le cœur F et la coquille AF.

3.3.1 Modélisation du système cœur/coquille F/AF

Considérons une particule sphérique composée d'un cœur F et d'une coquille AF. Le comportement magnétique de ce système F/AF dans un champ magnétique extérieur est gouverné par la

compétition entre l'énergie Zeeman E_{Zeeman} du F, les énergies d'anisotropie E_F et E_{AF} respectivement du F et de l'AF, et l'énergie d'échange E_{F-AF} à l'interface F/AF. L'énergie totale du système s'écrit :

$$E = E_{Zeeman} + E_F + E_{AF} + E_{F-AF} \quad (3.7)$$

Si on ne considère que les amplitudes des énergies, on a :

$$E = -M_F H V_F + K_F V_F + K_{AF} V_{AF} + \sigma \Sigma \quad (3.8)$$

où M_F , V_F et K_F sont respectivement l'aimantation, le volume et la constante d'anisotropie effective du F ; V_{AF} et K_{AF} sont respectivement le volume et la constante d'anisotropie de l'AF ; σ est l'énergie de couplage interfacial (définie au chapitre 1) et Σ , la surface de contact entre le F et l'AF.

Dans l'expression 3.8, le paramètre M_F est supposé égal à l'aimantation à saturation du F massif. Les paramètres V_F , V_{AF} sont déterminés par la perte d'aimantation des agrégats avec l'hypothèse que celle-ci est entièrement due à la formation d'un oxyde. La surface de contact Σ entre le F et l'AF est égale à la surface du cœur F de la particule supposée sphérique. Ces hypothèses maximisent V_{AF} et Σ . Enfin, K_F est l'anisotropie effective de l'agrégat telle que $V_F K_F = V_F K_{Co} + \Sigma K_S$ où K_{Co} et K_S correspondent aux contributions volumique et surfacique de l'anisotropie de l'agrégat, que l'on cherche toutes les deux à déterminer.

On suppose aussi que le champ appliqué est bien inférieur au champ de retournement des spins de l'AF. Enfin les interactions dipolaires ne sont pas prises en compte et les particules F sont supposées assez petites pour être considérées comme des monodomains magnétiques.

De nos mesures, on pourra déduire K_{Co} , K_{AF} , K_S et σ en utilisant ce modèle. Le raisonnement qui va suivre s'appuie sur le modèle développé par Dobrynin *et coll.* et initialement destiné à expliquer l'existence d'une taille critique de particules F/AF, en dessous de laquelle le couplage d'échange est absent [90].

Constante d'anisotropie de l'AF

Quand on décrit le cycle d'aimantation du système F/AF, le champ où l'agrégat se retourne (noté H_R) est déterminé par l'égalité entre l'énergie Zeeman d'une part, qui tend à retourner l'aimantation, et les énergies d'anisotropie et d'échange d'autre part, qui s'y opposent. Au retournement on a :

$$H_R M_F V_F = K_F V_F + \sigma \Sigma \implies \sigma \Sigma = V_F (H_R M_F - K_F) . \quad (3.9)$$

À ce même moment, si l'aimantation de l'AF ne se retourne pas, c'est que son énergie d'anisotropie est supérieure à l'énergie d'échange avec le F. On a alors :

$$K_{AF} V_{AF} > \sigma \Sigma . \quad (3.10)$$

En portant l'expression 3.9 dans 3.10, on obtient :

$$K_{AF} V_{AF} > V_F (H_R M_F - K_F) . \quad (3.11)$$

D'autre part, par définition, on a :

$$H_R = H_C + H_E \quad (3.12)$$

où H_C est le champ coercitif, que l'on posera égal à K_F/M_F , H_E le champ de décalage que l'on mesure. L'expression 3.11 devient :

$$K_{AF} V_{AF} > V_F H_E M_F \quad (3.13)$$

d'où on déduit

$$H_E < \frac{K_{AF}}{M_F} \frac{V_{AF}}{V_F} . \quad (3.14)$$

L'existence d'un champ de décalage H_E donne une limite inférieure de la constante d'anisotropie K_{AF} de l'AF. Dans la partie 3.5 nous ajusterons cette expression sur nos résultats pour déterminer cette valeur minimum K_{AF}^{min} .

Champ coercitif H_C

La barrière d'énergie ΔE de la particule peut s'écrire à l'aide d'un modèle phénoménologique [98] :

$$\Delta E = K_F V_F = V_F K_{Co} + \Sigma K_S . \quad (3.15)$$

où K_{Co} et K_S correspondent respectivement à une contribution volumique et surfacique de l'anisotropie de la particule.

Si on pose $H_C = K_F/M_F$, l'expression 3.15 devient :

$$H_C M_F V_F = V_F K_{Co} + \Sigma K_S . \quad (3.16)$$

On a donc

$$H_C = \frac{K_{Co}}{M_F} + \frac{K_S}{M_F} \frac{\Sigma}{V_F} . \quad (3.17)$$

D'autre part, pour une particule F sphérique, on a :

$$V_F = \frac{\pi}{6} D_F^3 \quad (3.18)$$

$$\Sigma = \pi D_F^2 \quad (3.19)$$

L'expression 3.17 du champ coercitif devient :

$$H_C = \frac{K_{Co}}{M_F} + \frac{6 K_S}{M_F} \frac{1}{D_F} . \quad (3.20)$$

On ajustera nos résultats avec cette expression du champ coercitif pour déterminer les constantes d'anisotropie K_{Co} et K_S . Notons que dans ce modèle, on ne tient compte que de l'augmentation du champ coercitif due à la présence d'une coquille AF. L'augmentation de la barrière d'énergie d'anisotropie due au couplage F/AF n'est pas considérée ici.

Champ de décalage H_E

Enfin, l'énergie de couplage interfacial est définie par (cf. chapitre 1) :

$$H_E M_F V_F = \sigma \Sigma \implies \sigma = \frac{H_E M_F V_F}{\Sigma} . \quad (3.21)$$

De cette expression, on en déduit :

$$H_E = \frac{6 \sigma}{M_F} \frac{1}{D_F} . \quad (3.22)$$

À partir de nos résultats nous pourrions déterminer la valeur de l'énergie de couplage interfacial σ .

Dans la partie 3.5 nous ferons une analyse de nos résultats en utilisant ce modèle cœur/coquille que l'on appliquera aux agrégats C/C.

3.3.2 Mesures d'aimantation d'agrégats C/C

Dans cette partie nous présentons des mesures réalisées sur une assemblée d'agrégats de cobalt oxydés en géométrie cœur/coquille (C/C). Nous avons étudié le couplage d'échange F/AF dans des agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre, en fonction de l'épaisseur de la coquille : les agrégats sont oxydés *in situ* avec différentes doses d'oxygène. De plus, la densité d'agrégats est la même dans tous les échantillons (une demi monocouche d'agrégats). Les distributions de tailles d'agrégats de ces deux types d'échantillons sont de forme similaire à celles des figures 1.12a et 1.12c avec un pic maximum respectivement à 2.2 et 6 nm. La figure 3.7 illustre les deux systèmes étudiés dans cette partie, dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 3.3.

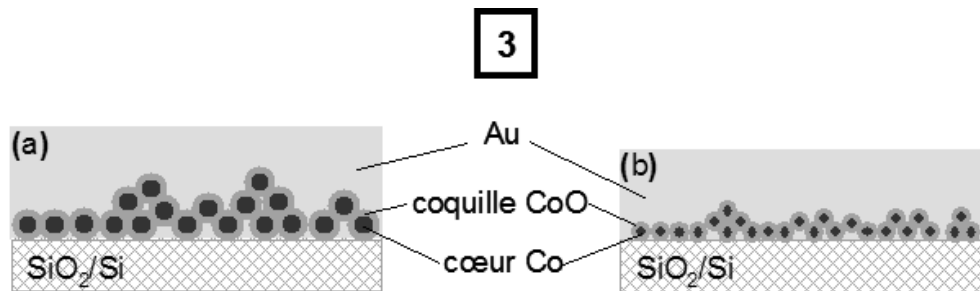


FIG. 3.7 – Représentation schématique des dépôts d'agrégats de cobalt oxydés en géométrie cœur-coquille. Les caractéristiques sont détaillées dans le tableau 3.3.

Type de dépôt	Agrégats Co			Matrice	
	Diam. (nm)	Quantité (mc)	Oxydation (L)	Nature	Épaisseur (nm)
3 (a)	6	0.5	0 – 10000	Au	30
(b)	2.2	0.5	0 – 10000	Au	30

TAB. 3.3 – Caractéristiques des dépôts d'agrégats de cobalt couplés à un AF. La colonne «type de dépôt» fait référence à la figure 3.7.

3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UNE ASSEMBLÉE D'AGRÉGATS DE COBALT

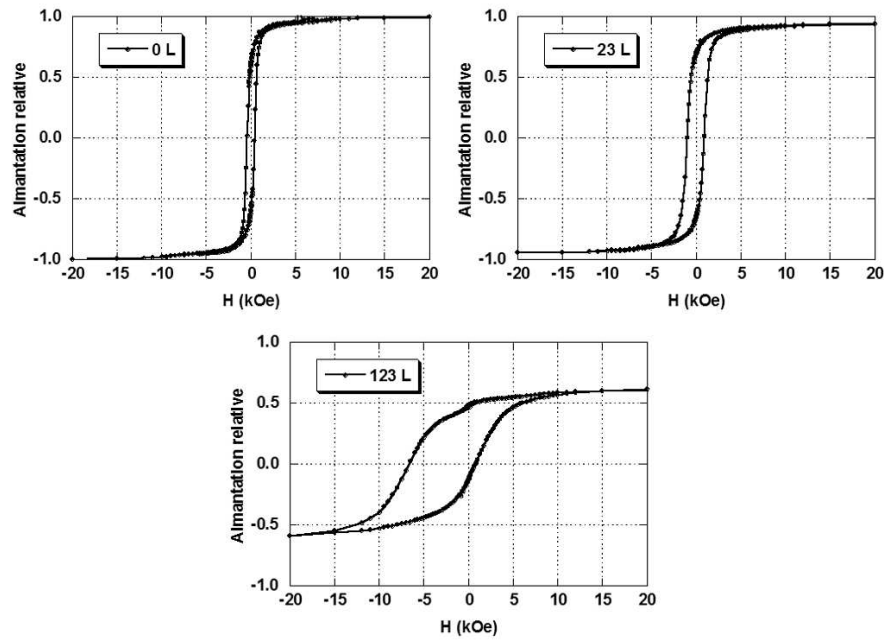


FIG. 3.8 – Cycles d’hystérésis d’agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre, oxydés avec différentes doses d’oxygène. Chaque courbe est normalisée par rapport à l’aimantation à saturation qu’on attendrait pour une couche non oxydée de même épaisseur.

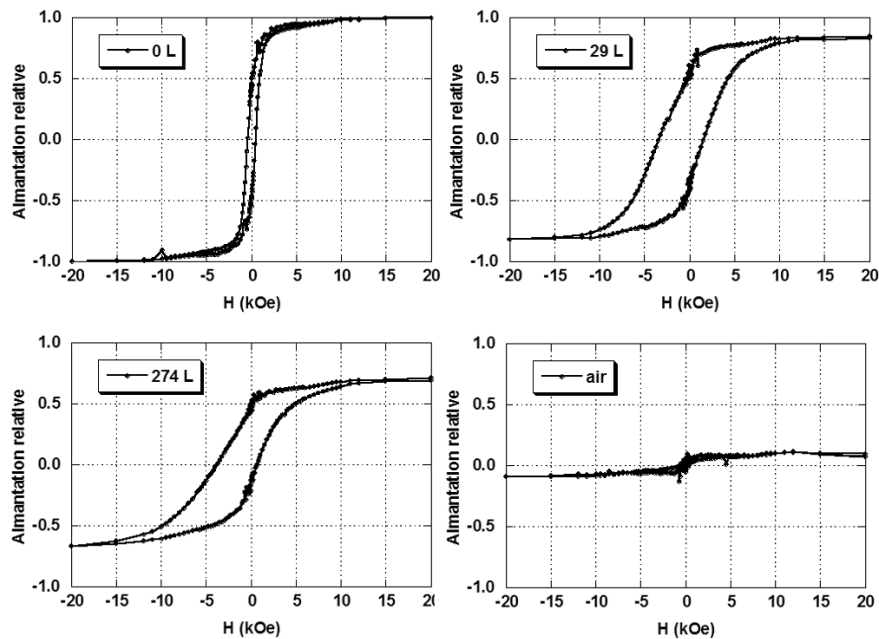


FIG. 3.9 – Cycles d’hystérésis d’agrégats de cobalt de 2.2 nm de diamètre, oxydés avec différentes doses d’oxygène. Tous les échantillons sont protégés après oxydation, par une couche de 30 nm d’or, excepté celui dont les agrégats sont oxydés à l’air. Chaque courbe est normalisée par rapport à l’aimantation à saturation qu’on attendrait pour une couche non oxydée de même épaisseur.

Les cycles d'hystérésis, mesurés à 6 K après avoir refroidi les échantillons à partir de la température ambiante en appliquant un champ de refroidissement positif de 20 kOe, sont présentés aux figures 3.8 et 3.9.

Qualitativement, le comportement magnétique des agrégats oxydés de 2.2 et 6 nm est similaire. Pour les agrégats n'ayant pas été exposés à l'oxygène, les courbes d'aimantation sont symétriques et centrées. Les rémanences sont très proches de 0.5 et les champs coercitifs sont compris entre 400 et 500 Oe. La forme de ces cycles d'hystérésis indique que le mode de retournement de l'aimantation des agrégats est cohérent.

Pour de faibles doses d'oxygène (inférieure à 100 L), on observe une augmentation du champ coercitif, accompagnée d'une légère diminution de l'aimantation à saturation des agrégats. Au-delà de 100 L, les champs coercitifs et les champs de décalage sont du même ordre de grandeur et ne varient pas de manière significative jusqu'à 10000 L d'oxygène. Par ailleurs on peut constater que les branches des cycles d'hystérésis décrites dans le sens décroissant et croissant du champ magnétique ne sont pas symétriques pour les agrégats oxydés à plus de 100 L. Cela peut être dû à une superposition de populations d'agrégats différemment oxydés.

Les valeurs des champs coercitifs et des champs de décalage pour des agrégats de 2.2 et 6 nm sont reportées sur la figure 3.10. Les effets du couplage d'échange sont maximums pour les agrégats oxydés de 6 nm de diamètre, avec des champs coercitifs de 4.3 kOe et des champs de décalage de 3.8 kOe. Ces valeurs sont le double de celles obtenues pour des agrégats de 2.2 nm et bien plus élevées que celles qu'on observe dans le cas de films minces de cobalt oxydés [1].

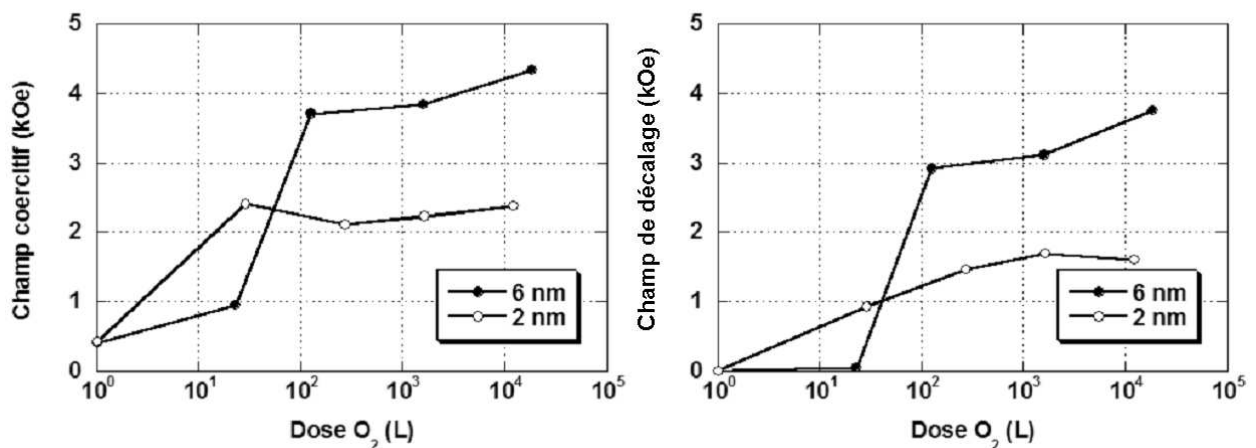


FIG. 3.10 – Champs coercitifs (à gauche) et champs de décalage (à droite) à 6 K en fonction de la dose d'oxygène, pour des agrégats oxydés de 2.2 et 6 nm de diamètre

En présence d'oxygène, la diminution de l'aimantation à saturation par rapport à l'aimantation d'agrégats non oxydés indique la quantité de cobalt ferromagnétique perdue lors de la croissance d'une coquille antiferromagnétique. Sur la figure 3.11 (graphique de gauche), nous avons reporté l'aimantation à saturation normalisée par rapport à l'aimantation à saturation d'agrégats non oxydés (notée aimantation relative m), en fonction de la dose d'oxygène pour les agrégats oxydés de 2.2 et 6 nm de diamètre.

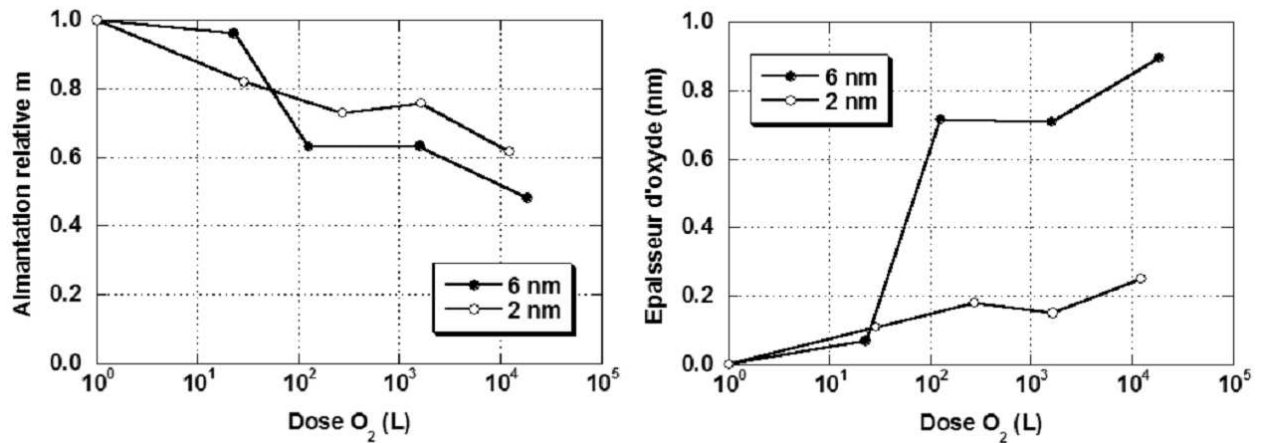


FIG. 3.11 – Aimantation à saturation des agrégats normalisée par rapport à celle d'agrégats non oxydés (à gauche). Épaisseur d'oxyde formé en fonction de la dose d'oxygène pour des agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre (à droite).

On constate une perte d'aimantation significative, plus rapide pour les agrégats de 2.2 nm (dès 30 L) mais moins importante que pour les agrégats de 6 nm de diamètre (40% au lieu de 50% à 10⁴ L). Dans les deux cas, l'oxydation se met en place entre 20 et 100 L d'oxygène et la perte d'aimantation correspond à quelques couches d'atomes à la surface des agrégats.

À partir de ces résultats, on peut évaluer l'épaisseur d'oxyde qui se forme autour du cœur F de cobalt (figure 3.11 à droite) en supposant qu'il est entouré d'une coquille d'oxyde de cobalt homogène. Le calcul de l'épaisseur de la coquille est détaillé en Annexe 4. L'épaisseur maximale qui se forme est d'une monocouche (0.2 nm) pour les agrégats de 2.2 nm et de 1 nm pour les agrégats de 6 nm de diamètre.

La différence de vitesse d'oxydation entre les agrégats de 2.2 nm et de 6 nm peut être comprise qualitativement avec le modèle de Cabrera et Mott [99], comme une conséquence de l'augmentation du travail de sortie d'un agrégat [100] par rapport au massif. La couche d'oxyde agit comme une barrière au transfert des électrons donc à la migration des ions impliqués dans la réaction d'oxydation. Quand la taille des agrégats diminue leur capacité augmente, ce qui provoque l'augmentation apparente du travail de sortie. C'est ce qui explique pourquoi les petits agrégats sont plus difficiles à oxyder.

Par contre le comportement des agrégats oxydés à l'air est différent : les agrégats de 2.2 nm exposés à l'air sont totalement oxydés, alors que pour ceux de 6 nm, il se forme une coquille d'environ 1 nm. Ces résultats sont compatibles avec les observations faites en microscopie électronique à haute résolution, pour lesquels nous avons constaté une oxydation complète des agrégats de 2.2 nm et une géométrie cœur/coquille pour ceux de 6 nm. Cette différence entre agrégats oxydés par O_2 sous vide et oxydés à l'air pourrait s'expliquer par la présence d'eau, qui jouerait un rôle de catalyseur dans l'oxydation à l'air.

Températures de blocage

Nous avons réalisé sur les mêmes agrégats (2.2 et 6 nm de diamètre), des courbes de rémanence en utilisant la procédure détaillée plus haut (partie 3.1.2). Les résultats sont présentés à la figure 3.12.

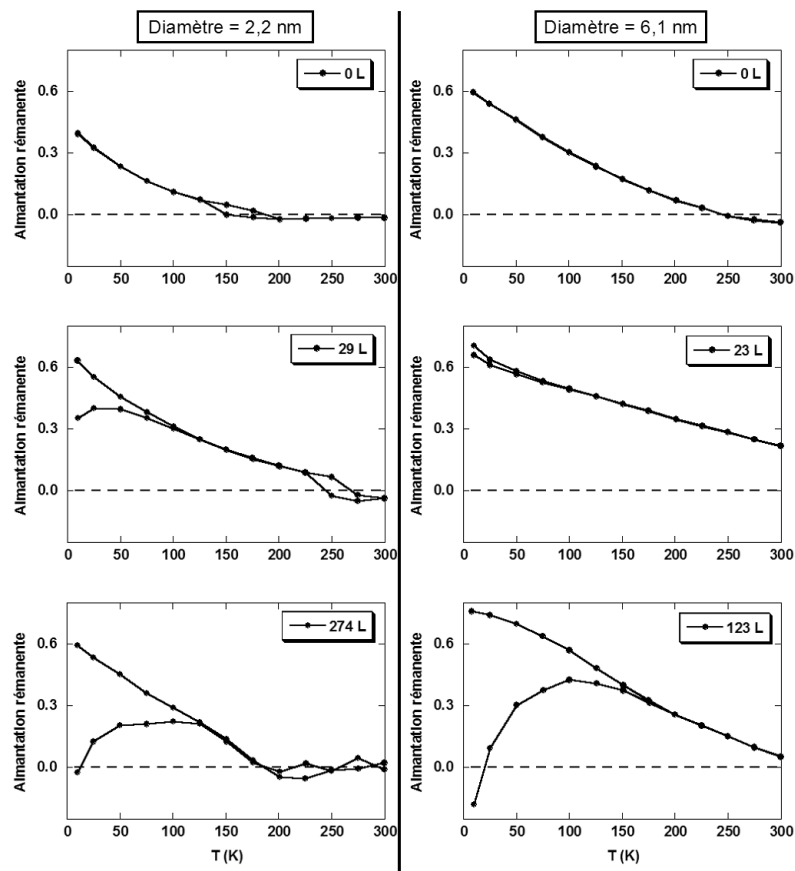


FIG. 3.12 – Courbes de rémanence en fonction de la température pour différentes doses d'oxygène sur des agrégats de 2.2 nm (gauche) et 6 nm (droite) de diamètre.

Pour les agrégats de 2.2 nm non oxydés, les deux courbes de rémanence sont confondues, conformément à ce que l'on attend d'un système où le couplage F/AF n'existe pas. Elles s'annulent à une température de 150 K, ce qui correspond à la température de blocage superparamagnétique de ces agrégats. À partir de 20 L d'oxygène, les deux courbes de rémanence sont distinctes jusqu'à

une température de 100 K où elles se rejoignent. En dessous de cette température de blocage, le couplage d'échange F/AF est présent. De plus, l'introduction d'oxygène a pour effet d'augmenter la température de blocage superparamagnétique jusqu'à 250 K. Au-delà de 200 L d'oxygène, les deux courbes de rémanence sont bien distinctes jusqu'à 150 K et la température de blocage superparamagnétique prend une valeur intermédiaire entre les deux précédentes (200 K).

On trouve des résultats similaires pour les agrégats de 6 nm. La rémanence s'annule autour de 250 K pour les agrégats non oxydés, indiquant qu'ils sont superparamagnétiques au-delà. Lorsque l'on introduit 20 L d'oxygène, elle prend une valeur non nulle à la température ambiante. Cela ne se produit que quand le couplage d'échange F/AF est très faible et que la température de blocage du couplage d'échange est inférieure à 50 K. Pour les agrégats exposés à de plus grandes doses d'oxygène, les deux courbes de rémanence sont bien distinctes jusqu'à une température de blocage de 175 K, et on observe une diminution de la rémanence à température ambiante. Cela s'explique par une diminution du diamètre de cobalt ferromagnétique, du fait de l'oxydation. La température de blocage superparamagnétique étant proportionnelle au volume de l'agrégat, elle diminue.

Conclusion

L'étude des propriétés magnétiques d'agrégats de cobalt exposés à différentes doses d'oxygène nous permet de mettre en évidence l'évolution du couplage d'échange quand l'épaisseur d'oxyde de cobalt augmente. Pour de très faibles doses d'oxygène (~ 20 L), on observe les premiers stades de la modification des propriétés magnétiques du cobalt. Des études portant sur l'oxydation du cobalt en couche mince [101, 102] montrent que le CoO ne se forme pas en dessous de 20 L à la température ambiante. Au-dessus de cette valeur, la molécule de dioxygène se dissocie à la surface pour former une superstructure ordonnée [101, 102] avec le cobalt.

L'exposition à de faibles doses d'oxygène implique une augmentation de l'anisotropie magnétique des agrégats révélée par l'augmentation des champs coercitifs, de la rémanence et de la température de blocage superparamagnétique. Comme ces effets sont présents sans diminution significative de l'aimantation des agrégats et que, pour les agrégats de 6 nm, l'augmentation de la rémanence se poursuit au-dessus de la température de Néel du CoO, l'augmentation de l'anisotropie magnétique peut être attribuée à des atomes d'oxygène adsorbés à la surface des agrégats, plutôt qu'à l'oxyde de cobalt à proprement parler.

Pick *et coll.* [103] ont montré qu'un atome d'oxygène isolé sur du cobalt ne modifie pas son aimantation, par contre une couche complète d'oxygène sur une surface de cobalt (0001) conduit à une diminution du moment magnétique du cobalt de $1.7 \mu_B$ à $1.43 \mu_B$ par atome. Par ailleurs, à 20 L d'oxygène, la perte d'aimantation est inférieure à l'aimantation de la dernière couche d'un agrégat de 6 nm, ce qui conforte l'hypothèse de l'adsorption d'atomes d'oxygène. En ce qui concerne la température de blocage superparamagnétique, une augmentation similaire a déjà été observée pour des agrégats de cobalt dans une matrice de CoO [2], et pour des films minces ferromagnétiques déposés sur un matériau antiferromagnétique massif au-dessus de sa température de Néel [104, 105].

Pour des doses d'oxygène supérieures à 20 L, le couplage d'échange s'établit entre le cœur

F et la coquille AF des agrégats, comme l'indiquent les décalages des cycles d'aimantation. Il est difficile de supposer que le couplage d'échange est homogène autour des agrégats, d'une part parce qu'ils sont déposés sur le substrat et d'autre part parce que les couches déposées sont relativement denses (1/2 monocouche d'agrégats). Cependant si l'on suppose que tous les agrégats ont une géométrie en cœur/coquille, on a une limite inférieure de la densité de couplage interfacial d'après l'expression 3.21 : $\sigma = 0.07 \text{ erg.cm}^{-2}$ pour des agrégats de 2.2 nm, et $\sigma = 0.4 \text{ erg.cm}^{-2}$ pour des agrégats de 6 nm.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, quoiqu'un peu plus faibles, que celles observées dans la littérature pour des films minces de cobalt oxydés [1]. Ce qui est remarquable, c'est qu'une couche extrêmement fine d'oxyde puisse piéger l'aimantation du cœur F. Nous discuterons cette question dans la section 3.5 de ce chapitre, à l'aide du modèle cœur/coquille décrit plus haut.

En ce qui concerne l'épaisseur de la coquille d'oxyde que l'on a évaluée à partir des mesures d'aimantation, les valeurs sont différentes selon que l'on considère les agrégats de 2.2 ou de 6 nm, différences que l'on peut expliquer avec le modèle de Mott et Cabrera. Néanmoins elles sont en adéquation avec les observations faites en MET.

Pour les agrégats de 6 nm, l'épaisseur évaluée en magnétisme coïncide avec celle observée sur des agrégats de cobalt non protégés, donc oxydés à l'air à des doses bien supérieures à la valeur maximale (10^4) d'exposition *in situ*. On peut donc raisonnablement penser que la structure de la coquille CoO, en épitaxie ou en relation de macles sur le cœur icosaédrique de cobalt, révélée par les observations en MET, est la même pour des agrégats oxydés *in situ* aux doses d'oxygène les plus élevées.

Les agrégats de 2.2 nm n'ont visiblement pas le même comportement selon qu'ils sont oxydés par O₂ *in situ* ou exposés à l'air. Dans ce dernier cas, les mesures magnétiques et les observations en MET s'accordent à montrer que les agrégats de cobalt de cette taille sont oxydés à cœur. Pour ceux oxydés *in situ*, les observations en MET ne nous renseignent pas sur la structure de la coquille d'oxyde qui se forme. Néanmoins bien que l'épaisseur de cette coquille, évaluée à partir des mesures magnétiques, soit très faible (2 – 3 Å), les températures de blocage AF mesurées indiquent qu'il s'agit aussi de l'oxyde CoO.

Les températures de blocage reflètent l'augmentation de l'anisotropie dès les premiers stades de l'oxydation (Tab. 3.4).

Doses d'oxygène (L)	Agrégats de 2.2 nm diamètre		Agrégats de 6 nm de diamètre	
	T_b (K)	T_{bAF} (K)	T_b (K)	T_{bAF} (K)
0	150	-	250	-
20	250	100	> 300	50
200	200	150	> 300	175

TAB. 3.4 – Température de blocage superparamagnétique (T_b) et de blocage de l'AF (T_{bAF}) d'agrégats de cobalt C/C.

Pour les agrégats de cobalt les plus exposés à l'oxygène, la température de blocage AF atteint 180 K, en accord avec les mesures sur agrégats de cobalt C/C en couches compactes [87, 89]. Parallèlement la température superparamagnétique des agrégats augmente avec les doses d'oxygène, jusqu'à atteindre la température ambiante pour les agrégats de 6 nm. Notons toutefois que la densité de nos couches d'agrégats joue aussi un rôle non négligeable dans la stabilité magnétique des agrégats, comme en témoignent les valeurs élevées (150 – 250 K) pour des agrégats non oxydés.

Ces mesures de températures de blocage valident la nature de la coquille d'oxyde CoO déduite des observations en MET et des mesures de diffraction de rayons X. En effet, si cette coquille était du Co₃O₄, les températures de blocage AF ne dépasseraient pas 40 K, qui est la température de Néel de cet oxyde. Au contraire nous avons mesuré des valeurs atteignant 180 K, pour les épaisseurs de coquille les plus grandes, aussi bien sur des agrégats de 2.2 nm que de 6 nm.

Enfin pour les couches d'agrégats denses comme c'est le cas ici, il ne faut pas négliger l'effet de la connectivité entre agrégats et entre les coquilles d'oxyde qui contribuent eux aussi à l'accroissement du champ de décalage, tout comme à l'augmentation de la température de blocage superparamagnétique. Nous verrons plus précisément ces effets dans la section suivante.

3.4 Aimantation d'une assemblée d'agrégats F ou C/C au contact d'une couche mince AF

Un autre système intéressant pour l'étude du couplage d'échange F/AF est composé d'agrégats déposés sur ou sous une couche mince AF. Dans cette géométrie il est possible de choisir la nature de l'AF : en plus du CoO nous avons étudié le couplage d'échange F/AF avec du NiO.

Avant de présenter les mesures magnétiques, intéressons-nous à quelques propriétés des couches minces de CoO et de NiO que nous fabriquons.

3.4.1 Propriétés des couches minces AF de CoO et NiO

Les couches minces de CoO et de NiO sont fabriquées par pulvérisation RF de cibles de CoO ou NiO à faible pression d'argon (5×10^{-4} mbar). Cela permet d'obtenir des couches minces de très faible rugosité de surface. Sur la figure 3.13, nous avons représenté des images AFM de couches de CoO et de NiO, respectivement de 10 et 40 nm d'épaisseur. La rugosité RMS de ces couches, estimée à partir des images AFM, est de 2 Å pour la couche de CoO et de 4 Å pour la couche de NiO.

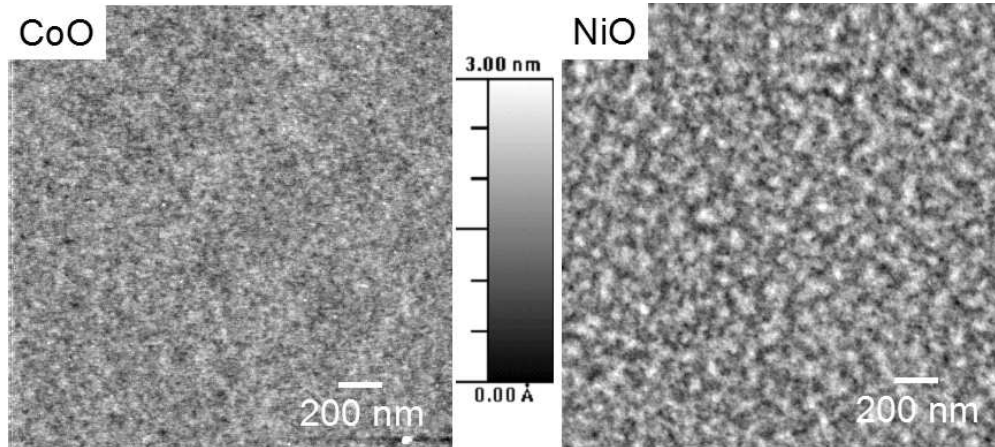


FIG. 3.13 – Images AFM des couches minces de CoO (10 nm) et NiO (40 nm). La rugosité RMS estimée sur ces images est de 2 Å pour la couche de CoO et de 4 Å pour la couche de NiO.

Certaines études du couplage F/AF utilisent des procédures de dépôt à chaud et sous champ pour orienter l'AF pendant le dépôt [6]. Nous n'avons pas utilisé de tels moyens. Pour la couche de NiO, AF à la température ambiante, nous n'avons pas procédé à une mise en ordre magnétique par recuit sous champ de la couche. Dans cette procédure, il faudrait chauffer les agrégats posés sur le NiO à une température supérieure à 520 K, ce qui oxyde les agrégats. Pour le CoO, dont la température de Néel est inférieure à l'ambiante, la mise en ordre est faite en dehors du bâti lors des mesures magnétiques au magnétomètre à SQUID par refroidissement sous champ au contact des agrégats F.

Les couches d'oxydes sont préparées à l'avance (groupes de 4 substrats en général) puis stockées dans un dessiccateur après passage à l'air. Il est donc nécessaire, avant chaque dépôt d'agrégats sur ces substrats recouverts de CoO ou NiO, de les dégazer à 150°C pendant 30 min.

Afin de déterminer la structure des couches de NiO et de CoO, nous les avons mesurées en diffraction des rayons X (tube à rayons X).

Pour le NiO, nous avons observé une structure cfc de paramètre de maille similaire à celui du NiO massif (~ 4.2 Å). Pour une couche de 40 nm d'épaisseur, la taille des grains est de l'ordre de 20 nm (estimée avec la formule de Scherrer à partir de la largeur des pics de diffraction). Ces résultats sont similaires à ce que l'on trouve dans la littérature pour des couches de NiO préparées par pulvérisation RF [106]. Pour les mesures magnétiques, nous avons déposé une couche de 20 nm d'épaisseur dont les caractéristiques sont très proches.

Pour le CoO, nous ne sommes pas parvenus à mesurer le spectre de diffraction d'une couche de 10 nm d'épaisseur, probablement du fait d'une quantité de matière trop faible. Sur les couches plus épaisses (40 nm d'épaisseur) nous n'avons pas pu non plus déterminer la structure. Ces couches épaisses présentent d'autre part une rugosité très élevée. Dans la littérature, Ambrose *et coll.* ont montré que des couches de CoO préparées par pulvérisation RF sont polycristallines de structures cfc (paramètre de maille de 4.26 Å) [30] avec une taille de grains de l'ordre de 10 nm. Nous supposons que ces caractéristiques sont celles de nos couches de CoO de 10 nm d'épaisseur que nous préparons de façon similaire.

3.4.2 Mesures d'aimantation d'agrégats au contact d'une couche mince AF

Dans cette partie, nous avons étudié le couplage d'échange F/AF avec des agrégats de cobalt, en fonction de différents paramètres tels que la nature du substrat sur lequel sont posés les agrégats, la densité d'agrégats et le volume de l'AF (association d'une couche mince et d'une coquille AF) dans différentes géométries. Le diamètre des agrégats avant oxydation (~ 5 nm) ne varie pas dans cette étude, de même que la forme de la distribution de taille qui est similaire à celle de la figure 1.12c. Les différents systèmes sont représentés à la figure 3.14.

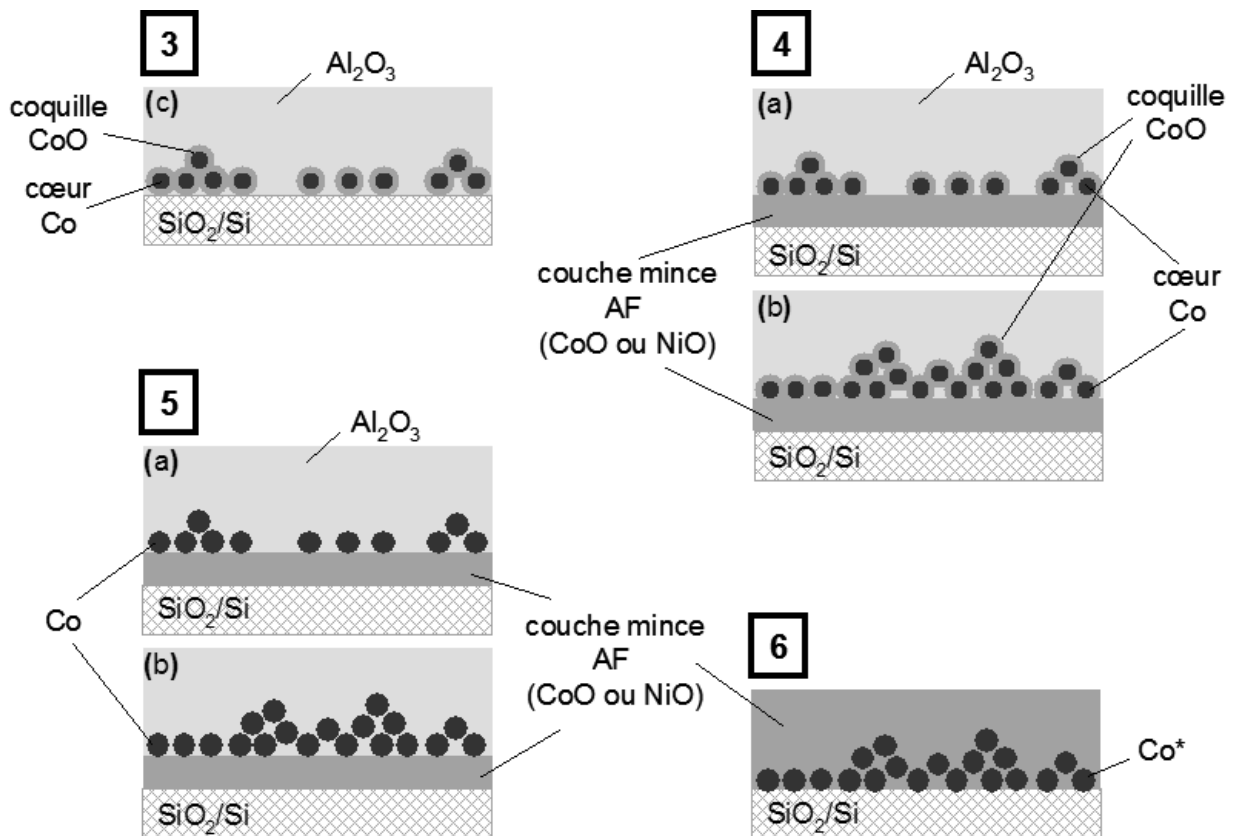


FIG. 3.14 – Représentation schématique des dépôts d'agrégats de cobalt couplés à un AF. Les caractéristiques des dépôts sont détaillées dans le tableau 3.5.

On peut répartir les différents échantillons en quatre catégories : agrégats C/C posés sur un substrat non-AF (type **3**), agrégats C/C posés sur un substrat AF (type **4**), agrégats F posés sur un substrat AF (type **5**), et agrégats F recouverts d'une matrice AF (type **6**). Dans ce dernier cas, nous verrons qu'en fait les agrégats se sont oxydés de façon non contrôlée lors du dépôt de la couche AF.

Type de dépôt	Substrat		Agrégats Co			Matrice	
	Nature	Épaisseur (nm)	Diam. (nm)	Quantité (mc)	Oxydation (L)	Nature	Épaisseur (nm)
3	SiO ₂ /Si	200	5	0.1 (c)	2000	Al ₂ O ₃	20
4	CoO	10	5	0.1 (a)	2000	Al ₂ O ₃	20
	NiO	20		0.5 (b)			
5	CoO	10	5	0.1 (a)	0	Al ₂ O ₃	20
	NiO	20		0.5 (b)			
6	SiO ₂ /Si	200	4.6	0.5	0*	CoO	10
						NiO	20

TAB. 3.5 – Caractéristiques des dépôts d'agrégats de cobalt au contact d'une couche mince AF. La colonne «type de dépôt» fait référence à la figure 3.14, de même que les lettres (a), (b) et (c) de la colonne «quantité». L'astérisque indique que les agrégats de type 4 se sont oxydés de façon non contrôlée lors du dépôt des couches mince CoO et NiO.

Pour observer les effets de proximité entre agrégats F et C/C, nous avons préparé deux séries d'échantillons d'agrégats de diamètre similaire (~ 5 nm) : une première série contenant un dixième de monocouche d'agrégats de cobalt (*faible densité*) et une seconde, qui contient une demi monocouche d'agrégats (*forte densité*). Pour la première série, on souhaite qu'un nombre limité d'agrégats soient en contact direct entre eux et que le seul couplage significatif ait lieu entre les agrégats et le substrat. Dans la deuxième série, proche du seuil de percolation de la couche, le couplage entre agrégats est présent et modifie de façon significative le couplage d'échange.

Dans cette partie nous examinons l'influence de la densité des agrégats F et C/C et de la connectivité des couches d'oxydes sur le couplage d'échange F/AF. Pour cela, nous comparons dans un premier temps les propriétés magnétiques de couches d'agrégats de cobalt F de différentes densités au contact d'une couche AF de CoO ou de NiO (échantillon de type 5 et 6). Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés des couches d'agrégats C/C de différentes densités, posés sur une couche de CoO, de NiO ou de SiO₂ (échantillon de type 3 et 4).

Agrégats ferromagnétiques (F)

Les échantillons considérés dans ce paragraphe sont ceux de type 5 et 6 de la figure 3.14. Les caractéristiques sont dans le tableau 3.5. Comme référence nous avons considéré des échantillons d'agrégats F de faible et forte densité posés sur de la silice (type 2 (a) et 3 (a) (pour 0 L d'O₂) des sections 3.2 et 3.3) pour lesquels le couplage d'échange F/AF est absent. Les cycles d'hystérésis, mesurés à 6 K après avoir refroidi l'échantillon sous un champ de 30 kOe sont présentés à la figure 3.15.

Pour les agrégats F déposés en faible densité sur SiO₂, la courbe d'aimantation est celle d'une assemblée d'agrégats faiblement couplés entre eux, avec un champ coercitif de 500 Oe et une rémanence de 0.5 (graphique du bas, Fig. 3.15). À forte densité le champ coercitif et la rémanence

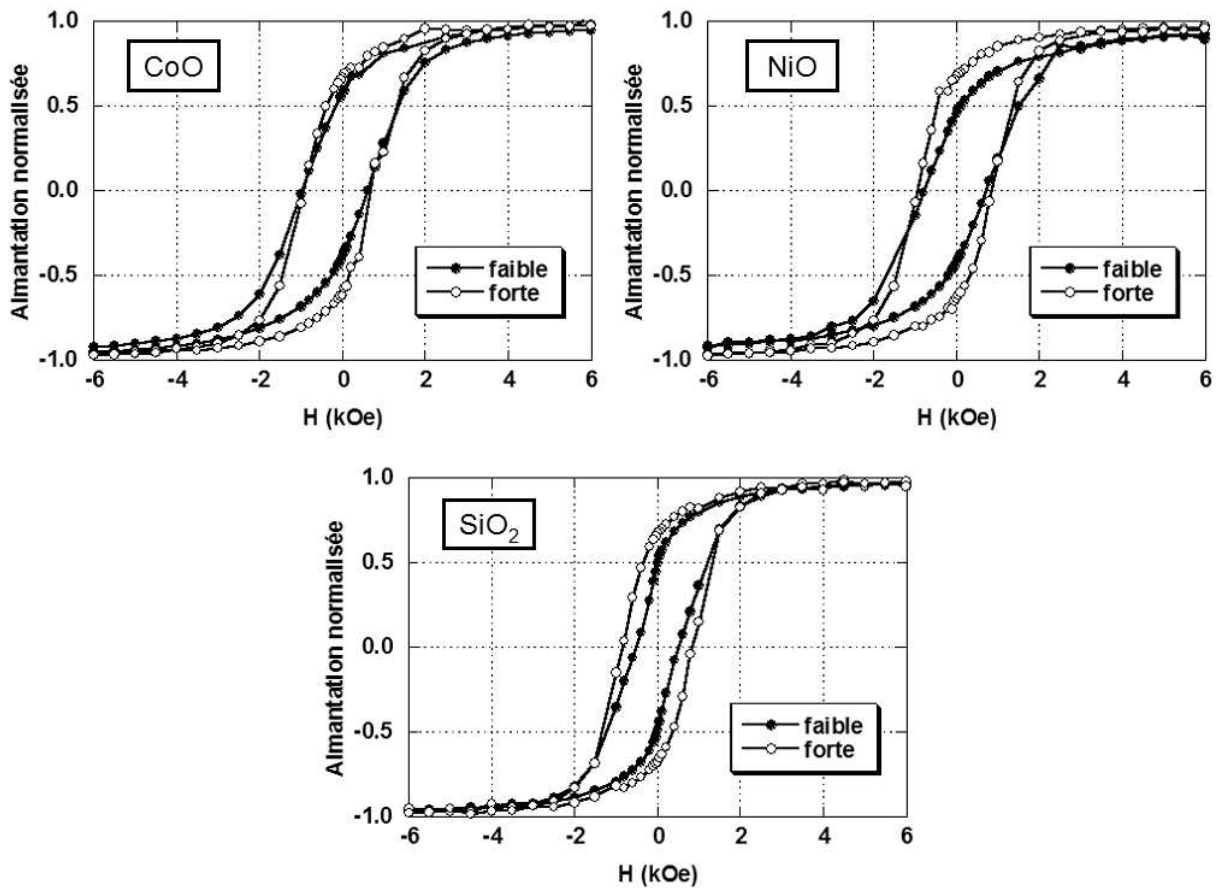


FIG. 3.15 – Cycles d’hystérésis d’agrégats de 5 nm de diamètre, posés sur une couche mince de CoO (gauche) ou de NiO (droite). Le graphique du bas correspond au cycle d’hystérésis d’agrégats de taille similaire posés sur une couche de SiO₂, pour référence. Les aimantations sont normalisées par rapport à la valeur de l’aimantation à la saturation à 30 kOe.

augmentent (840 Oe et 0.68, respectivement) à cause du couplage entre agrégats. De plus, les courbes d’aimantation sont parfaitement symétriques et centrées, preuve de l’absence d’oxydation pendant la croissance des agrégats ou lors de la pulvérisation de la couche d’alumine protectrice de 20 nm. Dans le cas contraire, la présence d’oxygène aurait entraîné l’oxydation des agrégats et la manifestation d’un champ de décalage comme nous avons pu le montrer dans la partie précédente. Nous avons vu qu’une dose de 100 L d’oxygène est suffisante pour engendrer un champ de décalage de 3 kOe.

Dans le tableau 3.6 nous avons reporté les valeurs des champs coercitifs et des champs de décalages des différents échantillons d’agrégats F.

Type d'échantillon	Type de substrat	Densité	Champ coercitif H_C (kOe)	Champ de décalage H_E (kOe)
5 (a)	CoO	faible	0.79	0.21
5 (b)	CoO	forte	0.81	0.13
6	CoO (matrice)	forte	3.78*	4.55*
5 (a)	NiO	faible	0.75	0.04
5 (b)	NiO	forte	0.90	0.04
6	NiO (matrice)	forte	4.44*	3.62*
2 (a)	SiO ₂	faible	0.52	0
3 (a)	SiO ₂	forte	0.84	0

TAB. 3.6 – Champs coercitifs et champs de décalage de couches d'agrégats F de faible et forte densité au contact de CoO, de NiO et de SiO₂. La colonne «type d'échantillon» fait référence aux différents types d'échantillons d'agrégats de 5 – 6 nm de diamètre. L'astérisque indique que les agrégats se sont oxydés de façon non contrôlée lors du dépôt de CoO ou de NiO.

Lorsque les agrégats F sont déposés sur CoO ou NiO, le couplage d'échange se met en place. Les effets sont relativement faibles, du fait de la surface de contact réduite avec la couche AF par rapport aux agrégats C/C ou en matrice AF. D'autre part, le champ de décalage est plus faible avec le NiO qu'avec le CoO, ce qui est cohérent avec les énergies de couplage interfacial reportées dans la littérature [8]. Les champs coercitifs sont légèrement supérieurs à ceux d'agrégats posés sur SiO₂, avec une légère différence entre les faibles et fortes densités d'agrégats. La contribution supplémentaire au champ coercitif, qui vient de l'anisotropie interfaciale entre les agrégats et la couche mince AF dépend très peu des effets de proximité entre agrégats.

Lorsque les agrégats F sont recouverts d'une couche mince de CoO ou de NiO (type **6**), les effets du couplage d'échange sont très importants. Malheureusement, lors du dépôt de la couche d'oxyde, les agrégats de cobalt se sont oxydés, comme l'indique la perte d'aimantation à saturation sur les cycles d'hystérésis de la figure 3.16. Dans la littérature Skumryev *et coll.* ont observé que pour des agrégats F noyés dans une matrice de CoO, les effets du couplage d'échange sont plus faibles que lorsque les agrégats sont oxydés [2]. Ils attribuent cette différence à l'interface Co/CoO qui, dans le cas d'agrégats F est de moins bonne qualité. Avec notre bâti de fabrication, il n'est pas possible en l'état actuel de vérifier ce résultat.

Agrégats cœur/coquille (C/C)

Les effets du couplage d'échange les plus importants ont lieu pour les agrégats partiellement oxydés structurés en cœur/coquille. Dans le tableau 3.7 nous avons regroupé les champs coercitifs et les champs de décalages mesurés sur les échantillons de type **3** et **4** de la figure 3.14. Nous avons aussi reportés les valeurs du champ coercitif et du champ de décalage pour les agrégats F recouverts d'une couche AF (type **6**) qui se sont oxydés lors du dépôt de la couche AF.

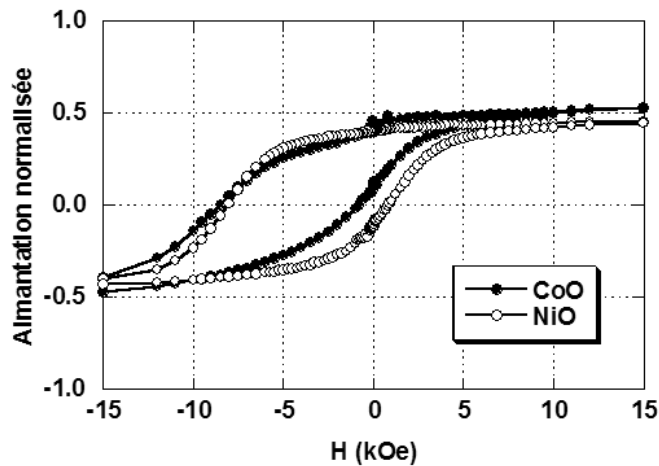


FIG. 3.16 – Cycles d’hystérésis d’agrégats de 4.4 nm de diamètre recouverts d’une couche mince de CoO ou de NiO. Les aimantations sont normalisées par rapport à l’aimantation à saturation d’agrégats de cobalt non oxydés.

Type d'échantillon	Type de substrat	Densité	Champ coercitif H_C (kOe)	Champ de décalage H_E (kOe)
4 (a)	CoO	faible	3.00	1.88
4 (b)	CoO	forte	3.01	2.00
6	CoO (couverture)	forte	3.78*	4.55*
4 (a)	NiO	faible	2.43	1.87
4 (b)	NiO	forte	2.82	1.88
6	NiO (couverture)	forte	4.44*	3.62*
3 (c)	SiO ₂	faible	1.17	0.55
3 (a)	SiO ₂	forte	3.10	2.04

TAB. 3.7 – Champs coercitifs et champs de décalage de couches d’agrégats C/C de faible et forte densité au contact de CoO, de NiO et de SiO₂. La colonne «type d’échantillon» fait référence aux différents types d’échantillons d’agrégats de 5 – 6 nm de diamètre. Nous avons reporté dans ce tableau les valeurs de H_C et H_E pour les couches d’agrégats F oxydés de façon non contrôlée lors du dépôt de CoO ou de NiO du paragraphe précédent (astérisques).

Pour les agrégats C/C déposés sur SiO₂, le couplage d’échange varie avec la densité d’agrégats. Les cycles d’hystérésis sont présentés à la figure 3.17. La dose d’oxygène est fixée à 2000 L (perte d’aimantation de l’ordre de 40% pour des agrégats de 6 nm de diamètre) et les courbes sont normalisées par rapport à l’aimantation à saturation des agrégats oxydés.

Quand la densité est faible le champ de décalage mesuré est de 0.55 kOe. L’approche à la saturation est très lente, ce qui indique une grande distribution des champs d’anisotropie. Lorsque

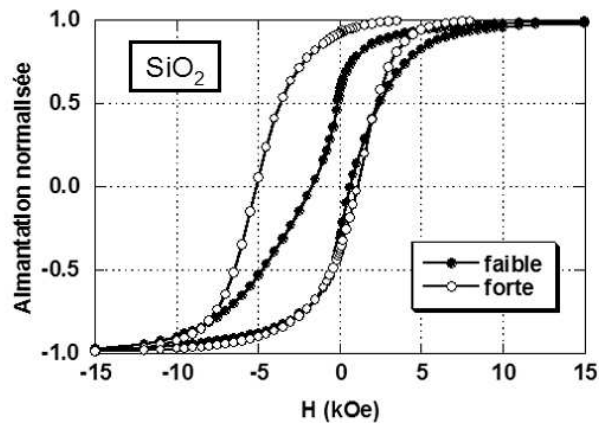


FIG. 3.17 – Cycles d’hystérésis d’agrégats de 5 nm de diamètre oxydés (2000 L) et posés sur SiO_2 pour des densités faible et forte de particules. L’aimantation est normalisée par rapport à la valeur de l’aimantation à la saturation à 30 kOe.

la densité est élevée, le champ de décalage est multiplié par quatre, le champ coercitif par trois, et la rotation de l’aimantation apparaît plus uniforme. Nous attribuons ces phénomènes à la formation d’une couche continue d’oxyde de cobalt (connexion entre les coquilles d’oxyde liée à la forte densité d’agrégats).

Pour les agrégats C/C déposés sur une couche AF de NiO et de CoO, les champs de décalage sont très élevés, même dans le cas où la densité est bien en dessous du seuil de percolation. Les cycles d’hystérésis sont présentés à la figure 3.18. On ne constate pas de différence significative des champs de décalage et des champs coercitifs pour les couches de faible et de forte densité. La couche AF, qui entraînait un couplage faible pour les agrégats F déposés en faible densité, couple maintenant les agrégats C/C de faible densité aussi efficacement que pour des agrégats déposés en forte densité.

Si on compare ce qui se passe pour les agrégats C/C en faible et forte densité sur CoO, NiO et en forte densité sur SiO_2 , on constate que dès que la couche AF est plus ou moins continue, soit par la forte densité d’agrégats C/C, soit par la connexion via la couche mince de CoO ou NiO, on a une forte augmentation de l’échange.

De plus, on peut noter que pour des agrégats C/C en faible densité, le couplage d’échange est similaire sur CoO et NiO, alors que pour les agrégats F en faible densité, nous avons vu qu’il est plus important sur CoO. Si un couplage entre les agrégats, via une couche AF est nécessaire pour obtenir un effet maximum, l’interface CoO/Co obtenue par oxydation des agrégats de cobalt est la seule qui permette de forts champs de décalage, sans doute grâce à la plus forte anisotropie du CoO.

Cela est aussi vérifié pour les échantillons de type 6 où la couche AF est déposée au-dessus d’agrégats F, à la place de l’alumine. Comme nous l’avons vu plus haut, contrairement à ce que

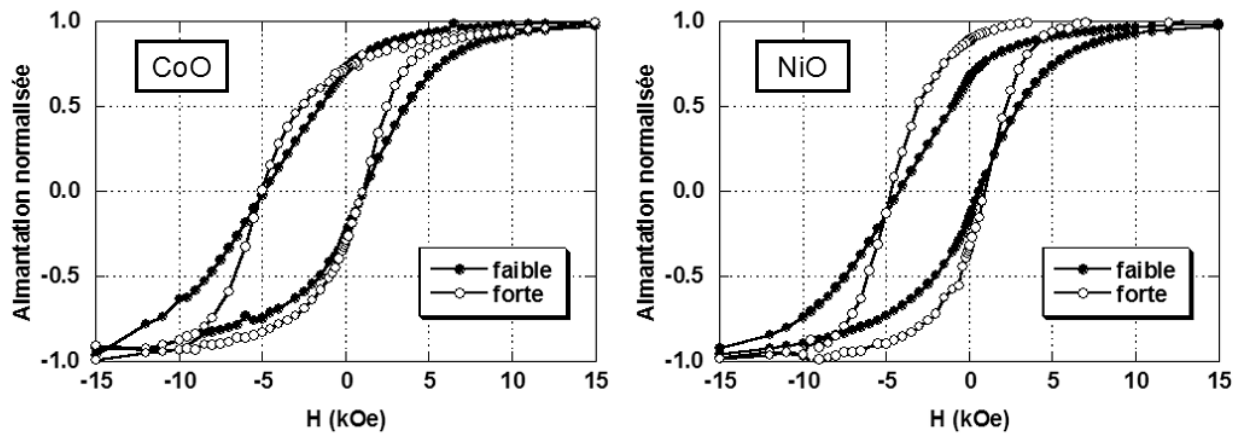


FIG. 3.18 – Cycles d’hystérésis d’agrégats de 5 nm de diamètre oxydés (2000 L) et posés sur une couche mince de CoO (gauche) ou de NiO (droite). Les aimantations sont normalisées par rapport à la valeur de l’aimantation à la saturation à 30 kOe.

nous avons observé avec l’alumine, les agrégats perdent plus de la moitié de leur aimantation à cause d’une oxydation non contrôlée lors de la pulvérisation des cibles de CoO et de NiO. Ces deux systèmes sont donc similaires à des agrégats C/C recouverts d’une matrice CoO ou NiO. Le cœur F de ces agrégats étant plus petit, les champs de décalage et les champs coercitifs sont plus élevés que lorsque les agrégats C/C sont posés sur CoO ou NiO.

On peut estimer l’énergie de couplage interfacial σ entre les agrégats et la couche AF à partir de l’expression 3.21. Pour les agrégats C/C en faible densité sur SiO₂, on suppose que l’interaction d’échange est homogène à la surface des agrégats. On trouve une énergie de couplage interfacial de 0.07 erg.cm⁻², ce qui est assez faible. De même pour les agrégats en forte densité sur SiO₂, si l’interaction d’échange est homogène à la surface des agrégats, on trouve une énergie de couplage interfacial de 0.2 erg.cm⁻². Cette augmentation est liée à la connectivité des coquilles AF, donc à un plus grand volume AF impliqué dans le couplage d’échange F/AF.

On a également utilisé cette expression pour calculer σ dans les configurations C/C sur AF et F sur AF. Bien que le modèle ne soit pas bien adapté à ces systèmes, les valeurs trouvées donnent une idée de l’efficacité du couplage.

Pour les agrégats C/C posés sur un film mince AF, l’énergie de couplage interfacial est comprise entre 0.2 et 0.3 erg.cm⁻² (aussi bien pour des faibles que pour des fortes densités).

Enfin, pour les agrégats F déposés en faible densité sur une couche AF, l’énergie de couplage interfacial reflète à la fois la surface de contact réduite à l’interface F/AF et l’énergie d’anisotropie très élevée (Co/CoO : $\sigma = 0.02$ erg.cm⁻² ; Co/NiO : $\sigma = 0.005$ erg/cm⁻²). Si on suppose que l’agrégat ne repose que sur 1/20^{ème} de sa surface, on retrouve une énergie de couplage de 0.1 à 0.4 erg.cm⁻² comparable et même supérieure à celle des agrégats C/C posés sur SiO₂.

Les valeurs des énergies de couplage interfacial pour les différents échantillons de cette section sont résumées dans le tableau 3.8.

Type d'échantillon	σ (erg.cm ⁻²)	
	Faible densité	Forté densité
Agrégats C/C sur SiO ₂	0.07	0.2
Agrégats C/C sur CoO	0.2	0.2
Agrégats C/C sur NiO	0.2	0.2
Agrégats F sur CoO	0.02	0.02
Agrégats F sur NiO	0.005	0.005
Agrégats F* sous CoO	-	0.4
Agrégats F* sous NiO	-	0.3

TAB. 3.8 – Énergie de couplage interfacial σ pour les différents types d'échantillons d'agrégats de 5 – 6 nm de diamètre, étudiés dans cette section.

Pour les agrégats C/C (5 – 6 nm de diamètre) posés sur SiO₂ en forte densité, on remarque que l'énergie de couplage interfacial est comparable à celle obtenue pour un échantillon similaire de la section précédente (type **3 (a)**, $\sigma = 0.4$ erg.cm⁻²). Lorsque les agrégats C/C de 5 nm de diamètre sont déposés en faible densité, on remarque aussi que l'énergie de couplage interfacial est du même ordre de grandeur que pour des agrégats C/C de 2.2 nm de diamètre (type **3 (b)**, $\sigma = 0.07$ erg.cm⁻²). Cela suggère que le paramètre gouvernant σ est le volume de l'AF impliqué dans le couplage d'échange F/AF, qui est plus faible pour des agrégats peu denses ou plus petits.

Températures de blocage

L'étude de la variation de la température de blocage des systèmes F/AF est menée via des mesures de rémanence détaillées à la partie 3.1.2. Les résultats sont présentés à la figure 3.19.

Pour des agrégats F déposés à faible densité sur les trois types de substrats (SiO₂, CoO et NiO), la rémanence à 300 K est quasiment nulle, indiquant qu'à cette température les agrégats sont superparamagnétiques. Sur SiO₂, il n'y a pas de couplage d'échange (faute d'AF), la rémanence à basse température est de 0.5, et les deux courbes de rémanence sont confondues à toutes les températures. Sur NiO, on remarque que les deux courbes sont légèrement différentes jusqu'à 300 K, indiquant que le couplage d'échange est présent jusqu'à la température ambiante. Enfin sur CoO, les deux courbes sont bien distinctes jusqu'à 170 K.

Pour des agrégats C/C déposés sur CoO et SiO₂ en faible densité, les courbes de rémanence se comportent de la même manière et le couplage d'échange est présent jusqu'à 180 K. Sur NiO, on observe aussi une température de blocage proche de 180 K, et de plus une anisotropie supplémentaire présente jusqu'à la température ambiante. Cette augmentation de la température de blocage pour les agrégats C/C sur NiO est similaire à ce qui a été observé avec des multicouches CoO/NiO, dans lesquelles la température d'ordre est fonction du ratio des épaisseurs de CoO et de NiO [107]. Cependant dans notre cas la surface de contact entre la coquille d'oxyde et la couche de NiO est faible, cela expliquerait un bon couplage jusqu'à 180 K, dû à la coquille de CoO (grande surface de contact), puis un faible couplage jusqu'à 300 K avec le NiO (faible surface de contact). Il est aussi possible qu'un couplage direct avec le NiO soit présent, par exemple si la coquille de CoO

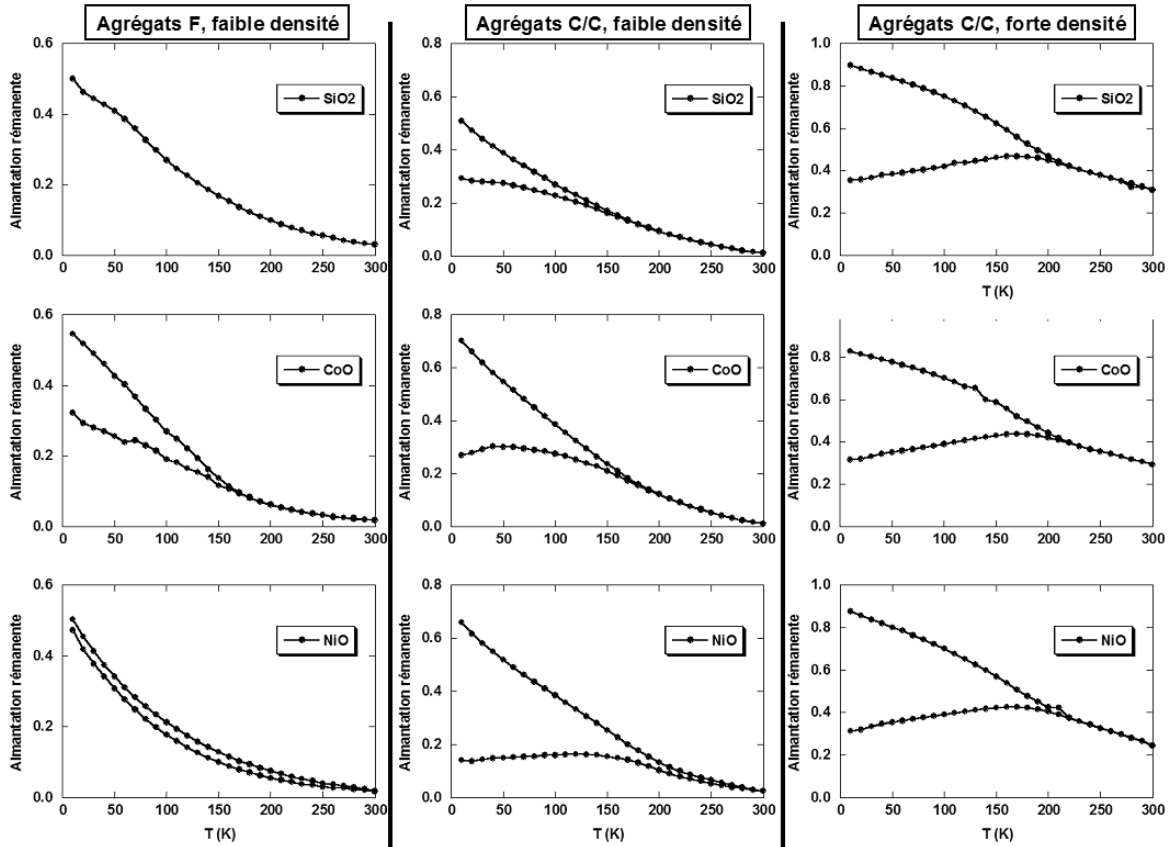


FIG. 3.19 – Courbes de rémanence en fonction de la température pour différentes densités d'agrégats oxydés ou non et posés sur SiO_2 , CoO et NiO . Les valeurs sont normalisées par rapport à l'aimantation à la saturation à 30 kOe.

est incomplète autour du cœur. Ce contact réduit produirait alors un couplage d'échange avec les agrégats jusqu'à la température ambiante. Autrement, si la coquille est complète mais non antiferromagnétique au-dessus de 200 K, un couplage indirect pourrait être présent, comme celui observé entre le permalloy et le CoO à travers une couche d'espacement métallique [108].

À forte densité, les courbes de rémanence pour des agrégats C/C posés sur les trois types de substrats sont toutes identiques, avec une température de blocage AF de 200 K. La rémanence à température ambiante est proche de 0.3 comme dans le cas des agrégats F non oxydés déposés en forte densité sur SiO_2 (section 3.3.2). Cela indique que les agrégats ne sont plus superparamagnétiques à cause du couplage entre eux, et non à cause du couplage d'échange avec la couche AF. Cela peut être attribué à la formation d'un verre de spin géant (Correlated Super-Spin Glass) avec des agrégats couplés [109] ou à la présence d'interactions dipolaires entre agrégats [110], qui conduisent à un champ coercitif et une rémanence plus faible.

Enfin, nous avons mesuré la température de blocage AF d'une couche de CoO de 10 nm d'épaisseur (identique à celle sur laquelle sont posés les agrégats) en interaction d'échange avec une couche mince de cobalt de 10 nm. Nous avons aussi obtenu une température de blocage AF T_{bAF} d'environ 180 K. Cette valeur est relativement différente de la température de Néel de l'oxyde

de cobalt massif (291 K). Cependant comme elle est proche de ce que l'on obtient avec des agrégats de cobalt, on peut dire que la réduction de T_{bAF} (par rapport au massif) n'est pas due à un mauvais blocage des agrégats mais aux propriétés intrinsèques à la couche de CoO que nous fabriquons, par exemple son épaisseur. Ambrose *et coll.* ont mesuré une diminution de la température de Néel de couches minces de CoO (fabriquées par pulvérisation RF) lorsque l'épaisseur des couches diminue [30]. Les auteurs attribuent ce résultat à un effet de taille finie.

Pour la couche mince de 20 nm de NiO, nous n'avons pas eu les moyens de mesurer la température de blocage AF. On peut dire néanmoins qu'elle est supérieure à la température ambiante puisque nous avons mesuré un champ de décalage de 50 Oe à 300 K sur le cycle d'hystérésis d'une couche mince de cobalt de 3 nm d'épaisseur en interaction d'échange avec notre couche de NiO de 20 nm d'épaisseur. Par ailleurs, les températures de blocage AF attendues pour le NiO d'après la littérature varient selon le type de dépôt et l'épaisseur de la couche et sont comprises entre 450 K et 480 K pour des couches minces polycristallines [8].

Conclusion

Nos résultats indiquent qu'avec des agrégats la présence d'une couche AF continue permet d'obtenir une anisotropie d'échange maximale. Cette connectivité peut provenir soit du contact direct entre les agrégats C/C, soit du contact via une couche mince de CoO ou NiO, avec une efficacité à peu près égale. Dans tous les cas, l'énergie de couplage interfacial σ est comprise entre 0.2 et 0.3 erg.cm⁻². Lorsque l'oxyde AF n'est pas continu, par exemple pour une densité faible d'agrégats C/C sur SiO₂, cette valeur est divisée par trois.

Nous avons aussi observé qu'une couche mince AF induit un fort champ de décalage pour les agrégats C/C, mais qu'elle n'induit qu'un faible champ de décalage avec les agrégats F. Malheureusement, comme les agrégats F s'oxydent lorsqu'ils sont recouverts de CoO ou de NiO, il n'est pas possible de comparer le couplage d'échange des agrégats F dans une matrice AF avec celui des agrégats C/C.

En ce qui concerne la température de blocage AF du CoO, on constate qu'elle ne varie pas de façon significative entre des agrégats C/C isolés (180 K), des agrégats F sur CoO (180 K), ou des agrégats C/C sur CoO avec une densité faible (200 K) ou forte (230 K). Par ailleurs, nous avons mesuré la température de blocage AF d'une couche de 10 nm d'épaisseur (identique à celle sur laquelle sont posés les agrégats) en interaction d'échange avec une couche mince de cobalt de 10 nm. Nous avons aussi obtenu une température de blocage AF d'environ 180 K (à comparer à la température de Néel du CoO massif). Cela indique que bien que l'on n'ait pas d'information sur la structure cristallographique de la couche de CoO, ses propriétés magnétiques sont comparables

Il convient aussi de noter que les températures de blocage restent relativement proches alors que les champs de décalage varient d'un facteur 10. De plus, le couplage d'échange F/AF n'a pas d'effet sur la rémanence à la température ambiante et plus particulièrement, sur la transition superparamagnétique des agrégats.

3.5 Discussion des résultats avec le modèle cœur/coquille F/AF

Dans cette partie nous présentons une analyse des propriétés magnétiques d'une assemblée d'agrégats C/C posés sur SiO₂ (échantillon de type **3**). Nous avons utilisé le modèle cœur/coquille (partie 3.3.1) pour ajuster nos résultats, l'objectif étant de déterminer les constantes d'anisotropie des matériaux ainsi que de mettre en évidence la partie de l'AF qui ancre le F.

3.5.1 Détermination de la constante d'anisotropie de l'AF

Sur la figure 3.20, nous avons reporté les valeurs du champ de décalage pour les agrégats C/C posés sur SiO₂, toutes tailles confondues.

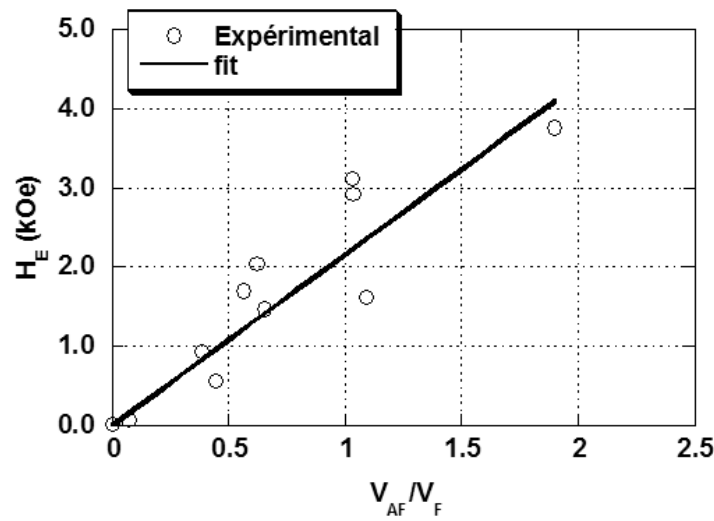


FIG. 3.20 – Champs de décalage d'agrégats C/C posés sur SiO₂ en fonction du ratio des volumes AF et F. L'ajustement est obtenu avec l'expression 3.14 du champ de décalage pour une constante d'anisotropie de l'AF $K_{AF}^{min} = 3 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

L'ajustement est réalisé avec l'expression 3.14 du champ de décalage, que l'on rappelle ici :

$$H_E < \frac{K_{AF}}{M_F} \frac{V_{AF}}{V_F}$$

où M_F est l'aimantation du cobalt massif (1400 emu.cm⁻³). Le meilleur ajustement est obtenu pour une constante d'anisotropie K_{AF}^{min} de $3 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

La valeur K_{AF}^{min} obtenue est une limite inférieure. Cela signifie qu'un champ de décalage existe si l'anisotropie de la coquille est supérieure à $3 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$. Cette valeur n'est pas aberrante dans la mesure où la valeur de K_{AF} généralement admise pour le CoO dans la littérature est 100 fois plus élevée [23]. De plus, s'il s'avère que la coquille n'est pas entièrement AF, cette valeur indique qu'une petite partie de la coquille constituée de CoO d'anisotropie $K_{AF} = 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$, suffit à assurer que l'AF ne se retourne pas lors du renversement de l'agrégat.

3.5.2 Analyse du champ coercitif

Sur la figure 3.21, nous avons reporté toutes les valeurs du champ coercitif pour les agrégats C/C posés sur SiO₂ en distinguant les agrégats de 2.2 et de 6 nm. La valeur en $1/D_F = 0$ est celle des agrégats non oxydés.

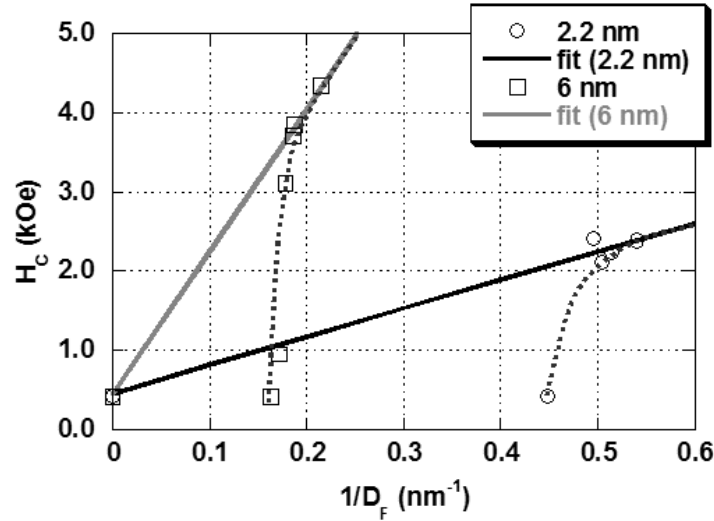


FIG. 3.21 – Champs coercitifs d'agrégats C/C posés sur SiO₂ en fonction de l'inverse du diamètre. L'ajustement est obtenu avec l'expression 3.20 du champ coercitif pour les constantes d'anisotropie du tableau 3.9. Les courbes en pointillés sont des guides pour les yeux.

On constate que les valeurs du champ coercitif sont assez différentes pour les agrégats de 2.2 et de 6 nm de diamètre. Il n'est pas possible d'ajuster de façon unique ces résultats avec l'expression 3.20 du champ coercitif, que l'on rappelle ici :

$$H_C = \frac{K_{Co}}{M_F} + \frac{6 K_S}{M_F} \frac{1}{D_F}$$

où M_F est l'aimantation du cobalt massif (1400 emu.cm⁻³). Nous avons utilisé cette expression en considérant indépendamment les deux populations d'agrégats. Dans ce cas l'ajustement est possible et les valeurs des constantes d'anisotropie utilisées pour l'ajustement sont indiquées dans le tableau 3.9.

Agrégats C/C de 2.2 nm		Agrégats C/C de 6 nm	
K_{Co}	K_S	K_{Co}	K_S
(erg.cm ⁻³)	(erg.cm ⁻²)	(erg.cm ⁻³)	(erg.cm ⁻²)
5.85×10^5	0.084	5.70×10^5	0.42

TAB. 3.9 – Paramètres d'ajustement des champs coercitifs d'agrégats C/C posés sur SiO₂.

La constante d'anisotropie K_{Co} correspond à une contribution intrinsèque de l'anisotropie des agrégats de cobalt. On constate que pour les deux populations d'agrégats les valeurs de K_{Co} sont très proches. De plus, elles sont comparables à celles obtenues avec l'ajustement du cycle d'hystérésis d'une assemblée d'agrégats recouverts d'alumine en l'absence d'AF (constantes d'anisotropie comprises entre 0.1×10^6 et 2.54×10^6 erg.cm⁻³, cf. section 3.2).

La constante d'anisotropie K_S caractérise l'anisotropie de surface des agrégats de cobalt. On constate que les valeurs sont différentes pour les agrégats de 2.2 ou de 6 nm. Dans la littérature, pour des agrégats de cobalt cfc non oxydés, on trouve des valeurs de K_S comprises entre 0.20 et 0.33 erg.cm⁻² [61, 95]. Pour les agrégats de 6 nm, nous mesurons une valeur plus élevée, ce qui est raisonnable si l'on tient compte de l'anisotropie de surface supplémentaire créée par la coquille d'oxyde. Par contre, pour les agrégats de 2.2 nm la diminution de l'anisotropie de surface est surprenante.

Dans tous les cas, les valeurs de l'anisotropie de surface sont bien inférieures à ce qui est mesuré sur des films minces de cobalt [111, 112]. Pour des agrégats supposés sphériques la contribution de l'anisotropie de surface à la barrière d'énergie d'anisotropie serait nulle (symétrie parfaite). La contribution de la surface dans l'anisotropie effective des agrégats vient donc des inhomogénéités de la coquille par rapport au modèle sphérique. De ce fait on s'attend à ce que la contribution de surface soit plus faible que celle que l'on trouve dans des couches minces.

On peut rappeler enfin que dans le modèle du champ coercitif utilisé ici, on ne tient pas compte de l'augmentation de la barrière d'énergie d'anisotropie liée au couplage F/AF. Seule l'augmentation du champ coercitif liée à la présence d'une coquille d'oxyde est considérée.

3.5.3 Analyse du champ de décalage

Sur la figure 3.22, nous avons reporté les valeurs du champ de décalage en fonction de l'inverse du diamètre des agrégats C/C posés sur SiO₂ en distinguant les agrégats de 2.2 et de 6 nm. La valeur en $1/D_F = 0$ est celle des agrégats non oxydés. Les valeurs du champ de décalage sont assez différentes pour les agrégats de 2.2 et de 6 nm de diamètre. Comme pour le champ coercitif, il n'est pas possible d'ajuster de façon unique ces résultats avec l'expression 3.22 du champ de décalage, que l'on rappelle ici :

$$H_E = \frac{6 \sigma}{M_F} \frac{1}{D_F}$$

où M_F est l'aimantation du cobalt massif (1400 emu.cm⁻³). Nous avons utilisé cette expression en considérant indépendamment les deux populations d'agrégats. Dans ce cas l'ajustement est possible asymptotiquement aux grandes valeurs de $1/D_F$, avec des énergies de couplage interfacial de 0.07 et 0.40 erg.cm⁻², respectivement pour les agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre.

Pour les diamètres D_F les plus grands de chacune des deux populations d'agrégats C/C (correspondant aux épaisseurs les plus petites de la coquille d'oxyde), les valeurs du champ de décalage s'écartent du modèle et, à la limite, s'annulent pour les agrégats non oxydés (pas de coquille AF). Autrement dit, outre le fait qu'il n'existe pas une unique énergie de couplage interfacial pour les agrégats C/C, le modèle ne reproduit pas le comportement du champ de décalage pour les plus

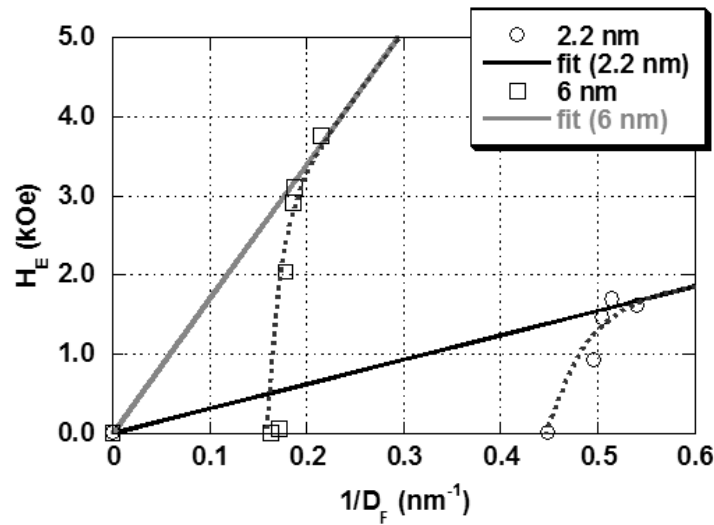


FIG. 3.22 – Champs de décalage d’agrégats C/C posés sur SiO₂ en fonction de l’inverse du diamètre F. L’ajustement est obtenu avec l’expression 3.22 du champ de décalage. Les courbes en pointillés sont des guides pour les yeux.

faibles épaisseurs d’AF. Ces résultats suggèrent une épaisseur minimum de l’AF pour observer un bon couplage interfacial F/AF ($\sigma = 0.40 \text{ erg.cm}^{-2}$), épaisseur que l’on peut évaluer approximativement à 7 Å.

Dans ce modèle on suppose que la surface de contact F/AF est homogène sur tout l’agrégat. La différence de comportement du champ de décalage entre les agrégats de 2.2 et de 6 nm peut provenir de l’inhomogénéité de la coquille.

3.5.4 Analyse en fonction du volume de la coquille AF

Comme l’interaction d’échange est à courte portée, il est logique d’utiliser une analyse surfacique du couplage d’échange F/AF. Cependant, nous avons vu que les champs de décalage et les champs coercitifs des agrégats de cobalt C/C ne sont reproduits par ce modèle que si l’épaisseur de l’AF est suffisante, de l’ordre de 7 Å. Nous avons été surpris de constater que, quand on représente les résultats en fonction du volume de l’AF ou du rapport des volumes V_{AF}/V_F , on observe une très bonne corrélation, valable quel que soit le diamètre des agrégats (voir par exemple la figure 3.20). Nous reprenons ci-dessous l’analyse des données en ces termes.

Champ de décalage

Si l’on considère non plus un couplage interfacial mais un couplage volumique, l’expression 3.21 devient

$$H_E M_F V_F = \sigma' V_{AF} \quad (3.23)$$

où σ' est une énergie de couplage volumique (en erg.cm^{-3}) et V_{AF} le volume de la coquille AF.

Le champ de décalage s'écrit alors

$$H_E = \frac{\sigma'}{M_F} \frac{V_{AF}}{V_F} \quad (3.24)$$

Sur la figure 3.23 nous avons reporté les valeurs du champ de décalage de tous les agrégats C/C posés sur SiO₂ (agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre).

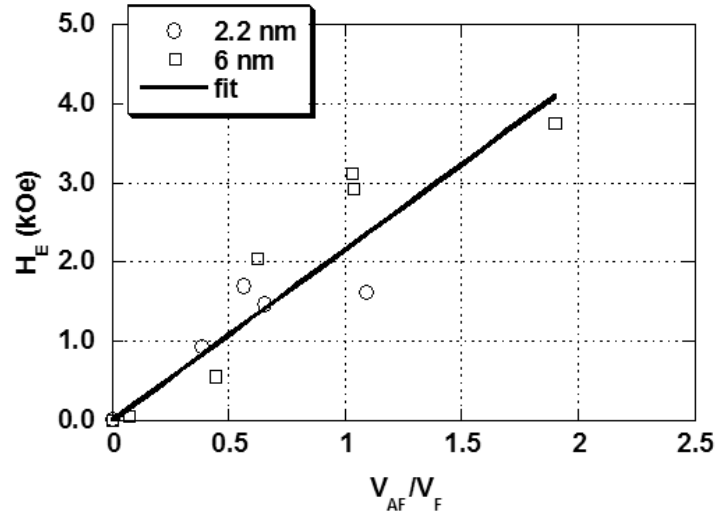


FIG. 3.23 – Analyse volumique des champs de décalage d'agrégats C/C posés sur SiO₂. L'ajustement est obtenu avec l'expression 3.24 du champ de décalage pour une énergie de couplage volumique de $\sigma' = 3 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

On constate que quel que soit le diamètre des agrégats la variation du champ de décalage est bien décrite en fonction du ratio des volumes de l'AF et du F pour une énergie de couplage volumique de $\sigma' = 3 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$. Cette énergie de couplage serait liée à un volume AF qui bloquerait l'aimantation des agrégats. Cela signifie que pour des agrégats de cobalt C/C, tout le volume de l'AF serait impliqué dans le couplage d'échange F/AF.

Champ coercitif

De même pour le champ coercitif, si l'on considère non plus une constante d'anisotropie surfacique mais une constante d'anisotropie volumique, l'expression 3.16 devient

$$H_C M_F V_F = V_F K_{Co} + V_{AF} K'_S. \quad (3.25)$$

où K'_S est une constante d'anisotropie induite par l'interaction d'échange avec le volume de l'AF (en erg.cm^{-3}) et V_{AF} le volume de la coquille AF.

Le champ coercitif s'écrit alors

$$H_C = \frac{K_{Co}}{M_F} + \frac{K'_S}{M_F} \frac{V_{AF}}{V_F}. \quad (3.26)$$

Sur la figure 3.24 nous avons reporté les valeurs du champ coercitif de tous les agrégats C/C posés sur SiO₂ (agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre).

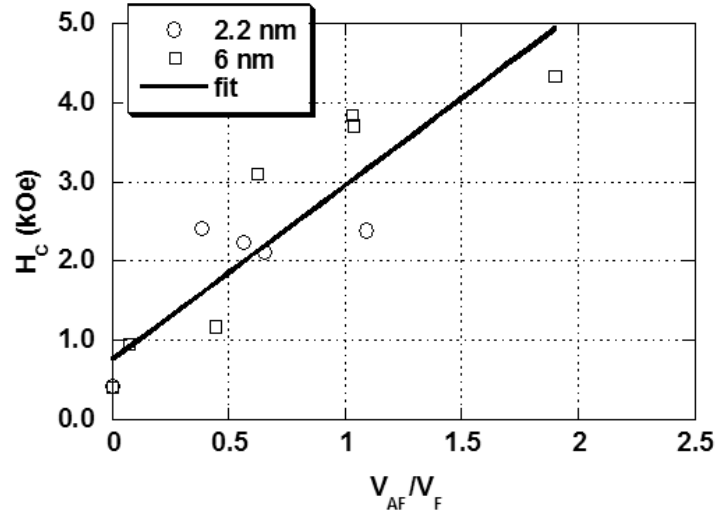


FIG. 3.24 – Analyse volumique des champs coercitifs d'agrégats C/C posés sur SiO₂. L'ajustement est obtenu avec l'expression 3.26 du champ coercitif pour des constantes d'anisotropie $K_{Co} = 1.03 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $K'_S = 3.02 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Comme pour le champ de décalage, la variation du champ coercitif d'agrégats de cobalt C/C est relativement bien décrite en fonction du ratio des volumes de l'AF et du F. La constante d'anisotropie K'_S que l'on déduit de l'ajustement correspond à une anisotropie supplémentaire liée à la présence d'une coquille d'oxyde AF, qui s'ajoute à la contribution du cœur F.

Constante d'anisotropie effective

L'analyse qui vient d'être faite pour le champ coercitif peut être menée pour les constantes d'anisotropie effective en remplaçant H_C par $M_F K_F$ dans l'équation 3.24.

On en déduit l'expression des constantes d'anisotropie effective K_F :

$$K_F = K_{Co} + K'_S \frac{V_{AF}}{V_F}. \quad (3.27)$$

Sur la figure 3.25 nous avons reporté les valeurs des constantes d'anisotropie effective de tous les agrégats C/C posés sur SiO₂ (agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre).

La variation des constantes d'anisotropie effective d'agrégats de cobalt C/C est relativement bien décrite en fonction du ratio des volumes de l'AF et du F avec des constantes d'anisotropie K_{Co} et K_V identiques à celles utilisées pour ajuster les champs coercitifs.

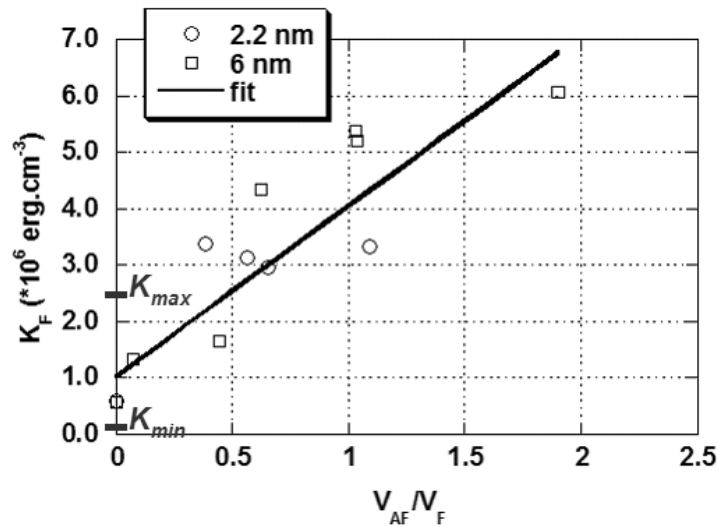


FIG. 3.25 – Analyse volumique des constantes d’anisotropie effective d’agrégats C/C posés sur SiO₂. L’ajustement est obtenu avec l’expression 3.27 de l’anisotropie effective pour des constantes d’anisotropie $K_{Co} = 1.03 \times 10^6$ erg.cm $^{-3}$ et $K'_S = 3.02 \times 10^6$ erg.cm $^{-3}$. Les valeurs K_{min} et K_{max} (pour $V_{AF}/V_F = 0$) correspondent aux valeurs minimales et maximales des constantes d’anisotropie effective obtenues par l’ajustement du cycle d’hystérésis (modèle de Stoner-Wohlfarth) d’une assemblée d’agrégats de cobalt non oxydés recouverts d’alumine (cf. section 3.2.2).

Sur la figure 3.25 nous avons reporté les valeurs minimales et maximales des constantes d’anisotropies effectives obtenues par l’ajustement avec le modèle de Stoner-Wohlfarth du cycle d’hystérésis d’une assemblée d’agrégats de cobalt non oxydés recouverts d’alumine (cf. section 3.2.2) et qui correspondent donc à $V_{AF}/V_F = 0$. À partir de $V_{AF}/V_F = 0.4$, on constate que l’anisotropie effective des agrégats C/C est bien supérieure à celle d’agrégats F. Cette augmentation est probablement due à la coquille d’oxyde AF entourant les agrégats, comme prévu par certains modèles [35, 36].

Nos systèmes ne sont pas superparamagnétiques à température ambiante si $KV > 25k_B T$. Pour des agrégats de 2.2 et 6 nm de diamètre cela correspond respectivement à $K_F > 2.7 \times 10^8$ et $K_F > 1.3 \times 10^7$ erg.cm $^{-3}$. Ces valeurs sont bien plus élevées que les anisotropies reportées sur la figure 3.25. Dans la gamme des épaisseurs d’oxyde que nous avons étudiées, l’augmentation de la barrière d’énergie d’anisotropie liée à la présence d’une coquille AF ne permet donc pas de vaincre la limite superparamagnétique des agrégats. Même si l’on augmente cette barrière de la contribution liée au couplage F/AF, on ne peut toujours pas atteindre, dans notre cas, la limite superparamagnétique : les mesures d’aimantation d’agrégats C/C à la température ambiante montrent qu’ils sont superparamagnétiques. Pour obtenir des agrégats non superparamagnétiques à température ambiante, il faudrait en extrapolant $V_{AF}/V_F = 4$ pour des agrégats de 6 nm de diamètre.

Nos résultats sont différents de ce qui a été observé sur des agrégats de cobalt oxydés noyés dans une matrice de CoO. Skumryev *et coll.* [2] ont montré qu’avec ce type de système il est possible de vaincre la limite superparamagnétique des agrégats. La technique de fabrication n’est

pas la même : les agrégats cfc sont oxydés puis noyés dans une matrice d'oxyde ; la différence majeure avec notre système d'agrégats C/C est donc sans doute le volume d'AF impliqué dans le processus d'échange.

3.5.5 Conclusion

Le modèle d'agrégat cœur/coquille F/AF permet de reproduire assez fidèlement la variation des champs coercitifs et des champs de décalage d'agrégats de cobalt C/C, mais il faut considérer séparément chaque diamètre d'agrégats, et ne regarder que le comportement pour une grande épaisseur d'AF. Par contre, si l'on tient compte du volume de l'AF et non uniquement la surface de contact entre le F et l'AF, on obtient une bien meilleure description des résultats pour tous les diamètres et toutes les épaisseurs d'AF étudiées.

La présence d'une coquille d'oxyde entraîne une augmentation de l'anisotropie effective des agrégats de cobalt. Il est possible grâce au couplage d'échange F/AF d'augmenter la température de blocage de l'aimantation des agrégats de cobalt.

Pour les autres systèmes F/AF (agrégats C/C posés sur AF, agrégats F posés sur AF et agrégats F sous AF), les différentes analyses proposées ici ne permettent pas de décrire le comportement des champs de décalage ni des champs coercitifs. Pour cela, il faut tenir compte du volume de la couche mince AF impliqué dans le couplage d'échange avec les agrégats, ce qui n'est pas évident à déterminer.

3.6 Conclusion du chapitre

Nous avons vérifié que le comportement magnétique d'une assemblée d'agrégats de cobalt se fait par rotation cohérente de l'aimantation. Le modèle de Stoner-Wohlfarth reproduit bien les cycles d'aimantation des agrégats si l'on tient compte d'une distribution isotrope des axes de facile aimantation et d'une distribution homogène des constantes d'anisotropie. Nous montrerons au chapitre suivant que la dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie peut être attribuée à la structure icosaédrique des agrégats de cobalt.

Nous avons observé une anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt au contact d'un matériau AF. La présence d'une couche AF continue, qui connecte les agrégats entre eux, permet d'obtenir une valeur maximale de l'anisotropie d'échange. Cette connectivité peut provenir soit du contact direct entre les agrégats C/C (forte densité), soit du contact via une couche mince de CoO ou NiO, avec une efficacité à peu près égale. Les valeurs de l'énergie d'interface sont alors comparables à celles de la littérature.

Pour les agrégats C/C posés sur SiO₂, les effets du couplage d'échange F/AF sont importants du fait de la structure cœur/coquille. L'analyse du couplage d'échange F/AF ne décrit pas complètement les variations du champ de décalage et du champ coercitif d'agrégats de cobalt C/C. Nous avons constaté que le champ de décalage et le champ coercitif sont plutôt proportionnel à la fraction volumique d'AF par rapport au F, suggérant que c'est l'ensemble de la coquille AF d'oxyde de cobalt qui ancre le cœur F.

3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UNE ASSEMBLÉE D'AGRÉGATS DE COBALT

Enfin, la température de blocage AF du système cœur/coquille atteint 200 K pour les plus grandes épaisseurs d'AF. De plus, la présence d'une coquille AF autour du cœur F induit une anisotropie supplémentaire qui augmente la température de transition superparamagnétique des agrégats jusqu'à 250 K, pour les plus gros d'entre eux. Cette anisotropie supplémentaire n'est cependant pas suffisante pour vaincre la limite superparamagnétique des agrégats de cobalt à 300 K. Les seuls effets observés sur la rémanence des agrégats à la température ambiante sont des effets de couplage entre agrégats dans les couches de forte densité, qui existent indépendamment de la présence d'un matériau AF.

4

Propriétés magnétiques d'un agrégat de cobalt unique

L'anisotropie magnétique d'un agrégat dépend fortement de sa taille et de sa structure. Dans le cas de particules nanométriques de cobalt, plusieurs travaux ont montré qu'une contribution à la surface des agrégats est responsable d'une augmentation de son anisotropie [96, 98]. Ces mesures ont été réalisées, pour certaines, avec la technique micro-SQUID qui permet de mesurer l'anisotropie d'une nanoparticule unique [22].

Nous avons utilisé cette technique pour mesurer l'anisotropie d'échange d'un agrégat de cobalt icosaédrique unique couplé à un matériau antiferromagnétique (CoO). Jusqu'à présent, les mesures d'anisotropie d'échange ont été réalisées uniquement pour une assemblée d'agrégats.

Dans ce chapitre, nous discuterons dans un premier temps de l'anisotropie magnétique d'un icosaèdre de cobalt seul. Pour cela, le modèle de paires de Néel, basé sur un calcul d'anisotropie locale compatible avec la structure icosaédrique de nos agrégats, est utilisé. Nous discuterons ensuite de l'adaptation de la technique micro-SQUID pour mesurer l'anisotropie d'échange d'un agrégat unique. Nous présenterons enfin les premières mesures de l'anisotropie d'échange sur un agrégat unique couplé à une couche mince de CoO et entouré d'une coquille d'oxyde de cobalt.

4.1 Anisotropie magnétique d'un agrégat de cobalt icosaédrique

Nous avons montré au chapitre 2 que les agrégats de cobalt déposés sont de structure icosaédrique. En ce qui concerne l'anisotropie magnétique de ces nano-objets, la première différence avec le cobalt massif (cfc) vient du fait qu'ils sont intrinsèquement déformés de façon inhomogène. De plus, étant constitués d'un assemblage de 20 tétraèdres cfc mis côte à côte, on peut se demander comment est modifiée la forme des surfaces d'énergie d'anisotropie magnétique par rapport à celle d'un agrégat cfc.

Dans cette partie nous présenterons des calculs d'anisotropie magnétique d'agrégats icosaédriques de cobalt réalisés au sein du laboratoire en collaboration avec le laboratoire de simulations atomistique du CEA-Grenoble [44].

Pour ce calcul, on a considéré les structures icosaédriques relaxées par la méthode atomistique (cf. partie 2.3.1 du chapitre 2) à la différence près que pour décrire l'anisotropie magnétique d'un agrégat il faut aussi tenir compte des agrégats dont le remplissage de la couche externe est intermédiaire.

La question se pose de déterminer la séquence de remplissage des faces d'un icosaèdre. Dans la littérature, cette étude a été réalisée par des expériences au voisinage du seuil de photoionisation d'agrégats icosaédriques en vol [48, 67] et par des calculs d'énergie de structure [113]. On retiendra que d'une part la croissance d'un icosaèdre se fait couche par couche, et que d'autre part, le remplissage des faces triangulaires d'une couche donnée obéit à une séquence particulière que l'on a représentée à la figure 4.1 pour un icosaèdre de 8 couches. Les faces sont remplies par pentagones successifs de façon à minimiser l'énergie de surface de la structure. On parle de remplissage en forme de «parapluie» [67].

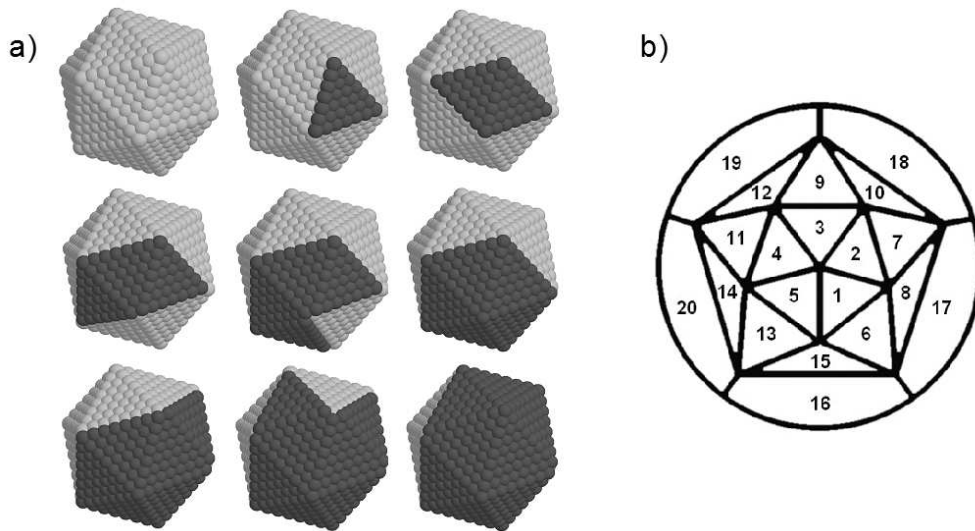


FIG. 4.1 – a) Séquence de remplissage de la couche externe d'un icosaèdre de huit couches. La figure se lit de gauche à droite et de bas en haut. En haut à gauche : icosaèdre de huit couches ; en bas à droite : icosaèdre de huit couches avec 8 faces remplies ; b) projection stéréographique d'un icosaèdre. Les numéros indiquent l'ordre de remplissage des 20 faces d'un icosaèdre.

Dans cette partie, on ne considère que des agrégats de cobalt icosaédriques libres, c'est-à-dire sans coquille ni en matrice. L'anisotropie magnétique d'agrégats de cobalt icosaédriques est calculée pour des tailles d'agrégats comprises entre quatre couches complètes (147 atomes, soit 1.5 nm de diamètre) et onze couches complètes (3871 atomes, soit 4.3 nm de diamètre), en tenant compte de la séquence de remplissage des vingt faces de l'icosaèdre.

4.1.1 Modélisation de l'anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique exprime le fait que l'énergie d'un cristal varie en fonction de l'orientation de son aimantation. Pour décrire l'anisotropie d'un agrégat il faut considérer différentes

contributions : l'énergie magnéto-cristalline, l'énergie de surface, l'énergie magnéto-statique et l'énergie magnéto-élastique.

Dans le formalisme classique, les énergies magnéto-cristalline (E_{mc}) et magnéto-élastique (E_{me}) d'un cristal cubique s'expriment en fonction de l'angle que fait l'aimantation avec les directions cristallographiques principales du cristal. Aux premiers ordres on peut écrire :

$$E_{mc} = K_4(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_z^2\alpha_x^2) + K_6(\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2) \quad (4.1)$$

$$E_{me} = B_1(\alpha_x^2e_{xx} + \alpha_y^2e_{yy} + \alpha_z^2e_{zz}) + 2B_2(\alpha_x\alpha_ye_{xy} + \alpha_y\alpha_z e_{yz} + \alpha_z\alpha_x e_{zx}) \quad (4.2)$$

Dans ces expressions, les α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation, et e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} sont les composantes du tenseur de déformation du cristal cubique ; les paramètres K_4 , K_6 et B_1 , B_2 sont respectivement les constantes d'anisotropie et les constantes magnéto-élastiques du cristal.

Cette représentation n'est pas la plus adaptée pour calculer l'anisotropie d'un agrégat icosaédrique pour deux raisons. La première vient du fait que les trois directions cubiques principales changent d'orientation d'un tétraèdre cfc à l'autre. On ne peut pas les définir de façon unique pour toute la structure. La seconde raison vient du fait que l'énergie magnéto-élastique aux premiers ordres, telle qu'elle est définie plus haut, permet de décrire uniquement les déformations homogènes d'un cristal. Dans le cas de l'icosaèdre, ce n'est pas suffisant puisque comme nous l'avons montré au chapitre 2, la déformation dans cette structure est inhomogène.

Par ailleurs, dans l'énergie magnétique de l'agrégat, il y a une contribution de la surface à l'anisotropie que l'on souhaite caractériser.

Comme alternative au formalisme classique, on a utilisé le modèle de paires de Néel. Il permet d'exprimer l'anisotropie magnétique en l'absence de symétrie à longue portée (liée à une surface ou un désordre structurel) [114]. L'énergie selon l'orientation de l'aimantation est calculée localement pour chaque atome en fonction de l'angle ϕ_{ij} entre l'aimantation locale et le vecteur joignant cet atome à ses voisins. La figure 4.2 illustre la notation utilisée.

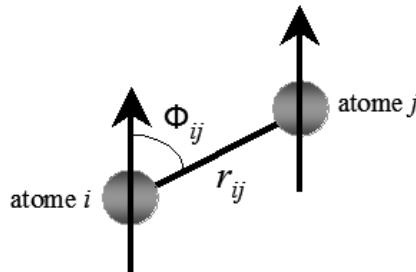


FIG. 4.2 – Représentation schématique d'une paire d'atomes dans le modèle de paires de Néel.

L'énergie totale est obtenue par une somme sur toutes les paires d'atomes. Cependant on limitera la somme aux premiers voisins, considérant que les interactions mises en jeu sont de faible

portée. Les interactions dipolaires, à longue portée, responsables de l'anisotropie de forme, ne sont pas prises en compte par le formalisme de Néel. Elles seront calculées à part.

L'énergie de paires de Néel peut être développée sur la base des polynômes de Legendre P_n pairs. La somme sur toutes les paires d'atomes premiers voisins (pv) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{Néel} &= \sum_{i,j}^{pv} [L(r_{ij})P_2(\phi_{ij}) + Q(r_{ij})P_4(\phi_{ij}) + R(r_{ij})P_6(\phi_{ij}) + \dots] \\
 &= \sum_{i,j}^{pv} \left[L(r_{ij}) \left(\cos^2 \phi_{ij} - \frac{1}{3} \right) + Q(r_{ij}) \left(\cos^4 \phi_{ij} - \frac{6}{7} \cos^2 \phi_{ij} + \frac{3}{35} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + R(r_{ij}) \left(\cos^6 \phi_{ij} - \frac{15}{11} \cos^4 \phi_{ij} + \frac{5}{11} \cos^2 \phi_{ij} - \frac{5}{231} \right) + \dots \right] \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

où ϕ_{ij} est l'angle entre le moment magnétique de l'atome i et le vecteur défini par la direction entre les atomes premiers voisins i et j . Les pré-facteurs $L(r_{ij})$, $Q(r_{ij})$ et $R(r_{ij})$ sont des paramètres d'anisotropie qui dépendent de la distance entre paires d'atomes et dont les valeurs doivent être déterminées.

Si les atomes sont dans un environnement cubique (par exemple dans le volume), le premier terme en P_2 ne contribue pas à l'anisotropie. Par contre, si la symétrie est brisée, comme au niveau d'une surface ou dans un environnement contraint, il intervient dans l'énergie d'anisotropie. Ce terme permet de décrire les anisotropies de surface et magnéto-élastique d'un cristal. Dans ce cas Néel a montré que le pré-facteur $L(r_{ij})$ peut être développé en terme de déformation de liaison

$$L(r_{ij}) = L(r_0) + \left(\frac{r_{ij} - r_0}{r_0} \right) r_0 \left(\frac{\partial L}{\partial r} \right)_{r_0}, \quad (4.4)$$

où r_0 est la longueur de la liaison non déformée. En identifiant les expressions 4.2 et 4.3, pour un matériau cfc les termes $L(r_0)$ et $r_0 \left(\frac{\partial L}{\partial r} \right)_{r_0}$ s'expriment en fonction des coefficients magnéto-élastiques B_1 et B_2 du matériau massif de la manière suivante [94] :

$$L(r_0) = \frac{2B_1 - B_2}{4} \quad \text{et} \quad r_0 \left(\frac{\partial L}{\partial r} \right)_{r_0} = \frac{3B_2 - 2B_1}{2} \quad (4.5)$$

Quand le formalisme de Néel est appliqué à des agrégats de taille nanométrique, noyés dans une matrice, les valeurs de $L(r_0)$ et $r_0 \left(\frac{\partial L}{\partial r} \right)_{r_0}$ devraient être différentes du massif. De plus, il n'y a pas de raisons de supposer que ces valeurs soient identiques pour des atomes situés à la surface ou dans le volume de l'agrégat. Pourtant, en utilisant les paramètres du cobalt massif, on obtient une anisotropie qui est 100 fois supérieure à la contribution volumique, ce qui est du même ordre de grandeur que l'anisotropie mesurée dans des agrégats de taille nanométrique. Les valeurs qui suivent seront utilisées, $B_1 = -1.6 \times 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $B_2 = 2.6 \times 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$ [115, 116], ce qui permet d'obtenir $L(r_0) = -1.5 \times 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $r_0 \left(\frac{\partial L}{\partial r} \right)_{r_0} = 5.5 \times 10^8 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Les termes en P_4 et P_6 décrivent l'anisotropie magnéto-cristalline de l'agrégat.

En identifiant les expressions 4.1 et 4.3, pour un matériau cfc les pré-facteurs $Q(r_{ij})$ et $R(r_{ij})$ s'expriment en fonction des constantes magnéto-cristalline du matériau massif par [70] :

$$Q(r_{ij}) = K_4 + \frac{K_6}{11} \quad (4.6)$$

$$R(r_{ij}) = -\frac{4}{39}K_6 \quad (4.7)$$

Dans les calculs on fait de plus l'hypothèse que les moments magnétiques sont colinéaires pour tous les atomes constituant l'agrégat. Cette hypothèse est vérifiée tant que l'énergie d'échange est supérieure à l'énergie d'anisotropie locale. C'est le cas dans le volume d'un agrégat où l'interaction d'échange est de deux à trois ordres de grandeur supérieure à l'anisotropie. Par contre, à la surface, l'anisotropie est bien plus grande et il apparaît sans doute du désordre. Enfin lorsque les agrégats ont leur couche externe incomplète, l'anisotropie de forme contribue à l'énergie d'anisotropie magnétique. Cette énergie, qui n'est pas prise en compte dans le formalisme de Néel, correspond à une énergie dipolaire entre les paires d'atomes et s'écrit (dans l'approximation du macrospin) :

$$E_{dip} = -3M^2 \sum_{i,j} \frac{\cos^2 \phi_{ij}}{r_{ij}^3}, \quad (4.8)$$

où l'on somme sur toutes les paires d'atomes de la structure. On considère ici que l'aimantation est uniforme dans tout l'agrégat et prend la valeur du cobalt massif ($M = 1400 \text{ emu.cm}^{-3}$). Cela se justifie par le fait que l'aimantation à saturation que l'on mesure à basse température est, à 10% près, égale à celle du cobalt massif. C'est aussi en accord avec des travaux réalisés sur de petits agrégats de cobalt, qui ont montré que le moment magnétique moyen par atome pour un agrégat de 150 atomes, augmente de 10%, alors qu'il prend la valeur du matériau massif pour des agrégats de plus de 500 atomes (2 nm de diamètre) [117].

Le modèle de paires de Néel a été utilisé dans des films minces de cobalt déposés sur du cuivre [118], pour lesquels la contribution magnéto-élastique due à un désaccord de maille est mesurable et donne lieu à une contribution uniaxiale de l'anisotropie [119, 120] (la déformation est supposée homogène dans tout le film). D'autre part, ce modèle a aussi été utilisé récemment pour rendre compte de l'anisotropie d'agrégats de cobalt cfc non relaxés [22, 121, 122].

4.1.2 Calcul de l'anisotropie magnétique

Le calcul de l'anisotropie magnétique d'agrégats de cobalt icosaédriques a été effectué sur des agrégats relaxés avec le modèle atomistique [70]. La figure 4.3 illustre la forme de l'anisotropie magnétique d'un agrégat de huit couches d'atomes et avec 5, 10 et 15 faces supplémentaires (représentée sous forme de surfaces d'énergie). L'anisotropie de surface (terme d'énergie en P_2 de l'expression 4.3) et l'anisotropie magnéto-cristalline (terme d'énergie en P_4 et P_6 de l'expression 4.3) sont représentées séparément. Les creux symbolisent des directions d'anisotropie de facile aimantation (minimum d'énergie) et les bosses, des directions de difficile aimantation (maximum d'énergie).

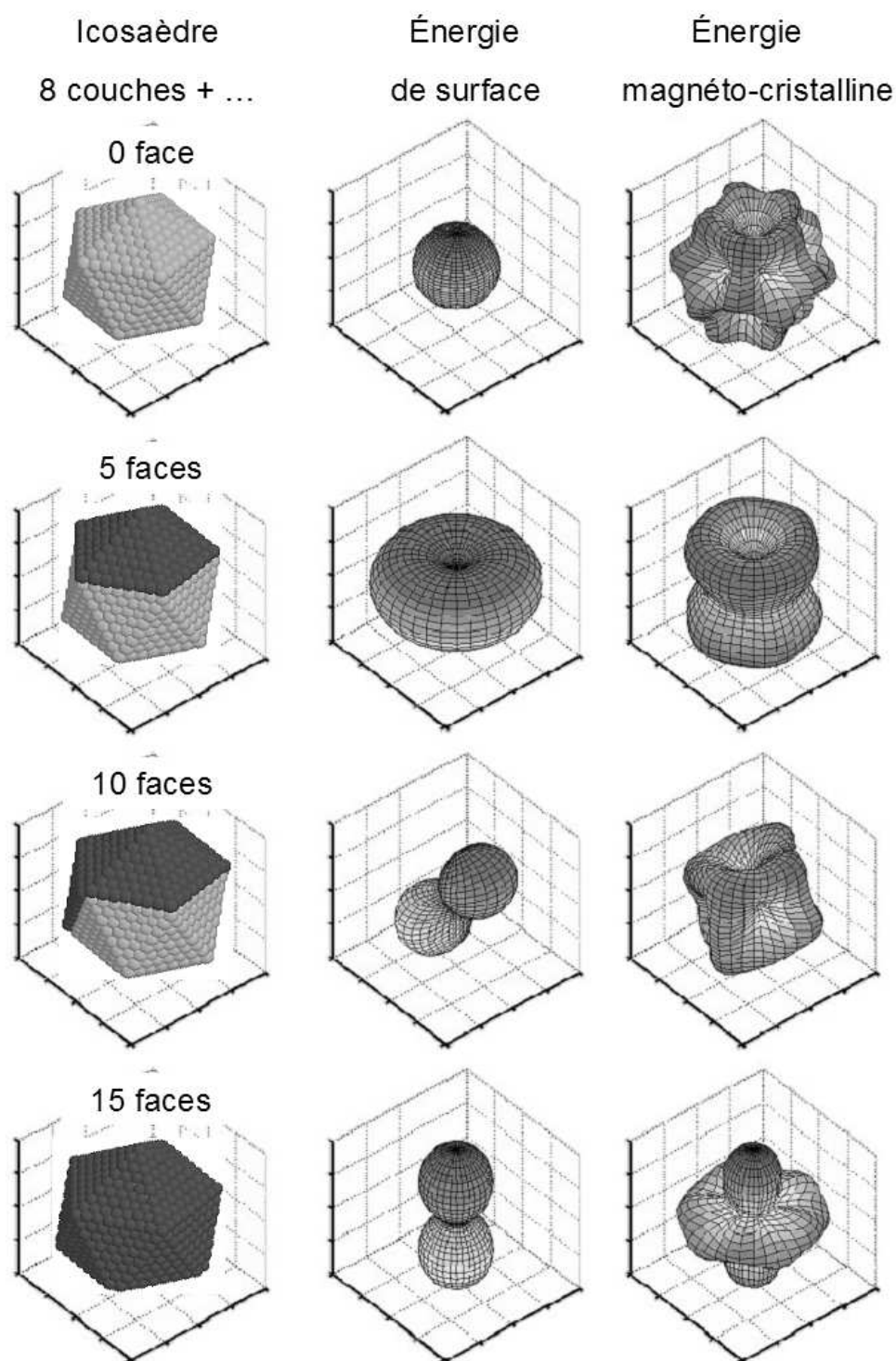


FIG. 4.3 – Surfaces d'énergies d'anisotropie de surface et magnéto-cristalline d'un agrégat de huit couches possédant 0, 5, 10, et 15 faces supplémentaires. Les amplitudes des énergies sont normalisées entre 0.2 et 1 pour faciliter l'observation.

L'anisotropie de surface d'un icosaèdre à couche complète est nulle (surface d'énergie de forme sphérique), alors que l'anisotropie magnéto-cristalline présente 12 directions faciles parallèles aux axes de symétries d'ordre 5 de l'icosaèdre. Pour des remplissages intermédiaires des faces de l'icosaèdre, une anisotropie de surface apparaît, d'abord sous forme uniaxiale, lorsque 5 faces sur 20 sont remplies, et qui se transforme en un plan facile lorsque 15 faces sur 20 sont remplies. Autrement dit quel que soit le nombre de faces supplémentaires remplies d'un icosaèdre, l'anisotropie magnétique est uniaxiale ou biaxiale, avec soit un axe facile pour un icosaèdre dont les faces sont à moitié remplies (de 1 à 9 faces supplémentaires), soit un plan facile pour un icosaèdre dont la deuxième moitié des faces est remplie (de 10 à 19 faces supplémentaires).

Si l'on considère la variation de l'amplitude de l'anisotropie magnétique sur une surface d'énergie quelconque (de la figure 4.3), on trouve que l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline varie entre 3 et 1×10^4 erg.cm⁻³ alors que l'énergie d'anisotropie de surface varie entre 0 et 1×10^6 erg.cm⁻³ en fonction du remplissage des faces de l'icosaèdre. Les paramètres B_1 et B_2 étant de trois ordres de grandeur supérieurs à K_4 et K_6 , l'anisotropie de surface domine largement l'anisotropie globale de l'icosaèdre, quand elle n'est pas nulle.

La forme des surfaces d'énergie de l'anisotropie de forme (non représentée ici) est similaire à celle de l'anisotropie de surface, mais l'amplitude est divisée par un facteur trois. Elle varie de 10 à 4×10^5 erg.cm⁻³.

L'amplitude de l'anisotropie effective (somme de toutes les contributions à l'anisotropie) varie selon le diamètre et le remplissage des faces de l'icosaèdre. Sur la figure 4.4 on a représenté cette amplitude en fonction du diamètre d'un agrégat, dans une gamme de taille allant de 3 couches complètes (1.5 nm de diamètre) à 10 couches complètes (4.4 nm de diamètre).

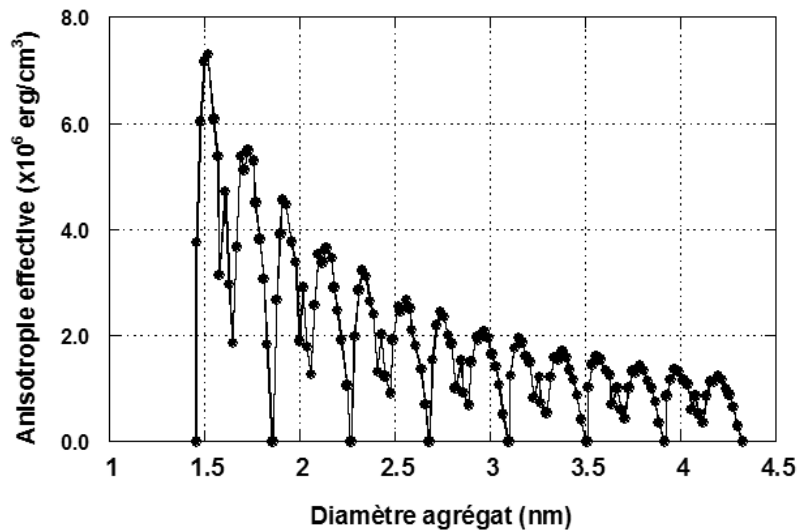


FIG. 4.4 – Variation de l'anisotropie effective d'un agrégat de cobalt de structure icosaédrique en fonction de son diamètre.

On constate que l'amplitude de l'anisotropie magnétique oscille rapidement en fonction de la taille de l'agrégat, autrement dit en fonction du remplissage de ses faces. Les valeurs minimales sont obtenues pour les agrégats dont la couche externe est complète, pour lesquels la forme est quasi-sphérique et l'anisotropie proche de zéro. Les valeurs minimales intermédiaires correspondent aux couches externes à moitié remplies (10 faces). De plus on peut remarquer que l'enveloppe de l'oscillation décroît en $1/D$, D étant le diamètre de l'agrégat. Cela s'explique par le fait que le rapport surface/volume diminue donc que la contribution de la surface est de plus en plus faible par rapport à celle du volume.

Les oscillations viennent du fait que l'anisotropie magnéto-cristalline des 20 tétraèdres couplés qui constituent la structure icosaédrique se compensent presque entièrement (cf. Fig. 4.3, le terme magnéto-cristallin n'est jamais strictement nul), et que l'anisotropie de forme est réduite par rapport à celle d'un agrégat monocristallin cfc, à cause de la croissance de l'icosaèdre en mode couche par couche.

Ce calcul montre une grande dispersion des valeurs de l'anisotropie effective liée à la structure icosaédrique. Il permet d'expliquer la dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie, obtenue expérimentalement, nécessaire pour ajuster les cycles d'hystérésis d'une multicouche d'agrégats dans l'argent et d'une couche d'agrégats sous alumine ou niobium (voir Tab. 3.2 du chapitre 3). Dans ce dernier cas, nous avons obtenu des valeurs de constante d'anisotropie comprises entre 0.15×10^6 et 2.69×10^6 erg.cm⁻³ pour des agrégats de 4.8 nm de diamètre. La valeur maximale est plus élevée que celle calculée pour des icosaèdres de cobalt de tailles similaires à la distribution de taille expérimentale. Cela peut provenir du fait que, dans ce calcul, les valeurs des paramètres d'anisotropie de surface, calculés à partir des coefficients magnéto-élastiques du cobalt massif (utilisés dans le modèle de Néel) sont sous-estimés.

Une autre contribution qui n'a pas été prise en compte dans ces calculs, est l'anisotropie spécifique à l'interface entre les agrégats de cobalt et la matrice, et qui dépend de la nature de cette dernière. Dans le cas d'une interface cobalt-argent, l'anisotropie mesurée dans des multicouches est comprise entre 0.7×10^{-3} erg.cm⁻² [123] et 2.5×10^{-3} erg.cm⁻² [124]. La valeur de l'anisotropie d'interface effective pour des agrégats de cobalt dans l'alumine, reportée dans la littérature, est de 3.3×10^{-3} erg.cm⁻², mais son signe est inconnu [95]. Pour des agrégats de 5 nm de diamètre, la contribution provenant de cette anisotropie serait comprise entre 0.8×10^6 et 4×10^6 erg.cm⁻³. On peut noter cependant que pour des agrégats dont la couche externe est complète, la contribution de l'anisotropie d'interface devrait disparaître aussi, ce qui implique que seuls les points situés entre les minimums des oscillations devraient changer.

Par ailleurs, nous verrons dans la section 4.4.2 que cette dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie se retrouve aussi pour des mesures sur agrégats individuels. Nous montrerons que ce calcul d'anisotropie permet d'expliquer la répartition statistique très dispersée des champs d'anisotropie d'agrégats de cobalt que nous mesurons.

Bien que la structure icosaédrique des agrégats de cobalt permette d'expliquer la dispersion des valeurs de l'anisotropie effectives, le couplage entre agrégats et les fluctuations thermiques peuvent eux aussi contribuer à un élargissement des valeurs.

On peut noter enfin que l'amplitude de l'anisotropie, telle que représentée à la figure 4.4, masque le fait que dans plusieurs cas il s'agit d'une anisotropie avec un plan facile où, quelle que soit l'amplitude de l'anisotropie, l'aimantation est facile à renverser. Par ailleurs, les valeurs portées sur la figure 4.4 sont obtenues par différence entre la valeur maximale et la valeur minimale de la surface d'énergie de l'agrégat considéré, ne tenant pas compte de la présence éventuelle d'un col par lequel l'aimantation pourrait se retourner plus facilement.

4.1.3 Conclusion

Le modèle de paires de Néel a été utilisé pour calculer l'anisotropie d'agrégats icosaoédriques à partir de structures calculées. Dans ces structures, l'anisotropie magnéto-cristalline est très faible, et l'anisotropie magnétique totale, dominée par l'anisotropie de surface, oscille en fonction du remplissage des faces de l'icosaèdre. Enfin, ce calcul permet d'expliquer la forme des cycles d'hystérésis d'agrégats de cobalt (section 3.2 du chapitre 3) à partir de la dispersion des anisotropies effectives qui résulte des oscillations de l'anisotropie magnétique.

4.2 Caractérisation magnétique d'un agrégat unique

Pour mesurer l'anisotropie magnétique d'un agrégat de cobalt, nous avons utilisé la technique micro-SQUID. Cette technique a été récemment utilisée par Jamet *et coll.* pour des agrégats de cobalt dilués dans une matrice de niobium. Après une brève description de cette technique de mesure, nous préciserons le type et le principe des mesures réalisées par micro-SQUID.

4.2.1 La technique de mesure par micro-SQUID

Un SQUID est constitué d'un anneau supraconducteur interrompu par une ou deux jonctions Josephson. Il permet la mesure du flux magnétique traversant l'anneau. Nous présenterons ici le SQUID à 2 jonctions (SQUID DC), qui est celui que nous avons utilisé pour mesurer les agrégats de cobalt.

Un micro-SQUID est un SQUID DC (généralement en niobium) de taille micrométrique possédant deux jonctions à micro-pont [125]. Les dimensions du dispositif sont données à la figure 4.5. Ces jonctions dont la taille est proche de la longueur de cohérence du niobium remplacent les traditionnelles jonctions Josephson oxydées.

Dans un supraconducteur, les électrons s'apparient pour former les paires de Cooper qui peuvent être représentées par une fonction d'onde $\Psi(r)$ de phase $\varphi(r)$ telle que $\Psi(r) = \Psi_0 \exp(i\varphi(r))$. L'action d'un champ magnétique sur ces paires d'électrons modifie leur phase. Le super-courant associé s'écrit :

$$I = \frac{2e\hbar}{m} \left(\nabla\varphi - \frac{2e\mathbf{A}}{\hbar} \right) \Psi_0^2, \quad (4.9)$$

où $\nabla\varphi$ est le gradient de la phase et \mathbf{A} le potentiel vecteur. Dans le cœur supraconducteur de la boucle, ce courant est nul et on a la relation $\nabla\varphi = 2e\mathbf{A}/\hbar$.

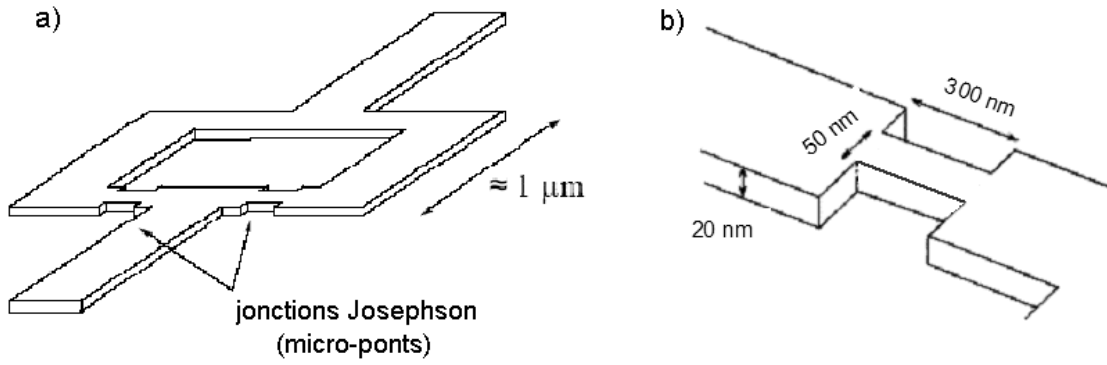


FIG. 4.5 – a) Schéma d'un micro-SQUID ; b) Zoom sur un micro-pont.

Lorsque deux supraconducteurs sont en contact à travers une fine couche isolante pour former une jonction, un super-courant de densité I_c peut traverser la barrière alors qu'aucune tension n'est appliquée : c'est l'effet Josephson continu, qui va nous intéresser ici.

Considérons un anneau avec deux jonctions Josephson identiques, comme celui de la figure 4.6.

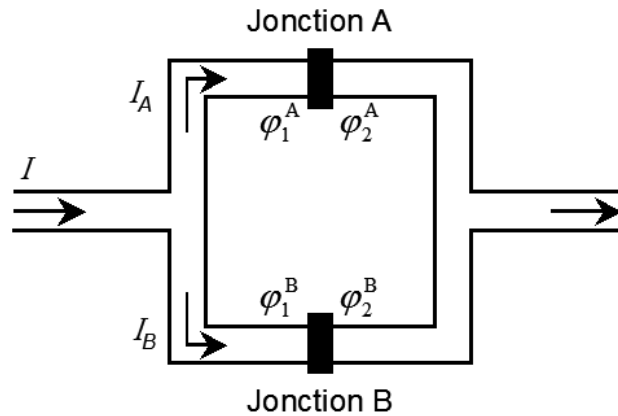


FIG. 4.6 – Schéma illustrant le principe d'un SQUID.

Le courant total I se divise en deux super-courants I_A et I_B qui circulent en surface et traversent par effet tunnel les jonctions Josephson A et B et qui s'écrivent :

$$I_A = I_0 \sin(\varphi_2^A - \varphi_1^A) \quad \text{et} \quad (4.10)$$

$$I_B = I_0 \sin(\varphi_2^B - \varphi_1^B) \quad (4.11)$$

avec $\varphi_2^A - \varphi_1^A$ et $\varphi_2^B - \varphi_1^B$ les différences de phase associées respectivement aux jonctions A et B . La phase sur la boucle est conservée à 2π près et sa variation sur les deux jonctions conduit à :

$$\Delta\varphi = (\varphi_2^A - \varphi_1^A) - (\varphi_2^B - \varphi_1^B) = \oint_{\text{boucle}} \nabla\varphi d\mathbf{l} = \frac{2e}{\hbar} \oint_{\text{boucle}} \mathbf{A} d\mathbf{l} = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (4.12)$$

où $\Phi_0 = h/2e = 2.10^{-15}$ Wb est le quantum de flux et Φ le flux magnétique total qui traverse la boucle.

Le super-courant total I peut s'écrire alors :

$$I = I_A + I_B = I_0 \left(\sin(\varphi_2^A - \varphi_1^A) + \sin(\varphi_2^B - \varphi_1^B) \right) \quad (4.13)$$

$$= 2I_0 \sin(\delta_0) \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) = 2I_c \sin(\delta_0) \quad (4.14)$$

où $\delta_0 = (\varphi_2^A - \varphi_1^A) + (\varphi_2^B - \varphi_1^B)$ est la différence de phase, et $I_c = I_0 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right|$, le courant critique.

En pratique, on peut tracer la variation du courant critique I_c en fonction du flux qui traverse la boucle micro-SQUID. Elle est représentée à la figure 4.7.

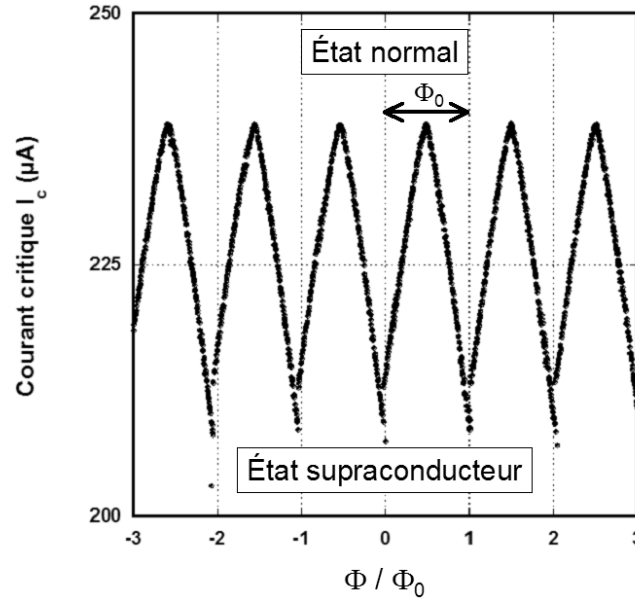


FIG. 4.7 – Variation du courant critique en fonction du flux magnétique à travers la boucle micro-SQUID.

En mesurant le courant critique d'un micro-SQUID ou une transition de l'état supraconducteur à l'état normal, on peut alors détecter des variations de flux magnétique très faibles. En particulier il est possible de mesurer les variations d'aimantation d'une nanoparticule dont les lignes de champ traversent la boucle du micro-SQUID. La sensibilité de cette technique est de $10^{-4} \Phi_0$, ce qui correspond à un agrégat de cobalt de 4000 atomes (~ 4.4 nm de diamètre).

Comme nous l'avons déjà dit, la technique de mesure par micro-SQUID a récemment été utilisée pour mesurer l'anisotropie magnétique d'agrégats de cobalt de 3 nm de diamètre [126]. Dans ces travaux, les agrégats sont noyés dans une matrice de niobium (co-dépôt d'agrégats et de Nb) puis le micro-SQUID est gravé dans cette couche agrégats-Nb pour que ce dernier soit sensible au champ de fuite des agrégats.

Pour mesurer le couplage d'échange F/AF entre un agrégat de cobalt et un matériau AF, nous avons dû procéder différemment. Nous avons dans un premier temps réalisé le système F-AF, sur lequel nous avons déposé une couche de niobium. Celle-ci est ensuite gravée pour obtenir les motifs micro-SQUIDs.

Les micro-SQUIDs sont fabriqués par D. Mailly au LPN-CNRS à Marcoussis selon la procédure suivante : l'échantillon est recouvert de résine électrosensible puis insolé en lithographie électronique (pour former les motifs micro-SQUID). Puis la résine est enlevée aux endroits insolés, et on dépose une couche d'aluminium oxydé. Le reste de la résine est enlevé par lift-off. Enfin, la couche de niobium est gravée par RIE (Reactive Ionic Etching) aux endroits non protégés par l'aluminium, laissant uniquement les boucles micro-SQUID en niobium. Les étapes de la lithographie sont détaillées à la référence [127]. Sur chacun des échantillons ($1.1 \times 1.1 \text{ cm}^2$) on peut graver 100 motifs (encart de la figure 4.8) contenant chacun 12 micro-SQUIDs (6 boucles de $1 \mu\text{m}$ de côté et 6 boucles de $2 \mu\text{m}$ de côté). La figure 4.8 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un micro-SQUID de $1 \mu\text{m}$ de côté gravé dans une couche de niobium.

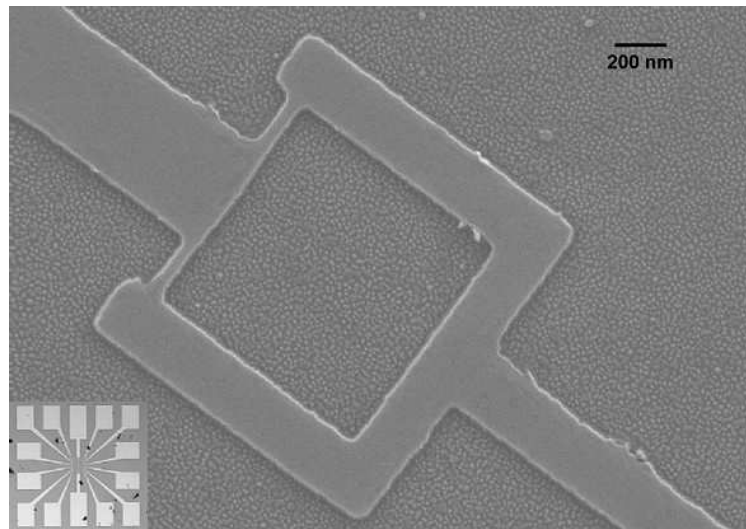


FIG. 4.8 – Image MEB d'un micro-SQUID. En bas à gauche de l'image se trouve un motif, au centre duquel sont gravés 12 micro-SQUIDs. Chaque motif est répété 100 fois sur l'échantillon. Les parties blanches correspondent aux pistes et plots de connexions électriques des micro-SQUIDs.

4.2.2 Modèle de Stoner-Wohlfarth

La technique micro-SQUID permet de mesurer, dans toutes les directions de l'espace, le champ de retournement de l'aimantation d'un agrégat individuel à une température de quelques dizaines de millikelvins. À partir de ce champ de retournement, on peut déterminer l'anisotropie de l'agrégat en utilisant le modèle de Stoner-Wohlfarth [93] et son extension à trois dimensions [128].

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que dans des agrégats de cobalt icosaoédriques, l'anisotropie de surface domine lorsque la dernière couche de l'icosaoèdre n'est pas complète. Cette anisotropie se manifeste soit sous la forme d'un axe facile si le nombre de faces supplémentaires est inférieur 10, soit sous la forme d'un plan facile si ce nombre est supérieur. Considérant la largeur des distributions de taille d'agrégats déposés (cf. figure 1.12c) avec $D_{max} = (5.8 \pm 0.6) \text{ nm}$, on peut dire que tous les agrégats dont la taille est comprise entre 5.2 nm (12 couches complètes) et 6.4 nm (15 couches complètes) sont représentés dans un dépôt.

Il en résulte que dans au moins la moitié des cas l'anisotropie magnétique est uniaxiale ou s'en approche¹. Cet argument justifie qu'en première approximation on utilisera le modèle de Stoner-Wohlfarth pour décrire les champs de retournement des agrégats de cobalt que l'on dépose.

On rappelle donc ici que le modèle de Stoner-Wohlfarth s'applique à une particule d'anisotropie uniaxiale, dont il décrit le renversement de l'aimantation lorsque celui-ci procède par rotation cohérente. Le système que l'on considère ici est identique à celui du chapitre 3. Il est rappelé à la figure 4.9a.

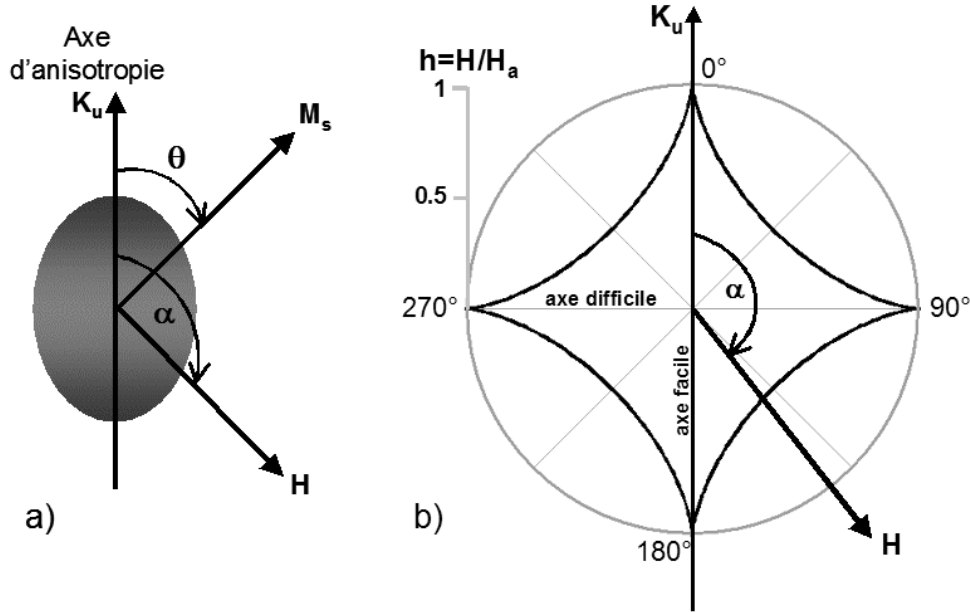


FIG. 4.9 – a) Représentation schématique du système dans le modèle de Stoner-Wohlfarth ; b) Astroïde de Stoner-Wohlfarth.

La variation de l'aimantation d'une particule en fonction du champ magnétique appliqué est obtenue grâce à la minimisation de l'énergie totale e du système qui s'exprime en unité réduite par (cf. Chap. 3) :

$$e = \sin^2 \theta - 2h \cos(\alpha - \theta) \quad (4.15)$$

La condition d'équilibre de l'aimantation de la particule s'écrit alors :

$$\frac{\partial e}{\partial \theta} = 2 \sin \theta \cos \theta - 2h \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (4.16)$$

et le critère de stabilité de cette position s'équilibre s'écrit :

$$\frac{\partial^2 e}{\partial \theta^2} = 2 \cos(2\theta) + 2h \cos(\alpha - \theta) \geq 0 \quad (4.17)$$

¹On ne tient pas compte ici de l'environnement de l'agrégat (substrat, matrice) mais il joue aussi un rôle important dans l'anisotropie magnétique de l'agrégat. Jamet *et coll* ont observé que l'anisotropie d'un agrégat de cobalt cfc dans une matrice de niobium possède un terme biaxial dominant [22].

De ces deux expressions, on peut déduire les valeurs de l'angle critique θ_{sw} et du champ de retournement h_{sw} pour lesquelles l'aimantation de la particule va se retourner de façon irréversible :

$$\operatorname{tg}(\theta_{sw}) = -\operatorname{tg}^{1/3}\alpha \quad (4.18)$$

$$h_{sw} = \frac{1}{\left(\cos^{2/3}\alpha + \sin^{2/3}\alpha\right)^{3/2}} \quad (4.19)$$

L'expression 4.19 du champ de retournement correspond à l'équation d'une astroïde d'amplitude unité. Sur la figure 4.9b, nous avons tracé cette astroïde en représentation polaire. Tous les points appartenant à la courbe représentent les valeurs du champ de retournement en fonction de la direction du champ magnétique appliqué, représentée par l'angle α . Les deux axes caractéristiques de l'astroïde correspondent aux directions de facile et de difficile aimantation de la particule. On peut donc voir cette courbe comme une caractérisation de l'anisotropie de la particule.

Pour obtenir une caractérisation plus précise de l'anisotropie de la particule, il faut la connaître dans toutes les directions de l'espace. Cela correspond à une surface 3D des champs de retournement, dont l'astroïde de Stoner-Wohlfarth n'est qu'une coupe dans un plan particulier contenant l'axe de facile aimantation de la particule. La généralisation du modèle Stoner-Wohlfarth en trois dimensions modélise les surfaces 3D du champ de retournement de la particule.

Selon les modes d'utilisation du micro-SQUID (détaillés plus loin), nous verrons qu'il est possible de mesurer les champs de retournement dans toutes les directions de l'espace ou simplement une coupe de la surface 3D des champs de retournement par le plan contenant la boucle micro-SQUID. Ce plan sera appelé *plan de mesure* dans la suite.

Généralisation du modèle de Stoner-Wohlfarth à trois dimensions

La généralisation à 3D du modèle de Stoner-Wohlfarth a été obtenue par A. Thiaville [128]. Cette généralisation repose sur le formalisme classique de l'anisotropie, développée sur la base des cosinus directeurs de l'aimantation et donne une expression analytique du champ de retournement en trois dimensions d'un agrégat.

Dans cette partie nous discuterons de la forme des surfaces 3D du champ de retournement que l'on peut trouver de façon plus détaillée dans l'article de Jamet *et coll.* [22]. L'énergie d'anisotropie magnétique E_a d'un agrégat peut s'écrire de la manière suivante [22] :

$$E_a = K_1\alpha_z^2 + K_2\alpha_y^2 + K_4\left(\alpha_{x'}^2\alpha_{y'}^2 + \alpha_{x'}^2\alpha_{z'}^2 + \alpha_{y'}^2\alpha_{z'}^2\right) + \dots \quad (4.20)$$

où les α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans un repère xyz lié à la forme de la particule (z étant l'axe de facile aimantation et xy le plan de difficile aimantation). Les $\alpha_{i'}$ sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans le repère cristallographique de la particule (noté $x'y'z'$). Les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 sont associées aux termes d'énergie d'anisotropie magnétique d'ordre 2 (en α_i^2) et K_4 est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline de la particule (terme d'énergie en $\alpha_{i'}^2\alpha_{j'}^2$).

La surface 3D du champ de retournement d'une particule uniaxiale de constante d'anisotropie K_1 négative non nulle (et $K_2 = K_4 = 0$) correspond à une astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D. Cette

surface est caractérisée par un axe de facile aimantation, parallèle à l'axe z sur la figure 4.10a, et un plan de difficile aimantation parallèle au plan xy de cette même figure. Dans ce cas, le champ de retournement suivant l'axe x , y , et z est identique et vaut $-2K_1/M_s$.

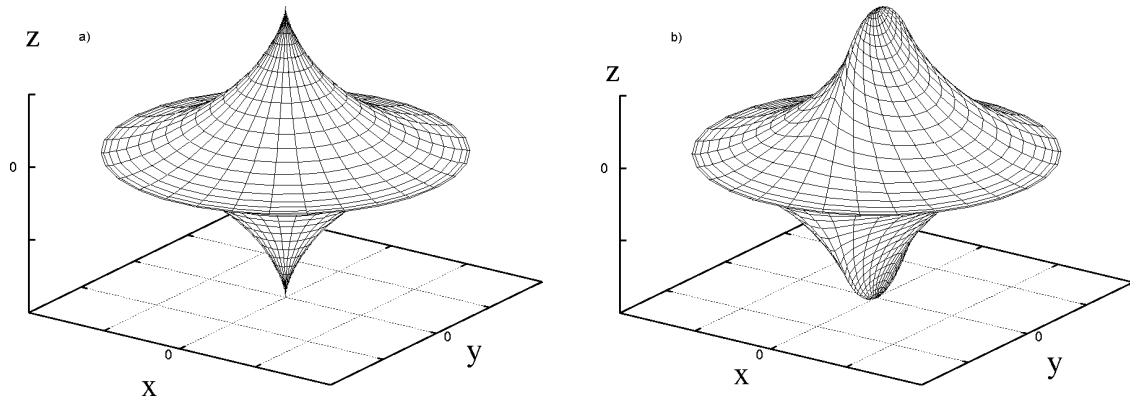


FIG. 4.10 – Surface 3D du champ de retournement d'une particule d'anisotropie uniaxiale obtenue pour $K_1 < 0$ et $K_2 = K_4 = 0$ (cas a) et d'une particule d'anisotropie biaxiale obtenue pour $K_1 < 0$, $K_2 > 0$ et $K_4 = 0$ (cas b). Ces figures sont extraites de l'article de Jamet *et coll.* [22].

Si la constante d'anisotropie K_2 n'est pas nulle, autrement dit si la particule est d'anisotropie biaxiale, on représente la surface 3D du champ de retournement par la figure 4.10b. L'axe de facile aimantation est parallèle à l'axe z . Par contre, dans le plan xy , les deux axes ne sont plus équivalents, et on distingue maintenant l'axe y selon lequel se situe l'axe de difficile aimantation et l'axe x , l'axe de moyenne aimantation. La valeur du champ de retournement est égale à $-2K_1/M_s$ selon les axes x et z , et $-2(K_1 - K_2)/M_s$ selon y [126]. Cette surface est aussi caractérisée par une « crête », plus ou moins grande selon la valeur des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . L'ouverture angulaire de la crête est égale à $\arcsin \sqrt{\frac{K_2}{K_2 - K_1}}$ [126].

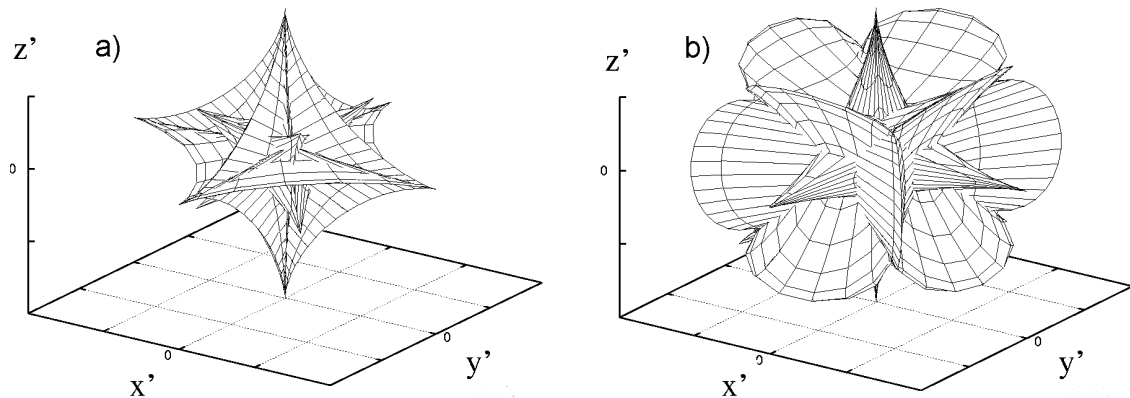


FIG. 4.11 – Surface 3D du champ de retournement d'une particule d'anisotropie cubique obtenue pour $K_1 = K_2 = 0$, $K_4 < 0$ (cas a, par exemple pour le cobalt ou le nickel) et $K_1 = K_2 = 0$ et $K_4 > 0$ (cas b, par exemple pour le fer). Ces figures sont extraites de l'article de Jamet *et coll.* [22].

Pour une particule d'anisotropie cubique, les surfaces 3D du champ de retournement sont représentées à la figure 4.11 selon le signe de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline K_4 . Ces surfaces 3D permettent de rendre compte de l'anisotropie cubique de la particule.

Enfin, le plus souvent l'anisotropie d'une particule est une combinaison de différents termes d'anisotropie conduisant à des surfaces 3D du champ de retournement complexes.

Dans ce manuscrit, on appellera «astroïde» toute surface 3D ou coupe 2D de la surface 3D du champ de retournement, quelle que soit la nature de l'anisotropie de l'agrégat, autrement dit, pas seulement dans le cas uniaxial. Dans le cas particulier d'une anisotropie uniaxiale, nous préciserons «astroïde de Stoner-Wohlfarth» 2D ou 3D lorsque ce sera nécessaire.

4.2.3 Principe des mesures au micro-SQUID

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer au Laboratoire Louis Néel (CNRS Grenoble). Le dispositif utilisé est un cryostat à dilution adapté pour la technique de mesure au micro-SQUID. L'échantillon gravé est placé sur un porte-échantillon (Fig. 4.12) puis les micro-SQUIDs sont connectés électriquement au dispositif. Il est ensuite refroidi jusqu'à une température d'environ 40 mK. Cette température est atteinte dans le cryostat à dilution en utilisant un mélange d' ^3He et d' ^4He . On peut trouver les détails du dispositif à la référence [127].

Autour de l'échantillon se trouvent trois bobines supraconductrices qui permettent de créer un champ magnétique dans chacune des directions d'un repère XYZ orthogonal et pouvant atteindre dans certaines conditions un maximum de 10 kOe. Un schéma de la géométrie du dispositif est représenté à la figure 4.12.

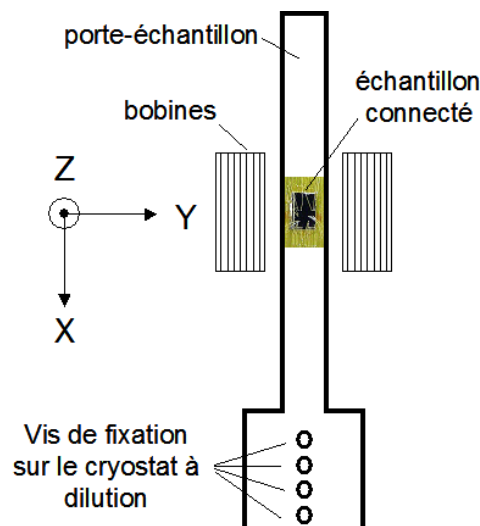


FIG. 4.12 – Schéma du porte-échantillon utilisé pour la mesure au micro-SQUID.

Dans le plan XY (plan de mesure), on mesure une coupe de la surface 3D du champ de retournement d'un agrégat, comme illustré à la figure 4.13. Dans le cas d'une particule uniaxiale dont

l'axe d'anisotropie est situé dans le plan de mesure du SQUID, cette coupe correspond à l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 2D (Fig. 4.13a). Par contre, si l'axe de facile aimantation n'est pas dans le plan de mesure, la coupe 2D associée sera une astroïde avec des bouts arrondis le long de l'axe facile (Fig. 4.13b).

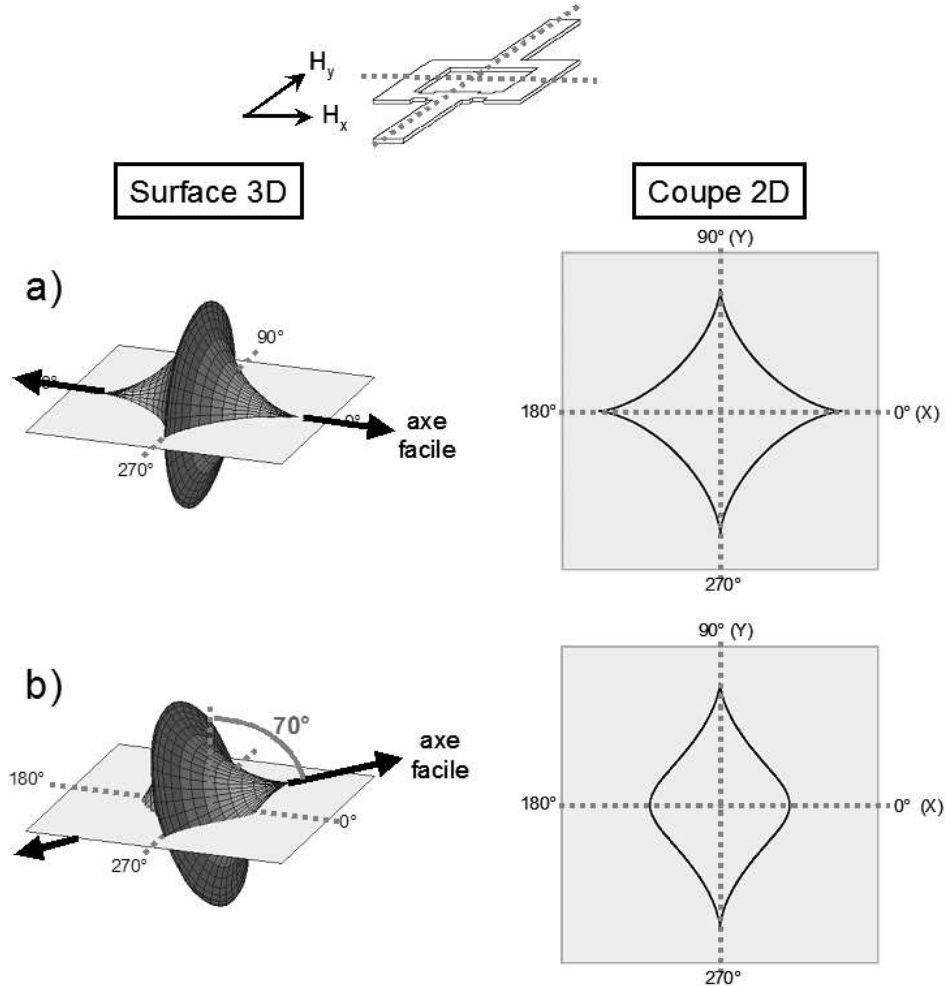


FIG. 4.13 – Principe des mesures 2D au micro-SQUID.

En pratique, nous avons utilisé deux modes de mesure du champ de retournement d'un agrégat :

Mode froid : Ce mode consiste à polariser le SQUID près de la valeur du courant critique en appliquant un champ perpendiculaire au plan XY de la boucle. Le SQUID est alors dans l'état A (ou B) de la figure 4.14a, prêt à détecter une variation positive (ou négative) du flux, induite par le retournement d'une particule couplée au SQUID. Ce retournement déclenche une transition du SQUID de l'état supraconducteur vers l'état normal qui est détectée par l'électronique. Cette méthode de détection est détaillée à la référence [129]. La figure 4.14b représente une mesure typique obtenue sur des agrégats de cobalt. La détection du champ de retournement n'est possible que dans une direction proche de la direction de facile aimantation d'un agrégat. En effet, dans une direction perpendiculaire, la variation de flux magnétique induite par le renversement de l'aimantation de la particule est trop faible pour faire transiter le SQUID. Il faut alors faire une mesure indirecte du champ de retournement.

4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UN AGRÉGAT DE COBALT UNIQUE

Nous expliciterons cet autre mode dans le paragraphe suivant. On peut noter enfin que dans le mode froid, tous les agrégats présents dans les deux micro-ponts sont détectés simultanément. On observe des fragments d'astroïdes allant par paires, qui correspondent aux champs de retournement de l'agrégat selon son axe de facile aimantation, autrement dit, sur la figure 4.14b, il y a autant de paires que d'agrégats dans le micro-SQUID mesuré.

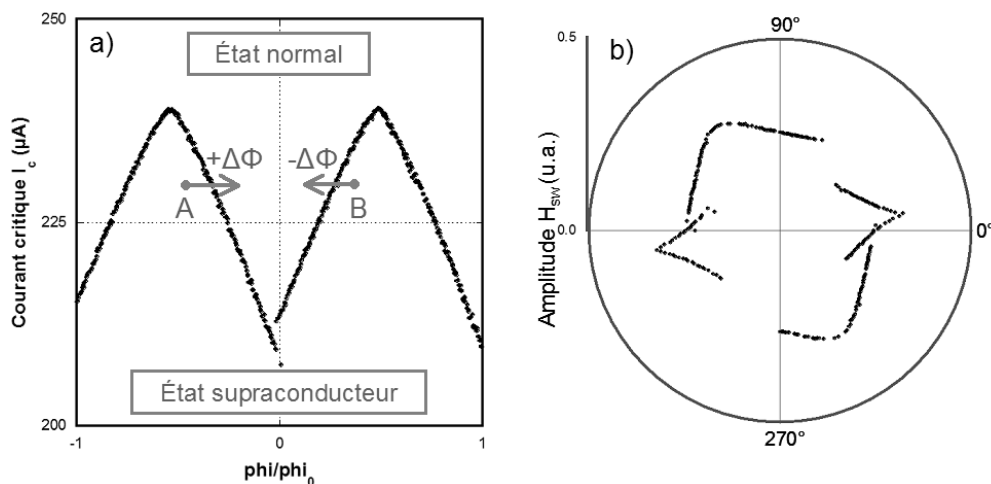


FIG. 4.14 – a) Principe du mode froid ; b) Type de mesure obtenue en mode froid.

Mode aveugle : Ce mode est utilisé pour mesurer les zones de retournement de l'aimantation pour lesquelles le SQUID n'est pas assez sensible. On procède en trois étapes représentées à la figure 4.15 :

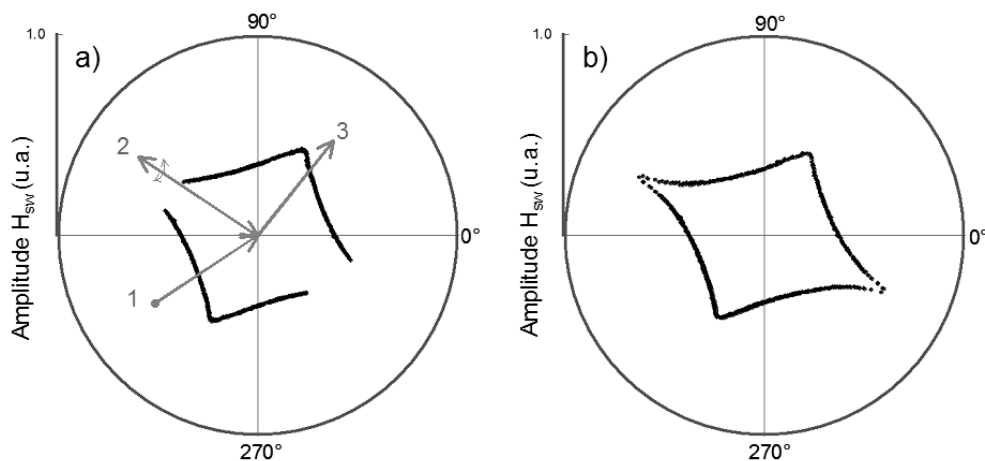


FIG. 4.15 – a) Principe du mode aveugle ; b) Type de mesure obtenue en mode aveugle. Les flèches sur la figure a) indiquent la trajectoire du champ magnétique pour une mesure en mode aveugle.

1. le SQUID est éteint (aucun courant ne circule dans la boucle) et un champ magnétique est appliqué pour saturer l'aimantation de la particule dans une direction donnée.

2. un champ-test est ensuite appliqué dans la direction où l'on veut mesurer le champ de retournement de la particule. Ce champ-test, selon son amplitude, retournera ou non l'aimantation de la particule (le SQUID est toujours éteint dans cette étape).
3. le SQUID est maintenant polarisé (on applique un courant proche du courant critique comme dans le mode froid). On se place dans une zone où le SQUID est sensible, c'est-à-dire près de la direction de facile aimantation de l'agrégat et l'on mesure son état d'aimantation. Si le SQUID détecte un saut d'aimantation, cela indique que le champ-test (étape 2) est inférieur au champ de retournement de la particule. On retourne alors à l'étape 2 et on applique un champ-test supérieur. Dans le cas contraire, i.e. si le SQUID ne détecte pas de saut d'aimantation, cela indique que le retournement a eu lieu à l'étape 2. On retourne à l'étape 2 et on applique un champ-test inférieur. Et ainsi de suite, par dichotomie on détermine le champ de retournement de la particule.

En répétant ces trois étapes pour toutes les directions dans le plan de mesure du SQUID, il est possible de construire l'astroïde 2D complète. Cette même méthode est utilisée pour mesurer le champ de retournement à trois dimensions, les tests de retournement de l'aimantation se faisant toujours dans le plan de mesure. Tous les détails de cette méthode de mesure sont donnés à la référence [129].

Dans ce chapitre, nous avons utilisé cette technique pour mesurer l'anisotropie d'échange d'agrégats de cobalt couplés à un matériau AF. Nous présenterons uniquement des mesures du champ de retournement à 2D, les mesures à 3D n'étant pas réalisées à ce jour par manque de temps. Notons que pour mesurer précisément l'anisotropie d'échange sur un agrégat unique, il faudrait mesurer la surface 3D complète puisqu'elle n'est pas forcément symétrique par rapport au plan du micro-SQUID (à cause du terme d'échange F/AF). Ce n'est pas le cas pour un agrégat de cobalt sans AF, où il suffit de mesurer la moitié de la surface 3D. On obtient l'autre moitié par symétrie.

4.3 Intégration du système F/AF au micro-SQUID

Pour mesurer l'anisotropie d'échange d'un agrégat de cobalt couplé à un AF, nous devons intégrer un système F/AF à la technique de mesure par micro-SQUID, autrement dit élaborer un dispositif Supraconducteur/F/AF. Nous présenterons ici quelques étapes et précautions à prendre pour la synthèse des échantillons mesurés.

4.3.1 Propriétés de la couche de niobium

Pour que le micro-SQUID ait une sensibilité optimale, il est nécessaire d'avoir une couche de niobium supraconducteur de bonne qualité. La supraconductivité est un phénomène qui est rapidement perturbé par toutes sortes de paramètres tels que la rugosité et l'épaisseur des couches minces ou encore la proximité d'un champ magnétique.

Les couches minces de niobium sont préparées dans la chambre de dépôt du bâti de fabrication d'agrégats, par pulvérisation magnétron d'une cible de niobium. La pression pendant le dépôt est de l'ordre de 5×10^{-4} mbar et la vitesse de dépôt d'environ 4 Å/s.

Dans cette partie, nous discuterons de l'influence de différents paramètres sur la température critique des couches de niobium que nous déposons.

Rugosité de surface

Pour cette étude, nous avons déposé des couches de niobium de 10, 20 et 30 nm d'épaisseur sur des substrats de silicium recouvert de 200 nm d'oxyde. La rugosité de ces substrats est de l'ordre de l'angström. Nous avons mesuré en microscopie à force atomique la rugosité des couches minces de niobium. La figure 4.16a représente une image AFM de la surface d'une couche de niobium de 20 nm d'épaisseur. Sur cette image nous avons estimé la rugosité RMS à environ 3 Å. Par ailleurs, on constate que sur une coupe transversale de cette image (Fig. 4.16b), la rugosité pic à pic n'excède pas 12 Å.

Pour les trois épaisseurs que nous avons déposées, la rugosité de surface des couches de niobium ne varie pas de façon significative. Par conséquent, ce paramètre n'est pas un facteur limitant.

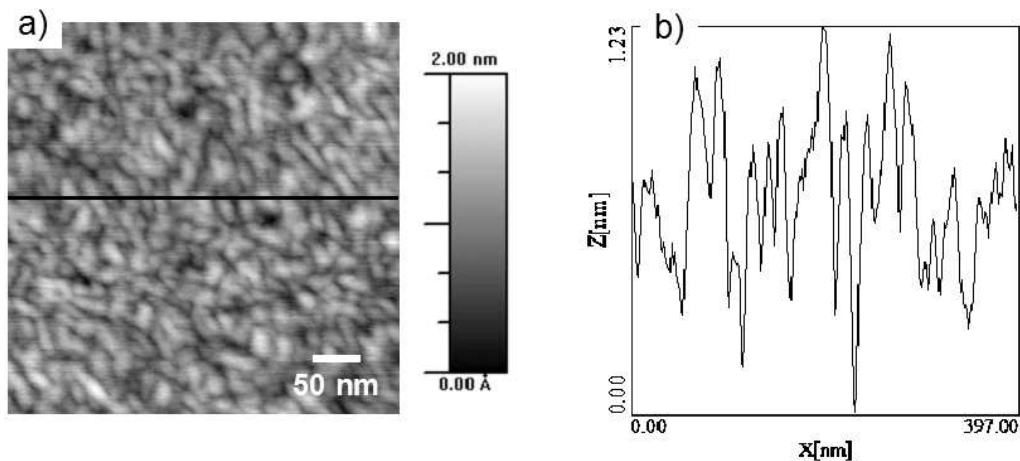


FIG. 4.16 – a) Image par microscopie à force atomique de la surface d'une couche mince de 20 nm de niobium ; b) Profil de rugosité de la couche de niobium en a). La ligne sur la figure a) représente l'endroit de la coupe.

Caractérisations électriques

Nous avons mesuré la résistivité de trois couches minces de niobium (10, 20 et 30 nm) par la méthode à 4 pointes. Les mesures ont été réalisées sur une canne de transport du magnéto-mètre à SQUID dans une gamme de température allant de 4.2 K à l'ambiante. En pratique, on connecte quatre fils sur une couche de niobium, on injecte un courant avec une source de courant 100 nA–10 mA entre les deux contacts extrêmes et on mesure la chute de tension avec un voltmètre entre les deux autres contacts. Un exemple de mesure de résistivité est présenté à la figure 4.17.

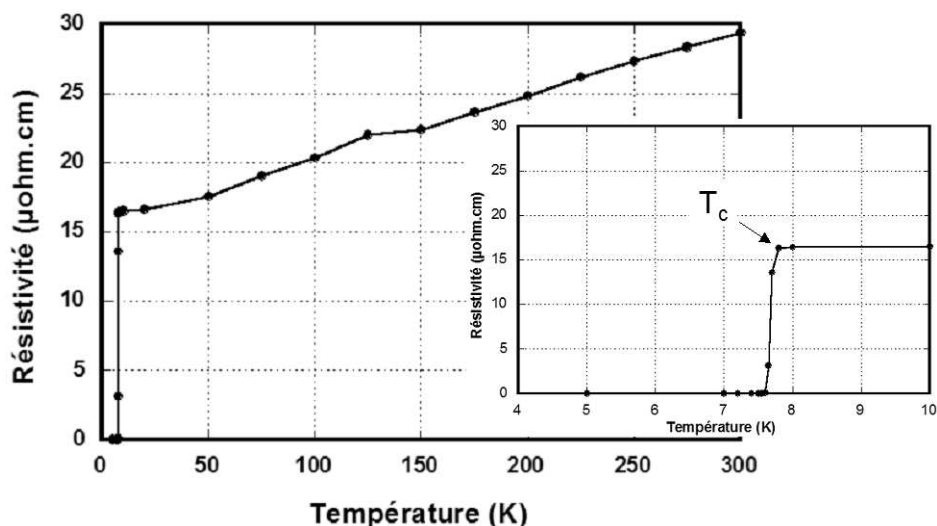


FIG. 4.17 – Variation de la résistivité d’une couche de niobium de 20 nm d’épaisseur en fonction de la température. La température critique de cette couche est 7.8 K. En encart, on trouve un zoom de la zone de transition supraconducteur → normal.

Sur certains échantillons on n’a pas pu obtenir un bon contact sur les couches de niobium, probablement parce que la couche était trop fine. On a alors mesuré la température critique par une mesure de diamagnétisme dans le magnétomètre à SQUID.

Dans le tableau 4.1 nous avons reporté les valeurs des températures critiques mesurées en fonction de différents paramètres, tels que l’épaisseur de la couche de niobium, la nature de la couche sur laquelle on dépose le niobium et, s’il s’agit d’agrégats de cobalt, leur densité.

Épaisseur de Nb (nm)	Température critique (en K) pour une couche de ...			
	Nb seul	Nb / Co (0.01 mc)	Nb / Co (0.5 mc)	Nb / CoO (10 nm)
10	6.2	6.1	< 4.2	< 4.2
20	7.7	7.8	5.8	non mesuré
30	7.8	7.8	6.4	non mesuré

TAB. 4.1 – Températures critiques d’une couche de niobium en fonction de son épaisseur, sur un substrat SiO₂/Si éventuellement recouvert d’agrégats de cobalt ou d’une couche d’oxyde de cobalt. La température critique du niobium massif est de 9.2 K.

On constate que pour une couche de niobium seul, la température critique augmente avec l’épaisseur et atteint une valeur relativement élevée (7.8 K) dès 20 nm. Par contre, ces valeurs chutent considérablement lorsque l’on dépose la couche mince de niobium sur une forte densité d’agrégats de cobalt. Cela est probablement dû à la présence d’un champ magnétique local (créé par les agrégats ferromagnétiques) qui modifie les propriétés supraconductrices du niobium. D’autre part, la rugosité de la couche d’agrégats sur laquelle la couche de niobium croît peut aussi être responsable de la diminution de la température critique.

Lorsque la couche de niobium croît sur une couche peu dense d'agrégats, on retrouve des valeurs similaires à celles obtenues pour des couches de niobium seul. Cela semble indiquer qu'un facteur limitant la température critique est la quantité d'agrégats sur laquelle on dépose la couche de niobium. Dans les échantillons mesurés au micro-SQUID, nous avons déposé une quantité d'environ 0.004 monocouche d'agrégats (soit environ 300 agrégats/ μm^2), ce qui est bien plus faible que la quantité d'agrégats utilisée pour tester la température critique du niobium (0.01 mc). Par conséquent, la température critique du niobium utilisé pour les échantillons mesurés au micro-SQUID ne sera pas affectée par la quantité d'agrégats déposés.

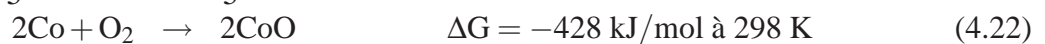
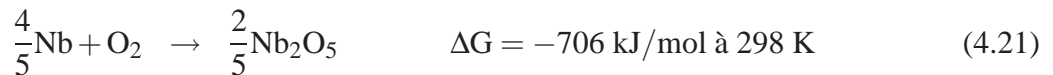
Enfin, lorsque l'on dépose une couche mince de niobium sur du CoO, la température critique est inférieure à 4.2 K. Comme le CoO est AF, il ne rayonne pratiquement pas de champ magnétique, et comme d'autre part la couche mince de CoO a une rugosité très faible, on ne peut invoquer le champ ou la rugosité pour expliquer la chute de la température critique du niobium. En revanche, le niobium étant plus réducteur que le cobalt, il peut s'oxyder au contact du CoO, ce qui perturbe ses propriétés supraconductrices. Cette hypothèse sera confirmée dans la section suivante par des mesures d'aimantations macroscopiques.

4.3.2 Tests macroscopiques du système Supra/F/AF

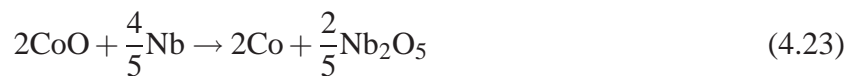
Dans cette partie, nous discuterons des mesures d'aimantation du système Supra/F/AF. Ces mesures permettent essentiellement de vérifier que d'une part le couplage d'échange, et d'autre part la supraconductivité du niobium, gardent leurs propriétés respectives lorsque les différents matériaux sont mis en contact dans le système final Supra/F/AF.

Sur la figure 4.18 nous avons tracé les cycles d'hystérésis d'agrégats de cobalt (diam. = 5 nm) oxydés à 20000 L puis recouverts de 30 nm de niobium ou d'alumine. Les deux dépôts sont identiques en quantité et diamètre d'agrégats de cobalt, ainsi qu'en dose d'oxygène. La seule différence vient de la couche de protection de 30 nm.

La forme des cycles d'hystérésis est très différente. Lorsque les agrégats oxydés sont recouverts d'alumine, on retrouve des valeurs de champ coercitif et de champ de décalage similaires à celles attendues (respectivement 4.3 kOe et 3.8 kOe). Par contre lorsqu'ils sont recouverts de niobium, le champ coercitif et le champ de décalage sont beaucoup plus faibles (respectivement 1.2 kOe et 0.4 kOe). De plus, la température critique du niobium est affectée (6.8 K au lieu de 7.8 K attendu pour une couche de 30 nm de niobium seul), ce qui est cohérent avec l'hypothèse que le niobium s'oxyde. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison des enthalpies libres des réactions de formation de l'oxyde de niobium et de l'oxyde de cobalt :



La réaction de réduction du CoO par le niobium :



a une enthalpie libre négative de -276 kJ/mol à 298 K, donc elle est thermodynamiquement possible.

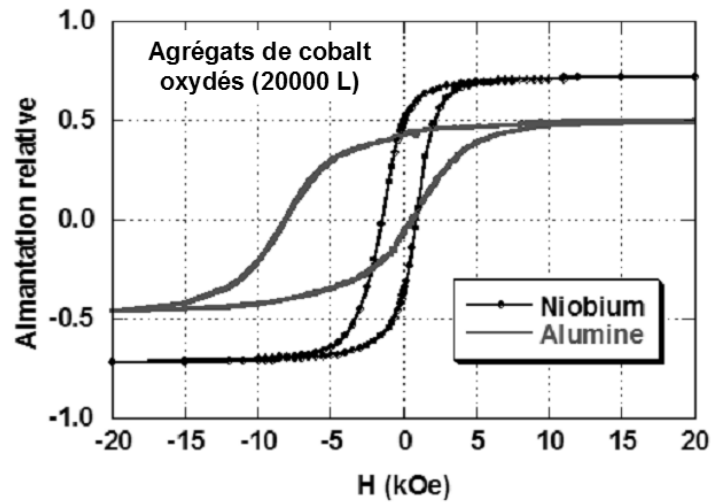


FIG. 4.18 – Aimantation d’une demi monocouche d’agrégats de cobalt oxydés à 20000 L et recouverts de 30 nm de niobium ou d’alumine.

Ces résultats montrent qu’une réaction chimique est probable entre l’antiferromagnétique et le niobium. Il faut donc l’éviter pour pouvoir mesurer les effets du couplage d’échange sur un agrégat de cobalt. D’autre part, pour le fonctionnement du micro-SQUID il faut que le champ de fuite de l’agrégat pénètre dans le niobium. On doit donc utiliser une couche de séparation très fine. La solution que nous avons finalement adoptée est de déposer une couche d’alumine de 1 nm d’épaisseur, pour découpler le système F/AF du niobium. Lors du premier essai nous avons malheureusement déposé une couche d’aluminium oxydé au lieu de Al_2O_3 .

4.3.3 Types d’échantillons réalisés

La figure 4.19 illustre les différents systèmes F/AF que nous avons mesurés avec la technique micro-SQUID. Les caractéristiques de ces deux dépôts sont regroupées dans le tableau 4.2.

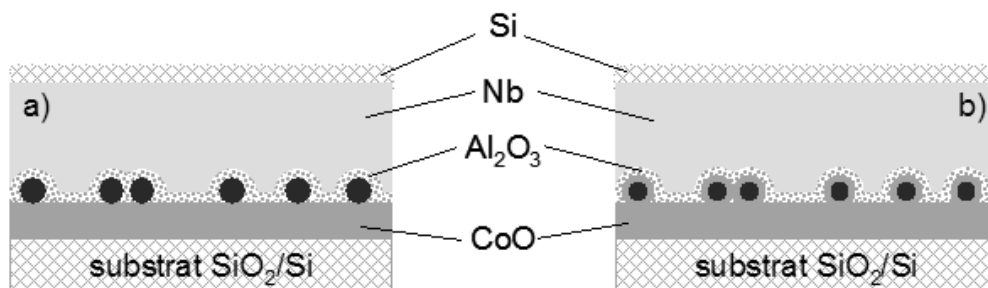


FIG. 4.19 – Schémas illustrant les systèmes F/AF utilisés pour la mesure micro-SQUID : a) agrégats de cobalt posés sur une couche mince de CoO ; b) agrégats de cobalt oxydés et posés sur une couche mince de CoO .

4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UN AGRÉGAT DE COBALT UNIQUE

Type de dépôt	Substrat		Agrégats Co			Matrices	
	Nature	Épaisseur (nm)	Diamètre max. (nm)	Densité (ag./ μm^2)	Dose O ₂ (L)	Nature	Épaisseur (nm)
Type a)	CoO	10	4.5	~ 300	0	Si / Nb / Al+O ₂	5 / 20 / 1
Type b)	CoO	10	5.5	~ 300	2000	Si / Nb / Al ₂ O ₃	5 / 20 / 1

TAB. 4.2 – Caractéristiques des échantillons mesurés avec la technique micro-SQUID. Les schémas sont représentés à la figure 4.19.

Pour ces deux échantillons, la distribution de taille d'agrégats est de forme similaire à celle de la figure 1.12c, avec un maximum indiqué dans le tableau 4.2 et deux pics périphériques proches mais moins intenses. Compte tenu de la largeur de cette distribution (de l'ordre de 1.2 nm), nous admettons que la structure et les propriétés magnétiques des agrégats sont comparables pour les deux dépôts. La différence majeure entre les deux échantillons mesurés au micro-SQUID vient du fait que dans l'échantillon de type b), les agrégats sont oxydés.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons pris, pour ces deux échantillons, la précaution de découpler le système F/AF et la couche de niobium supraconducteur avec une couche très fine d'alumine (~ 1 nm) qui permet d'éviter que le niobium ne s'oxyde. La couche d'alumine doit être très fine pour que les micro-SQUIDs puissent détecter correctement les agrégats.

Dans la suite, nous désignerons chaque micro-SQUID mesuré par une lettre majuscule (**A**, **B**, **C**, *etc.*) et les agrégats qu'il contient par des chiffres (**1**, **2**, *etc.*), comme par exemple **A-1** pour l'agrégat n°1 du micro-SQUID A.

4.4 Anisotropie magnétique d'un agrégat de cobalt unique

Dans cette partie, nous présentons des mesures du champ de retournement d'agrégats de cobalt sans couplage d'échange F/AF. Comme nous l'avons dit plus haut, ces mesures nous permettent aussi de vérifier qu'en déposant le niobium au dessus des agrégats F, eux mêmes posés sur un AF, on peut encore mesurer les champs de retournement avec les micro-SQUIDs (cf. partie 4.2.1).

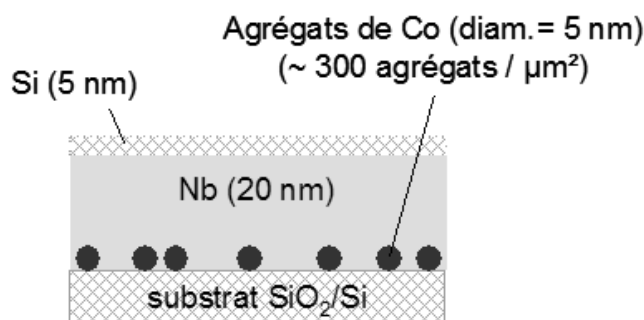


FIG. 4.20 – Caractéristiques d'un échantillon type mesuré avec la technique de mesure micro-SQUID.

La figure 4.20 illustre les caractéristiques d'un échantillon type mesuré par la technique micro-SQUID. Dans cet échantillon, nous avons déposé une densité d'agrégats de l'ordre de 300 agrégats/ μm^2 , ce qui correspond à environ 5 agrégats par micro-pont. La distribution de taille d'agrégats associée à ce dépôt est similaire à celle de la figure 1.12c, avec un maximum à 5 nm.

Toutes les mesures de cette partie ont été réalisées en utilisant le mode froid (explicité à la partie 4.2.3). Les résultats sont présentés en représentation polaire dans le plan de mesure noté μSQ . Les champs de retournement sont normalisés par rapport au champ nominal des bobines (4.2 kOe). Nous repérerons l'axe d'anisotropie des agrégats par le couple d'angles (θ, φ) comme indiqué à la figure 4.21.

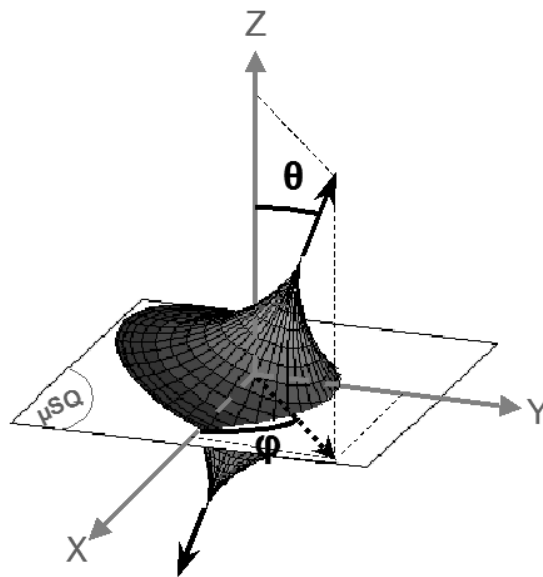


FIG. 4.21 – Système d'axe utilisé pour repérer l'anisotropie magnétique d'un agrégat.

4.4.1 Distribution des champs de retournement d'agrégats de cobalt

Sur la figure 4.22a nous avons représenté les données brutes correspondant aux champs de retournement d'agrégats d'un même micro-SQUID A. Les points erratiques correspondent à du bruit que l'on élimine facilement en nettoyant la figure avec le logiciel KaleidaGraph utilisé pour traiter les données. Comme nous l'avons vu plus haut, dans ce mode de mesure on ne détecte les sauts d'aimantation que lorsque la direction du champ magnétique appliqué est proche de l'axe facile d'un agrégat. Sur la figure 4.22a, il y a donc autant d'agrégats que de paires de fragments d'astroïdes (on en compte une dizaine).

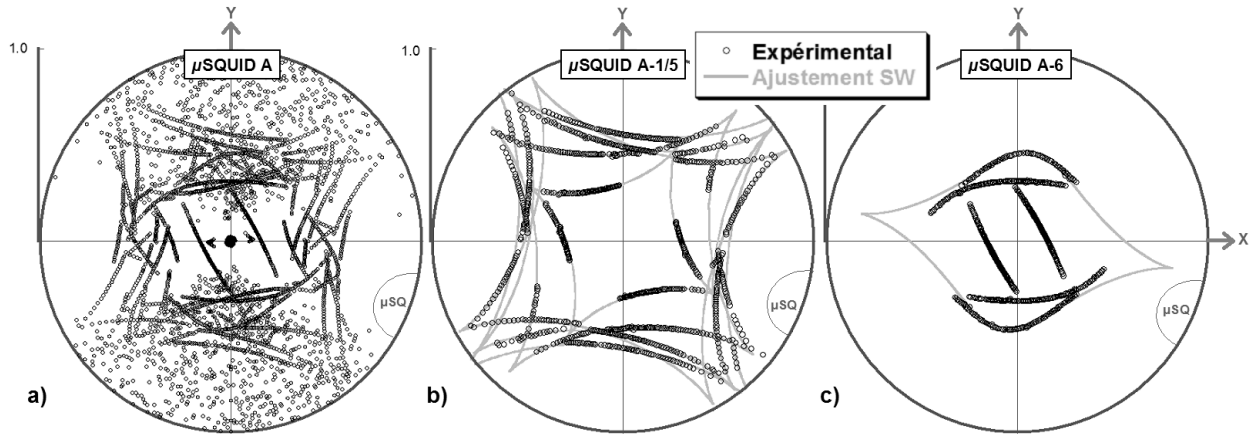


FIG. 4.22 – Champs de retournement d'agrégats de cobalt isolés (micro-SQUID A). a) Données brutes. Les points erratiques correspondent à du bruit ; b) Agrégats du graphique *a* ayant un axe facile dans le plan de mesure ; c) Agrégats du graphique *a* dont l'axe facile est hors du plan de mesure. Les données sont normalisées par rapport au champ nominal des bobines (4.2 kOe). Les astroïdes expérimentales sont ajustées avec le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW).

On distingue deux types de forme d'astroïde – «pointues» et «arrondies» – dépendant de la direction de l'axe de facile aimantation de l'agrégat par rapport au plan de mesure (cf. explication figure 4.13). Sur le graphique *b*, nous avons isolé les champs de retournement d'agrégats ayant un axe de facile aimantation dans le plan de mesure. Il est possible d'ajuster les fragments d'astroïdes expérimentales avec le modèle de Stoner-Wohlfarth. Dans ce cas, l'angle θ vaut 90° (axe facile dans le plan de mesure), et les paramètres ajustables sont l'angle φ et le champ d'anisotropie H_a , dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 4.3.

N° de l'agrégat	θ ($^\circ$)	φ ($^\circ$)	H_a (kOe)	K ($\times 10^6$ erg.cm $^{-3}$)
A-1 (<i>b</i>)	90	49	3.78	2.6
A-2 (<i>b</i>)	90	29	4.07	2.8
A-3 (<i>b</i>)	90	37	4.07	2.8
A-4 (<i>b</i>)	90	60	2.39	1.7
A-5 (<i>b</i>)	90	39	4.62	3.2
A-6 (<i>c</i>)	70	80	3.44	2.4

TAB. 4.3 – Paramètres d'ajustement du champ de retournement d'agrégats de cobalt avec le modèle de Stoner-Wohlfarth (micro-SQUID A). Les lettres en italique font référence aux graphiques *b* ou *c* de la figure 4.22 selon le type d'astroïde («pointues» ou «arrondies»).

On constate un très bon accord avec le modèle de Stoner-Wohlfarth, indiquant que le mode de retournement de l'aimantation de nos agrégats de cobalt a lieu par rotation cohérente et que l'anisotropie uniaxiale est une bonne approximation. On peut extraire de cet ajustement des valeurs du champ d'anisotropie H_a comprises entre 2.39 et 4.62 kOe pour les agrégats de la figure 4.22*b*, correspondant à des constantes d'anisotropies comprises entre 1.7×10^6 et 3.2×10^6 erg.cm $^{-3}$.

De la même manière, nous avons porté sur le graphique c les champs de retournement d'agrégats dont l'axe d'anisotropie se situe hors du plan de mesure (trois astroïdes «arrondies»). Une seule des trois astroïdes peut être ajustée avec le modèle de Stoner-Wohlfarth, avec comme direction de l'axe d'anisotropie celle définie par le couple d'angles $\theta = 70^\circ$ et $\varphi = 80^\circ$. On obtient dans ce cas un champ d'anisotropie de 3.44 kOe.

En ce qui concerne les champs d'anisotropie, ces résultats sont cohérents avec ceux présentés au chapitre 3 pour une assemblée d'agrégats de cobalt dilués dans l'argent ou recouverts d'alumine ou de niobium. Nous avons mis en évidence le retournement cohérent d'une assemblée d'agrégats par l'ajustement des cycles d'hystérésis tenant compte d'une distribution isotrope des axes faciles et d'une distribution homogène des valeurs des constantes d'anisotropie. Dans le cas des agrégats recouverts de niobium, les valeurs comprises entre 0.15×10^6 et 2.69×10^6 erg.cm⁻³ sont comparables à celles obtenues ici sur agrégats individuels. De plus, les champs d'anisotropie que nous mesurons sont similaires à ceux obtenus dans la littérature pour des agrégats de cobalt de 3 nm de diamètre, noyés dans une matrice de niobium et mesurés avec la technique micro-SQUID [63] (champ d'anisotropie de l'ordre de 4 kOe).

Sur la figure 4.22c, nous avons représenté deux astroïdes qui ne peuvent pas être ajustées avec le modèle de Stoner-Wohlfarth. En effet, la forme allongée des astroïdes (même incomplète) fait plutôt penser à une coupe selon un plan perpendiculaire à l'axe facile d'une surface 3D du champ de retournement d'une particule d'anisotropie biaxiale (cf. Fig. 4.10b). Pour en être certain (et pour évaluer la constante d'anisotropie K_2), il faudrait, dans un premier temps, mesurer la totalité de la surface critique en 3D, puis procéder à des simulations. Ce type d'astroïde de forme «arrondie» ne représente qu'une minorité parmi toutes celles mesurées ($\sim 3\%$). Dans la majorité des cas, nous pourrions faire l'approximation d'une anisotropie uniaxiale et avoir une estimation de la constante d'anisotropie de la particule.

Avec des mesures à 2D uniquement, il est délicat de déterminer précisément l'anisotropie des agrégats. On ne peut complètement exclure la possibilité d'avoir des ordres supérieurs d'anisotropie (biaxial ou cubique), d'où une erreur possible sur la valeur des constantes. L'ajustement des astroïdes 2D avec le modèle de Stoner-Wohlfarth nous indique cependant que le modèle uniaxial est une bonne approximation de l'anisotropie de nos agrégats de cobalt.

4.4.2 Dispersion des mesures

Terminons cette partie par une statistique réalisée à partir de tous les micro-SQUIDs mesurés. La répartition 2D des axes d'anisotropie des agrégats et du champ d'anisotropie correspondant est représentée sur la figure 4.23. Sur cette figure, une direction d'anisotropie est représentée deux fois pour chacun des deux sens possibles. Cette répartition ne tient pas compte des 3% d'astroïdes arrondies dont l'axe d'anisotropie est hors du plan de mesure.

On peut d'abord constater que les directions d'anisotropie des agrégats sont confinées dans le plan de mesure (seulement 3% sont en dehors de ce plan) et réparties de façon isotrope dans ce plan. On trouve donc un résultat différent de ce que l'on a observé pour une assemblée d'agrégats. L'ajustement des cycles d'hystérésis au chapitre 3 (section 3.2) a été possible en considérant une

4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UN AGRÉGAT DE COBALT UNIQUE

assemblée de particules uniaxiales dont les axes d'anisotropie sont répartis de façon isotrope à 3D, justifié par le fait que la rémanence de ces cycles était égale à 0.5. Une répartition à 2D des directions d'anisotropie se traduirait par une rémanence égale à 0.64.

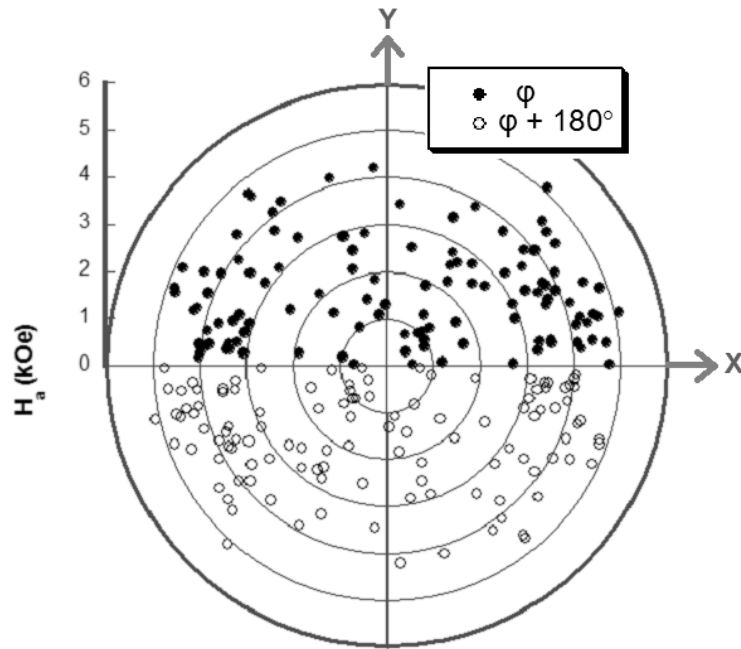


FIG. 4.23 – Répartition des directions d'anisotropie et des amplitudes du champ d'anisotropie d'agrégats de cobalt uniques en représentation polaire. Statistique sur 120 agrégats (répartis dans 20 micro-SQUIDS). À chaque cercle plein correspond un cercle vide symbolisant les deux sens d'une même direction d'anisotropie.

Comment expliquer que l'anisotropie des agrégats se situe majoritairement à 2D dans le plan de mesure ?

On peut se demander si ce n'est pas dû à une anisotropie de forme. Supposons qu'elle vienne des conditions de dépôt : les agrégats seraient aplatis à l'atterrissage sur le substrat prenant la forme d'un sphéroïde oblate (lentille). Si c'était le cas, les agrégats posséderaient un plan de facile aimantation (au lieu d'un axe) parallèle au substrat et la mesure au micro-SQUID ne serait pas possible, toutes les directions dans le plan de mesure étant équivalentes. La seule possibilité serait qu'ils prennent la forme d'un sphéroïde prolate (bâtonnet). Le dépôt d'agrégat étant réalisé en incidence perpendiculaire au substrat, cette forme en bâtonnet est peu probable.

D'autre part, l'efficacité de détection du micro-SQUID est plus faible quand l'axe facile est proche de la normale au micro-SQUID puisque le plan difficile se trouve dans le plan de mesure. Cependant si la répartition des axes faciles était vraiment 3D, on devrait voir plus de 3% d'astroïdes arrondies (Fig. 4.22c).

La seule piste que nous envisageons pour l'instant est liée à la brisure de symétrie naturelle du système : il existe une direction privilégiée, la normale au substrat, et un plan privilégié, celui de la surface. Les contraintes différentielles entre la couche de niobium et la silice (sur laquelle sont posés les agrégats) peuvent induire une anisotropie à l'interface qui forcerait l'axe facile des agrégats dans le plan du substrat. Mais cela impliquerait que ces contraintes ne s'appliquent qu'aux agrégats individuels.

La seconde observation que l'on peut faire sur la figure 4.23 concerne la dispersion des champs d'anisotropie, qui sont compris entre 0.5 et 5.1 kOe. Dans l'approximation uniaxiale, on peut en déduire la même dispersion sur les constantes d'anisotropie, comprises entre 0.4×10^6 et 3.6×10^6 erg.cm⁻³. Comme nous l'avons vu plus haut sur quelques agrégats d'un même micro-SQUID, cette dispersion est cohérente avec celle observée pour des mesures macroscopiques sur des agrégats de cobalt dilués sous une couche de niobium, pour lesquelles nous avons obtenus des valeurs de constantes d'anisotropie comprises entre 0.15×10^6 et 2.69×10^6 erg.cm⁻³ (partie 3.2 du chapitre 3). Cette dispersion peut s'expliquer par la structure icosaédrique des agrégats. En effet, comme nous l'avons montré plus haut, les valeurs des constantes d'anisotropie effective d'un icosaèdre de cobalt oscillent en fonction du remplissage de ses faces.

On peut estimer la valeur du champ coercitif à partir des champs d'anisotropie des agrégats. Pour une assemblée de particules uniaxiales dont les axes d'anisotropie sont répartis de façon isotrope en 3D, Stoner et Wohlfarth ont montré que le champ coercitif s'exprime en fonction du champ d'anisotropie par [93] :

$$H_c = 0.48H_a. \quad (4.24)$$

Pour un champ d'anisotropie moyen ($H_a^{moy} = 3.3$ kOe) estimé à partir des valeurs de la figure 4.23, on obtient un champ coercitif de 1.6 kOe. Cette valeur est 3 fois plus élevée que celle obtenue par une mesure macroscopique sur une assemblée d'agrégats isolés recouverts de niobium ($H_c = 0.57$ kOe). La différence peut provenir de la variation de la valeur des constantes d'anisotropie en fonction de la température à laquelle ont été réalisées les mesures (10 K vs 40 mK). D'autre part, le champ coercitif varie lui aussi en fonction de la température, en $1 - (T/T_b)^{1/2}$, où T_b est la température de blocage de la particule. Pour un agrégat de 5 nm de diamètre ($T_b \sim 40$ K), on attendrait un champ coercitif d'environ 0.8 kOe à 10 K, ce qui est raisonnable. On peut noter enfin que l'expression 4.24 du champ coercitif n'est pas valable pour une distribution des directions d'anisotropie à 2D (comme c'est le cas ici), mais les ordres de grandeurs restent les mêmes.

Les résultats présentés ici indiquent que le fait de poser le niobium sur les agrégats au lieu de noyer les agrégats dans le niobium permet de mesurer correctement les champs de retournement avec la technique micro-SQUID. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons cette géométrie pour mesurer l'anisotropie d'échange d'un agrégat unique couplé à un AF.

4.5 Modèle de Meiklejohn et Bean appliqué à un agrégat unique

L'anisotropie d'échange est une conséquence du couplage entre des matériaux F et AF. L'existence d'une anisotropie unidirectionnelle est l'une des principales manifestations de ce couplage. Jusqu'à présent ce phénomène a été mis en évidence par des mesures macroscopiques, mais qu'en est-il sur des agrégats uniques ?

Le modèle le plus simple pour décrire l'anisotropie d'échange est le modèle de Meiklejohn et Bean [4]. Ces auteurs considèrent une contribution supplémentaire à l'anisotropie en $\cos \theta$, où θ est l'angle entre la direction d'anisotropie et l'aimantation du système. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, pour observer une anisotropie d'échange il faut appliquer un champ de refroidissement H_{FC} à partir d'une température T telle que $T_N < T < T_C$, qui va aligner les spins de l'AF sur ceux

du F à l'interface. Cela implique l'apparition d'un champ de décalage \vec{H}_E dans la direction opposée au champ de refroidissement.

Reformulons ce modèle pour évaluer le champ de retournement d'un agrégat d'anisotropie uniaxiale, auquel on applique le protocole de refroidissement sous champ. La surface 3D des champs de retournement associée à l'agrégat est une astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D dont on supposera l'axe d'anisotropie dans le plan de mesure.

Si l'axe d'anisotropie de la particule et le champ de refroidissement H_{FC} sont dans le plan de mesure, on attend un décalage de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D, d'un vecteur \vec{H}_E dans ce plan et dans la direction opposée à H_{FC} (schémas de gauche de la figure 4.24). La coupe 2D de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D, mesurée avec le micro-SQUID, passe par le centre de la surface 3D, donc elle est symétrique (schémas de droite de la figure 4.24). On peut faire le même raisonnement si l'axe d'anisotropie de la particule n'est pas dans le plan de mesure (non représenté ici). La seule différence est la forme de la coupe 2D de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D, qui est dans ce cas «arrondie».

Si le champ de refroidissement H_{FC} est appliqué en dehors du plan de mesure, l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D est décalée dans une direction qui n'appartient plus à ce plan. En Annexe 5, nous avons représenté des coupes 2D calculées à partir d'une astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D, pour différentes orientations de l'axe d'anisotropie de l'agrégat (angles θ et φ) et pour un champ de refroidissement perpendiculaire au plan de mesure XY . La direction du champ de décalage \vec{H}_E est opposée à H_{FC} . Pour le calcul des coupes 2D, elle est fixe ($\theta_E = \varphi_E = 0^\circ$). Le système d'axes utilisé pour repérer les directions d'anisotropie et d'échange est représenté à la figure 4.25. Lorsque le champ de refroidissement n'est plus appliqué dans le plan de mesure, la forme des coupes 2D dépend du rapport des normes H_E/H_a (H_a est le champ d'anisotropie) et de leur orientation relative.

Pour ajuster les mesures de champ de retournement à 2D, nous avons utilisé le modèle de Meiklejohn et Bean appliqué à un agrégat unique. Pour cet agrégat, nous ferons l'approximation d'une anisotropie uniaxiale (nous avons vu dans la section 4.4 que c'est une bonne approximation pour nos agrégats de cobalt sans AF). Les paramètres que l'on ajustera sont le champ d'anisotropie H_a et la direction d'anisotropie définie par les angles θ et φ ainsi que la norme H_E du vecteur champ de décalage et sa direction définie par les angles θ_E et φ_E comme indiqué à la figure 4.25.

Enfin, on peut énoncer trois règles permettant de déterminer les directions d'anisotropie et d'échange d'un agrégat à partir des mesures de champ de retournement à 2D :

1. si l'astroïde 2D mesurée est symétrique et pointue, l'axe d'anisotropie et le champ de décalage \vec{H}_E de l'agrégat sont strictement dans le plan de mesure.
2. si l'astroïde 2D mesurée est asymétrique, l'axe d'anisotropie est hors du plan de mesure et le champ de décalage \vec{H}_E possède une composante perpendiculaire au plan de mesure.
3. si l'astroïde 2D mesurée est symétrique et arrondie, soit le champ de décalage \vec{H}_E est dans le plan de mesure et l'axe d'anisotropie de l'agrégat est en dehors de ce plan, soit le champ de décalage \vec{H}_E possède une composante perpendiculaire au plan de mesure et l'axe d'anisotropie est dans ce plan.

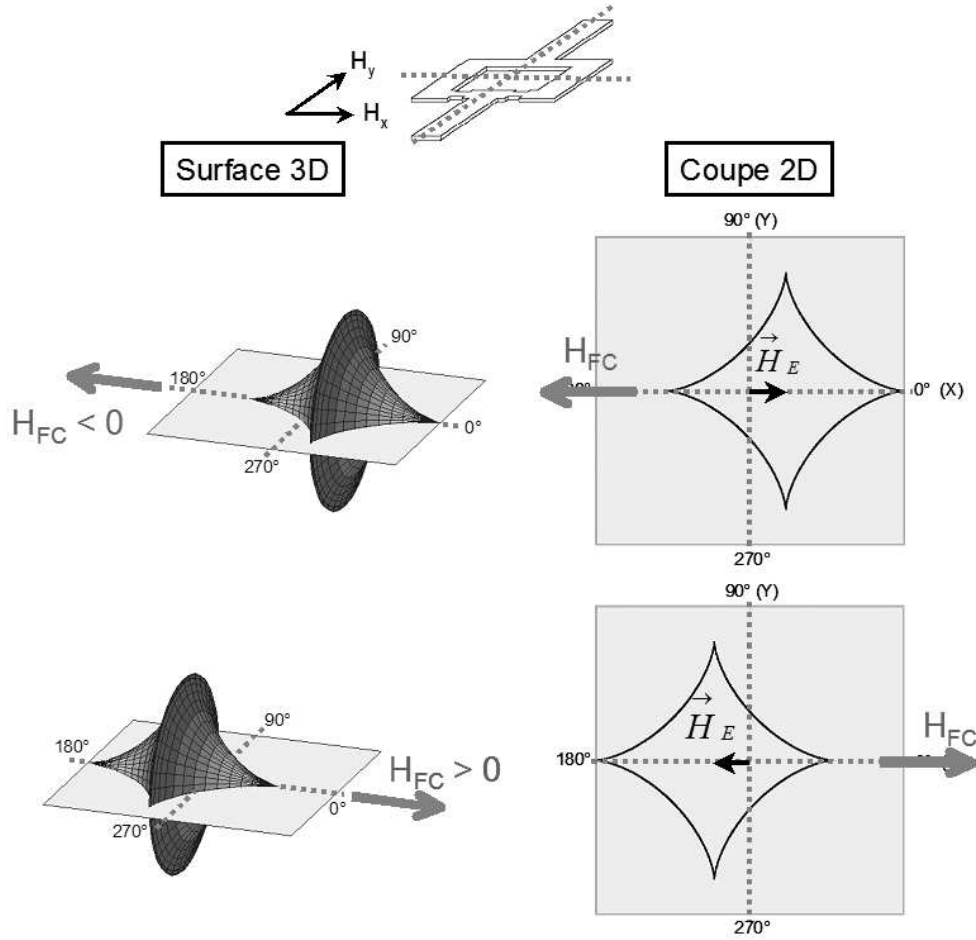


FIG. 4.24 – Modèle de Meiklejohn et Bean appliqué à un agrégat unique.

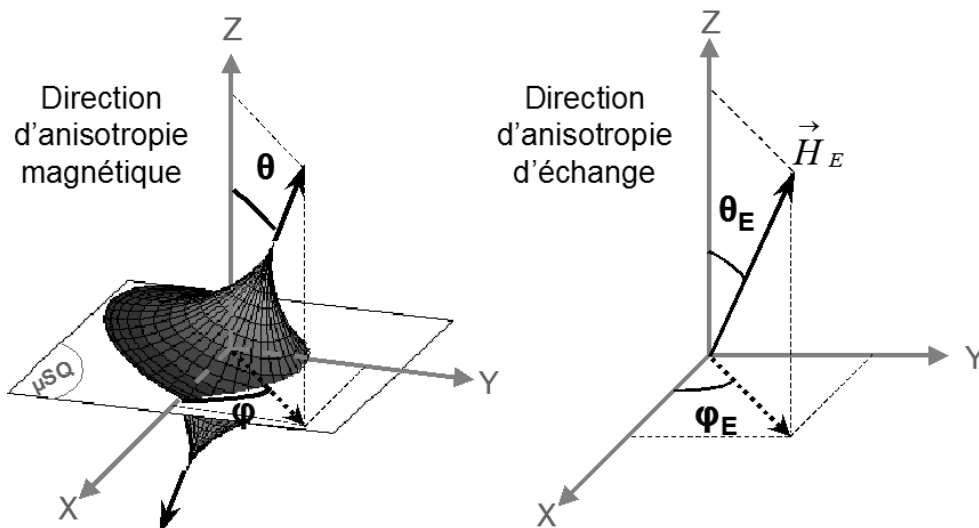


FIG. 4.25 – Système d'axe utilisé pour repérer les directions d'anisotropie magnétique et d'anisotropie d'échange d'un agrégat.

4.6 Anisotropie d'échange d'agrégats de cobalt uniques posés sur une couche mince AF de CoO

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la mesure à deux dimensions des champs de retournement d'agrégats de cobalt posés sur une couche mince AF de CoO. On rappelle à la figure 4.26 le type d'échantillon que nous avons mesuré. Les caractéristiques du dépôt sont détaillées dans le tableau 4.2.

Cet échantillon est mesuré à 40 mK selon deux procédures : la première, après un refroidissement à partir de la température ambiante en l'absence de champ magnétique extérieur (procédure ZFC), et la seconde, à partir de la température ambiante en présence d'un champ magnétique créé par un aimant permanent (~ 3 kOe) selon la direction $X > 0$ du dispositif expérimental (Fig. 4.12). Dans cette section, le mode utilisé pour mesurer les champs de retournement est le mode froid.

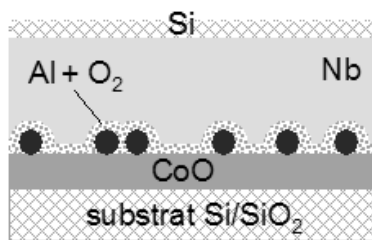


FIG. 4.26 – Schéma de l'échantillon d'agrégats de cobalt posés sur une couche mince AF de CoO. Les caractéristiques du dépôt sont détaillées dans le tableau 4.2.

4.6.1 Mesures de la distribution des champs de retournement 2D – procédure ZFC

La figure 4.27 illustre les champs de retournement d'agrégats posés sur une couche mince de CoO après avoir refroidi le système en l'absence de champ magnétique extérieur (procédure ZFC).

On reconnaît les fragments d'astroïdes allant par paires correspondant à plusieurs agrégats de cobalt (2 sur le micro-SQUID **B** et 5 sur le micro-SQUID **C**). La forme des astroïdes 2D est similaire à celle d'agrégats de cobalt individuels sans AF, mesurés précédemment avec la même méthode.

On peut ajuster les astroïdes mesurées en utilisant le modèle de Meiklejohn et Bean appliqué à des agrégats individuels. Pour les astroïdes symétriques et pointues, on peut dire que le champ de décalage se situe dans le plan de mesure (règle n°1, en fin de section 4.5). Pour celles qui sont symétriques et arrondies, la règle n°3 s'applique. Compte tenu de la géométrie du système F/AF, nous avons privilégié l'hypothèse d'un champ de décalage dans le plan de mesure (parallèle à l'interface F/AF). La forme arrondie vient de l'axe d'anisotropie des agrégats qui est en dehors du plan de mesure. Les ajustements sont représentés sur la figure 4.27. On constate un très bon accord avec ce modèle. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau 4.4.

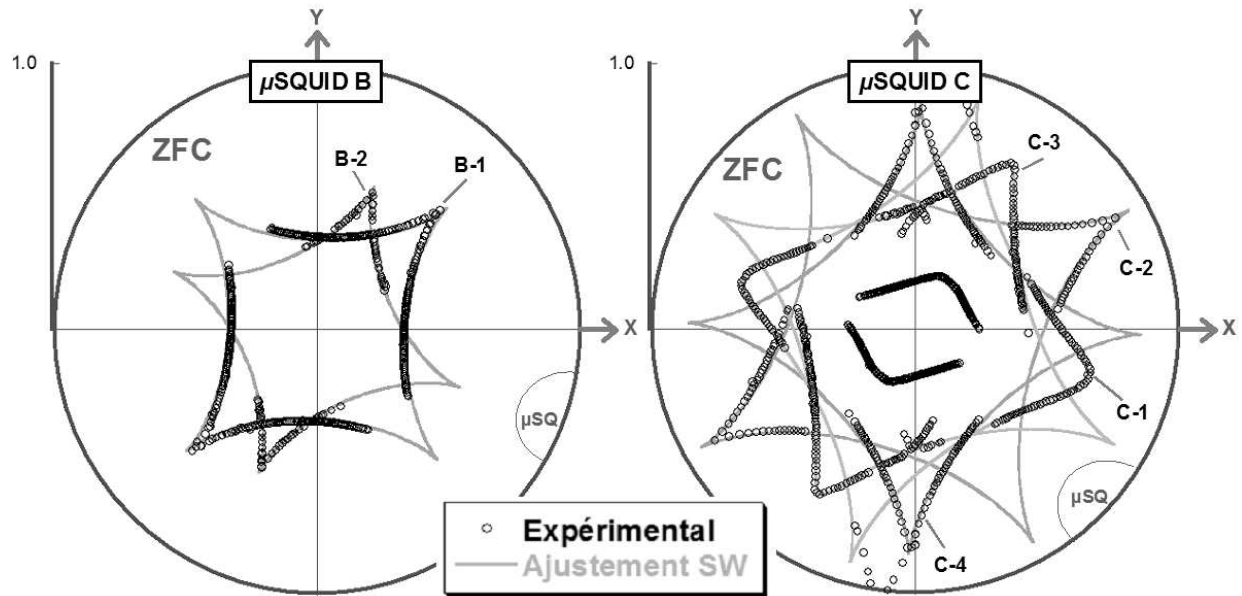


FIG. 4.27 – Champs de retournement d'agrégats de cobalt posés sur CoO après une procédure ZFC. L'ajustement des astéroïdes est réalisé avec le modèle de Meiklejohn et Bean appliqué à des agrégats individuels.

N° de l'agrégat	Anisotropie magnétique			Anisotropie d'échange		
	θ (°)	φ (°)	H_a (kOe)	θ_E (°)	φ_E (°)	H_E (Oe)
B-1	90	45	2.81	90	34	8
B-2	90	68	2.44	90	34	4
C-1	84	164	3.82	90	22	11
C-2	90	29	3.74	-	-	0
C-3	87	60	3.65	90	135	8
C-4	90	89	3.66	90	45	3

TAB. 4.4 – Paramètres d'ajustement des champs de retournement d'agrégats de cobalt posés sur CoO avec le modèle de Stoner-Wohlfarth (micro-SQUIDs **B** et **C**). Le système d'axe associé à ces paramètres est celui de la figure 4.25.

Les mesures de la figure 4.27 sont représentatives de la plupart des micro-SQUIDs que nous avons mesurés. L'anisotropie des agrégats est en majorité uniaxiale (en première approximation) et les axes d'anisotropie des agrégats sont principalement dans le plan de mesure ($\theta = 90^\circ$). On distingue quelques cas où les axes d'anisotropie sont hors du plan de mesure (astéroïdes arrondies), et dans les mêmes proportions que précédemment ($\sim 3\%$).

Les champs d'anisotropie H_a sont très élevés (compris entre 0.7 et 4.4 kOe sur l'ensemble des micro-SQUIDs mesurés) mais contrairement à ce que l'on attendait, ils sont du même ordre de grandeur que les champs d'anisotropie mesurés sur des agrégats de cobalt sans AF. La valeur moyenne est de 3.1 kOe, à comparer 3.3 kOe pour les agrégats de cobalt sans AF. C'est surprenant

car pour une assemblée d'agrégats posés sur une couche mince de CoO l'augmentation du champ coercitif était d'environ 60% par rapport à la même assemblée d'agrégats posés sur de la silice (cf. section 3.4.2 du chapitre 3).

Une autre surprise est l'observation d'un faible champ de décalage H_E (compris entre 0 et 50 Oe, avec une valeur moyenne de 15 Oe) lors d'une procédure ZFC : en général pour les mesures macroscopiques, on n'observe un champ de décalage que lors d'une procédure FC. Néanmoins l'observation d'un champ de décalage pour des agrégats individuels peut se comprendre simplement par le fait que localement les spins d'un agrégat sont couplés à ceux de l'AF sur lequel il est posé. Dans une mesure sur agrégat unique on peut donc voir les effets du couplage d'échange à l'interface, alors que dans une mesure sur une assemblée d'agrégats, on mesure une moyenne qui est nulle puisque l'AF n'est pas polarisé dans une direction unique. Cela indique que le couplage d'échange est toujours présent et que la procédure FC ne sert qu'à le révéler macroscopiquement.

4.6.2 Mesures de la distribution des champs de retournement 2D – procédure FC

Sur certains agrégats nous avons mesuré les champs de retournement après une procédure FC (explicitée plus haut). Examinons ce que deviennent les champs de retournement de l'agrégat **B-1**. Sur la figure 4.28 nous avons représenté les astroïdes de cet agrégat après une procédure ZFC (points) et après une procédure FC (cercles). Le décalage des astroïdes est amplifié d'un facteur 20 pour la représentation.

Comme pour l'astroïde obtenue après la procédure ZFC, on peut ajuster celle obtenue après la procédure FC avec le modèle de Meiklejohn et Bean. Les paramètres d'ajustements sont identiques pour les deux astroïdes (tableau 4.5), à l'exception de la direction et de la norme du vecteur champ de décalage \vec{H}_E .

Agrégat	Anisotropie magnétique			Anisotropie d'échange			H_{FC} (kOe)
	θ (°)	φ (°)	H_a (kOe)	θ_E (°)	φ_E (°)	H_E (Oe)	
ZFC	90	45	2.81	90	34	8	-
FC	90	45	2.81	90	180	-13	+3

TAB. 4.5 – Paramètres d'ajustement des champs de retournement de l'agrégat **B-1** posé sur CoO avec le modèle de Meiklejohn et Bean (cf. convention sur le signe de H_E dans la partie 1.1).

On observe qu'après la procédure FC, le champ de décalage est dans la direction opposée au champ de refroidissement H_{FC} comme prévu par la plupart des modèles de l'anisotropie d'échange (cf. section 1.1.1 du chapitre 1). Le champ de refroidissement a pour effet d'orienter les spins de l'AF sur ceux de l'agrégat F, augmentant ainsi le couplage d'échange, comme en témoigne l'augmentation de l'amplitude du champ de décalage (de 8 Oe (ZFC) à 13 Oe (FC)).

On peut comparer ces résultats à ceux obtenus pour une assemblée d'agrégats. Dans le tableau 4.6 nous avons rappelé les champs coercitifs et les champs de décalage pour une assemblée d'agrégats de cobalt posés sur une couche mince de CoO après une procédure FC ($H_{FC} = +30$ kOe).

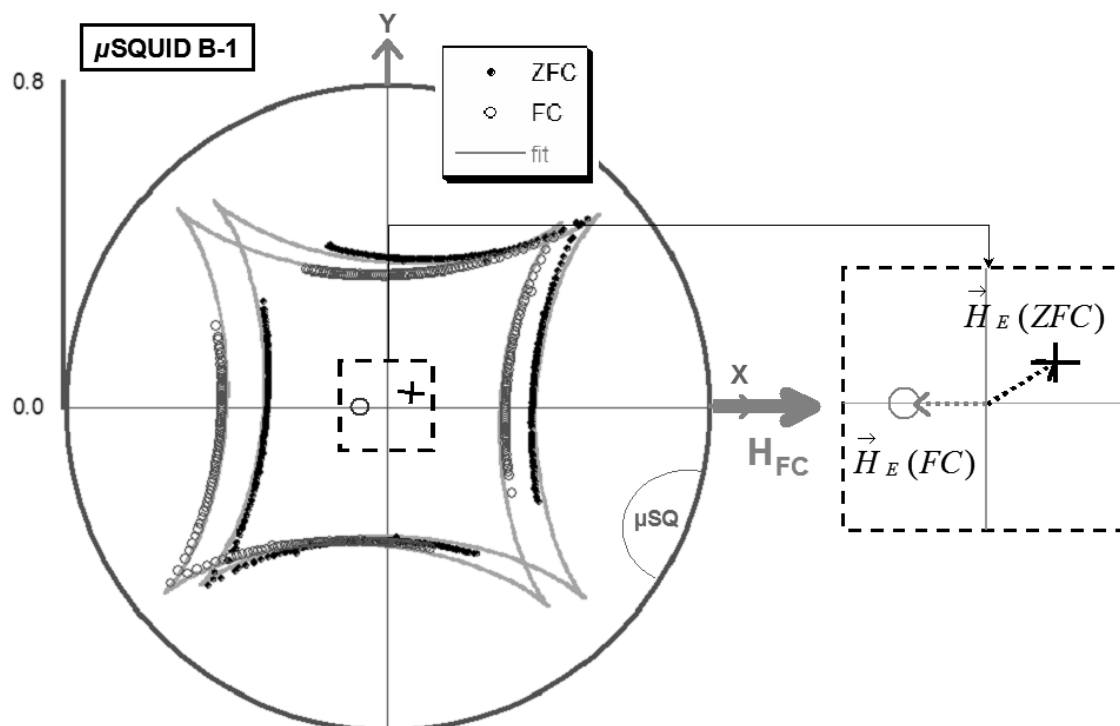


FIG. 4.28 – Distribution des champs de retournement de l'agrégat **B-1** mesuré après un ZFC (points) et un FC (cercles). Pour la clarté du graphique, nous avons amplifié d'un facteur 20 le décalage des astroïdes. L'encart de droite est un zoom de la zone central du graphique complet représentant les vecteurs champs de décalage \vec{H}_E . La croix et le cercle représentent respectivement le centre des astroïdes obtenues après un ZFC et un FC.

Nature des échantillons	Assemblée d'agrégats		
	H_C (kOe)	H_E (Oe)	H_{FC} (kOe)
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Co} / \text{CoO}$ (cf. type 5 (a) Fig. 3.14 du Chap. 3)	0.79	-210	+30
$\text{Nb} / \text{Al}+\text{O}_2 / \text{Co} / \text{CoO}$	0.96	-30	+30

TAB. 4.6 – Champs coercitifs et champs de décalage d'une assemblée d'agrégats de cobalt posés sur CoO. Ces résultats sont ceux du chapitre 3. Le signe négatif du champ de décalage (qui n'apparaît pas dans le chapitre 3) indique que la direction de H_E est opposée à celle du champ de refroidissement H_{FC} .

La direction du champ de décalage de l'agrégat **B-1** est similaire à celle observée pour une assemblée d'agrégats (direction opposée au champ H_{FC}). Par contre l'amplitude du champ de décalage de cet agrégat est très faible par rapport à celle obtenue pour une assemblée d'agrégats posés sur CoO et recouverts d'alumine.

Deux raisons peuvent expliquer les différences d'amplitude du champ de décalage :

La première raison provient de la nature de la couche déposée sur les agrégats (Al_2O_3 vs $\text{Nb} / \text{Al}+\text{O}_2$). Nous avons réalisé un deuxième échantillon (cf. Tab. 4.6) qui est la réplique de celui de la figure 4.26 avec une densité plus élevée d'agrégats (pour pouvoir être mesuré macroscopiquement).

4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UN AGRÉGAT DE COBALT UNIQUE

Pour cet échantillon, on constate une diminution du champ de décalage qui vaut dans ce cas 30 Oe (au lieu de 210 Oe attendus pour une assemblée d'agrégats posés sur CoO).

Cette différence peut provenir de la préparation des échantillons, et plus particulièrement de la couche d'alumine qui recouvre les agrégats. Dans un cas (où $H_E = 210$ Oe) l'alumine est préparée par pulvérisation RF d'une cible Al_2O_3 ; dans l'autre (où $H_E = 30$ Oe) nous avons déposé une couche d'aluminium que l'on a oxydée ensuite. Il est probable que l'aluminium ait réduit le CoO sur lequel il est déposé et donc modifié les propriétés magnétiques du système Co/CoO.

C'est probablement ce qui s'est passé sur l'échantillon mesuré au micro-SQUID. Les valeurs du champ de décalage que l'on mesure par cette méthode, en moyenne 15 Oe, sont plus proches de celle mesurée macroscopiquement sur les agrégats recouverts d'aluminium oxydé et de niobium. Pour découpler le système F/AF du niobium dans l'échantillon mesuré au micro-SQUID, nous avons choisi dans un premier temps de déposer une couche d'aluminium (supraconducteur pour $T < 1.2$ K) supraconductrice par proximité avec le niobium, car on craignait que le flux des agrégats ne pénètre pas dans le niobium. Là encore, cette couche d'aluminium a probablement réduit l'oxyde de cobalt et donc modifié les propriétés magnétiques des agrégats posés sur CoO mesurés au micro-SQUID.

La seconde raison est l'amplitude du champ de refroidissement H_{FC} utilisé lors des mesures macroscopiques (30 kOe) et des mesures au micro-SQUID (3 kOe). L'amplitude du champ de décalage dépend de H_{FC} : si 30 kOe sont suffisants pour aligner les spins d'une assemblée d'agrégats de cobalt (dont le champ coercitif est d'environ 0.8 kOe), les 3 kOe utilisés pour les mesures sur agrégats individuels sont à la limite du champ d'anisotropie des agrégats (en moyenne 3.1 kOe). Il est possible que ce ne soit pas suffisant pour observer l'effet maximum du couplage d'échange.

Cas exotiques

Pour certains agrégats d'un autre micro-SQUID (micro-SQUID **D**) nous avons observé une direction inversée du champ de décalage après la procédure FC. La figure 4.29 illustre un exemple de ce comportement.

La direction du champ de décalage est toujours dans le plan de mesure ($\theta_E = 90^\circ$) mais il n'est plus colinéaire au champ de refroidissement H_{FC} ($\varphi_E = -9^\circ$). De plus le sens du vecteur champ de décalage est identique à celui du champ H_{FC} , autrement dit, le champ d'échange est positif. Le tableau 4.7 résume les paramètres de l'ajustement des astroïdes avec le modèle Meiklejohn et Bean.

Agrégat D-1	Anisotropie magnétique			Anisotropie d'échange			H_{FC} (kOe)
	θ (°)	φ (°)	H_a (kOe)	θ_E (°)	φ_E (°)	H_E (Oe)	
ZFC	90	85	4.3	90	164	31	-
FC	90	85	4.3	90	-9	+26	+3

TAB. 4.7 – Paramètres d'ajustement du champ de retournement de l'agrégat **D-1** posé sur CoO avec le modèle de Meiklejohn et Bean (cf. convention sur le signe de H_E dans la partie 1.1).

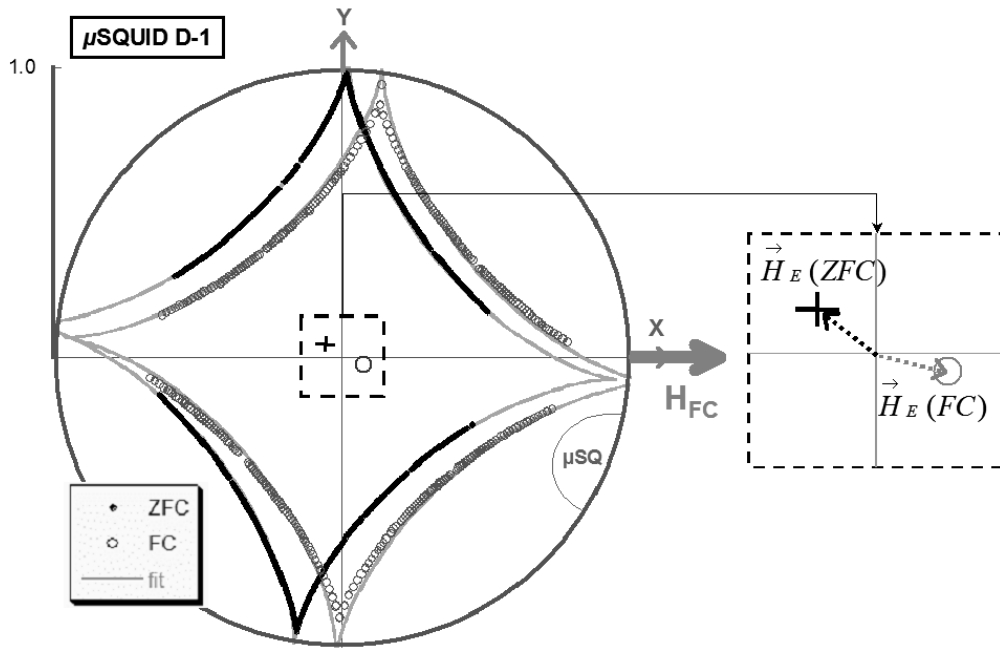


FIG. 4.29 – Champs de retournement d'un agrégat de cobalt posé sur CoO, mesuré après un ZFC (points) et un FC (cercles). Pour la clarté du graphique, nous avons amplifié d'un facteur 10 le décalage des astroïdes. L'encadré de droite est un zoom de la zone central du graphique complet représentant les vecteurs champs de décalage d'échange. La croix et le cercle représentent respectivement le centre des astroïdes obtenues après un ZFC et un FC.

On peut expliquer ce résultat à l'aide du schéma de la figure 4.30 sur lequel nous avons représenté une configuration magnétique possible de l'agrégat **D-1** posé sur CoO ainsi que celle de l'agrégat **B-1** pour comparaison.

Lorsque le champ de refroidissement H_{FC} est appliqué et que le système est refroidi (étape 1), l'agrégat **B-1** s'aligne sur le champ et les spins de l'AF s'alignent par interaction d'échange sur l'agrégat au passage de la température de Néel. Lorsque le champ magnétique revient à zéro, la configuration magnétique de l'agrégat est inchangée, stabilisée par l'anisotropie de l'AF (étape 2). Le cycle d'hystérésis est décalé normalement vers la gauche (étape 3) donc le signe du champ de décalage est **négatif**.

Les spins de l'agrégat **D-1**, posé par exemple sur un même domaine AF de rugosité non nulle, s'alignent sur le champ de refroidissement (étape 1). Lorsque le système est refroidi, la direction globale de l'anisotropie de l'AF est fixée par la direction de H_{FC} (via celle de l'agrégat **B-1** par exemple). Il en résulte qu'à l'interface avec l'agrégat **D-1** l'interaction d'échange est frustrée (étape 1). Pour cet agrégat, l'énergie de couplage à l'interface n'est pas suffisante pour créer une paroi de domaine dans l'AF. Lorsque le champ extérieur s'annule, l'anisotropie locale de l'AF entraîne le retournement des spins de l'agrégat **D-1** par interaction d'échange (étape 2). Le cycle d'hystérésis de cet agrégat est décalé vers la droite (étape 3) donc le signe du champ de décalage est **positif**.

En ce qui concerne la direction du champ de décalage de l'agrégat **D-1**, on peut considérer qu'à partir du moment où l'interaction d'échange de l'agrégat est frustrée lors du refroidissement sous champ, la direction d'échange dépend de la configuration magnétique locale de l'AF, et non

uniquement de la direction de H_{FC} .

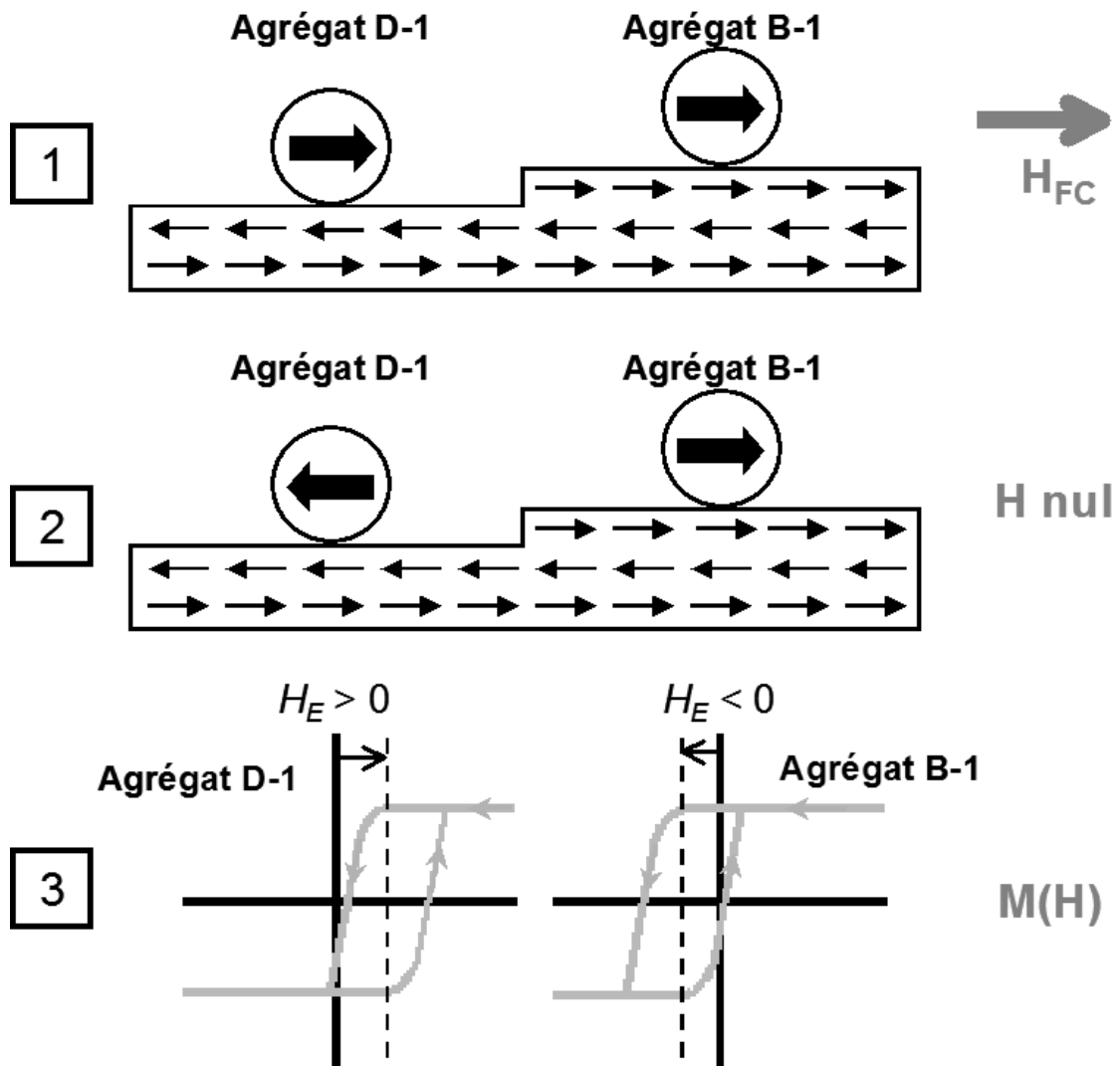


FIG. 4.30 – Configuration magnétique possible des agrégats **B-1** et **D-1** posés sur CoO permettant d’expliquer les signes positifs ou négatifs du champ de décalage. Dans l’étape 1, on applique un champ H_{FC} et on refroidit le système ; à l’étape 2 on enlève le champ extérieur : l’aimantation des agrégats relaxe selon la direction locale de l’anisotropie de l’AF ; dans l’étape 3 on décrit le cycle d’hystérésis des agrégats.

Statistique sur les mesures

Nous comparons ici le vecteur champ de décalage de tous les agrégats mesurés après la procédure FC. Sur la figure 4.31 nous avons reporté l’amplitude et la direction de ce vecteur.

Pour environ la moitié des agrégats mesurés après la procédure FC (cercles sur la figure 4.31), les champs de décalage sont strictement colinéaires au champ de refroidissement et tous négatifs ($\varphi_E = 180^\circ$) comme l’agrégat **B-1** explicité plus haut.

Pour l'autre moitié des agrégats, appartenant tous au même micro-SQUID **D**, on constate que les directions du champ de décalage ne sont pas colinéaires au champ H_{FC} ($-40^\circ < \varphi_E < 0^\circ$). De plus, le signe de ce décalage est positif comme pour l'agrégat **D-1**. Comme nous l'avons vu plus haut, cette direction peut provenir de l'anisotropie locale de l'AF (interaction d'échange frustrée lors du refroidissement).

Si l'on considère le modèle de la figure 4.30, la direction du champ de décalage est aléatoire, selon la rugosité et l'anisotropie locale de la couche AF, bien que pour un même micro-SQUID presque tous les champs de décalage soient positifs.

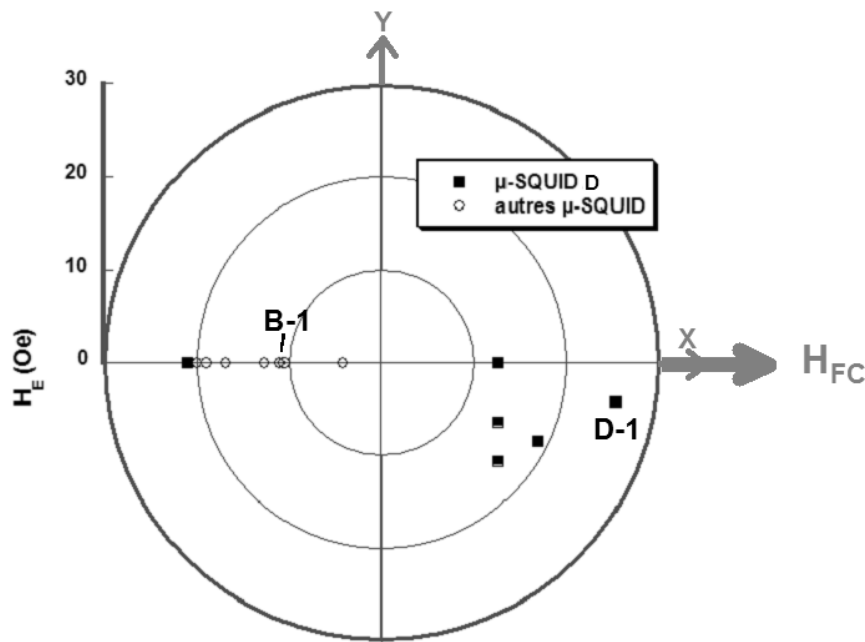


FIG. 4.31 – Amplitude et direction du champ de décalage d'échange pour des agrégats du micro-SQUID **A** (carré) et d'autres micro-SQUIDs voisins (cercles). **B-1** et **D-1** fait référence aux agrégats des figures 4.28 et 4.29 respectivement.

4.6.3 Conclusions

La mesure du champ de retournement d'un agrégat de cobalt posé sur CoO a permis de mettre en évidence l'existence d'un couplage d'échange sans préparation particulière du système (procédure ZFC). Cela s'explique par le fait qu'en l'absence de champ de refroidissement lors du passage de la température de Néel du CoO, les spins d'un agrégat sont couplés à l'interface avec l'AF sur lequel il est posé. Ce couplage local, mis en évidence par une mesure sur agrégat unique, est moyenné dans toutes les directions pour une assemblée d'agrégats. Donc il est globalement nul pour une assemblée quoique non nul pour chaque agrégat.

Les champs d'échange mesurés dans cette géométrie – agrégats/CoO – sont très faibles (en moyenne 15 Oe). Cependant, ils ne sont pas en contradiction avec les mesures macroscopiques si

l'on suppose une réduction du CoO par la couche d'aluminium servant à découpler le système F/AF du niobium et si on tient compte de la différence entre les amplitudes du champ de refroidissement. Les champs d'anisotropie mesurés sont très élevés (3.1 kOe) et du même ordre de grandeur que pour des agrégats posés sur de la silice. Si on considère au premier ordre que la variation du champ coercitif quand on passe d'un système F à un système F/AF est du même ordre de grandeur que le champ de décalage, en mesurant un champ de décalage H_E très faible sur les agrégats individuels, on s'attend à ce que la variation du champ coercitif soit aussi très faible. Si on considère en plus la grande dispersion des champs d'anisotropie, il est difficile de mettre en évidence une augmentation du champ coercitif.

Après une procédure FC, la direction du champ de décalage peut varier d'un agrégat à l'autre. Le champ de décalage est souvent, mais pas toujours colinéaire au champ de refroidissement. De plus, nous avons observé qu'il peut prendre aussi bien des valeurs positives que négatives. Une origine possible peut être la rugosité et l'anisotropie locale du CoO qui peut modifier le sens et la direction du champ de décalage, en provoquant une frustration de l'interaction d'échange pour certains agrégats.

4.7 Anisotropie d'échange d'un agrégat de Co unique oxydé – système cœur-coquille

Avec un système cœur-coquille et compte tenu des résultats obtenus pour une assemblée d'agrégats, on s'attend à une manifestation plus importante du couplage d'échange. Dans cette section, nous présentons les mesures de champ de retournement à deux dimensions de plusieurs agrégats de cobalt oxydés et déposés sur une couche mince de CoO. On rappelle le schéma d'un échantillon type à la figure 4.32. Les caractéristiques du dépôt sont détaillées dans le tableau 4.2.

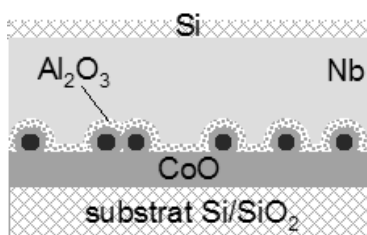


FIG. 4.32 – Schéma de l'échantillon comportant des agrégats de cobalt déposés sur une couche mince AF de CoO. Les caractéristiques du dépôt sont détaillées dans le tableau 4.2.

Les mesures sont réalisées à 40 mK après différentes procédures de chauffage/refroidissement : une première fois sans champ magnétique (ZFC) à partir de la température ambiante, puis les fois suivantes en présence d'un champ magnétique (FC) créé par les bobines supraconductrices situées à l'intérieur du cryostat. Nous avons fait varier la direction et l'amplitude du champ magnétique au cours de ces différents FC. De plus, entre deux refroidissements successifs, nous avons utilisé un dispositif de chauffage local de l'échantillon en suivant un protocole que l'on détaillera plus loin.

La figure 4.33 représente une mesure des champs de retournement à 2D d'agrégats de cobalt oxydés et posés sur CoO. La mesure est réalisée après avoir refroidi l'échantillon à partir de la température ambiante, jusqu'à 40 mK en l'absence de champ magnétique extérieur (ZFC).

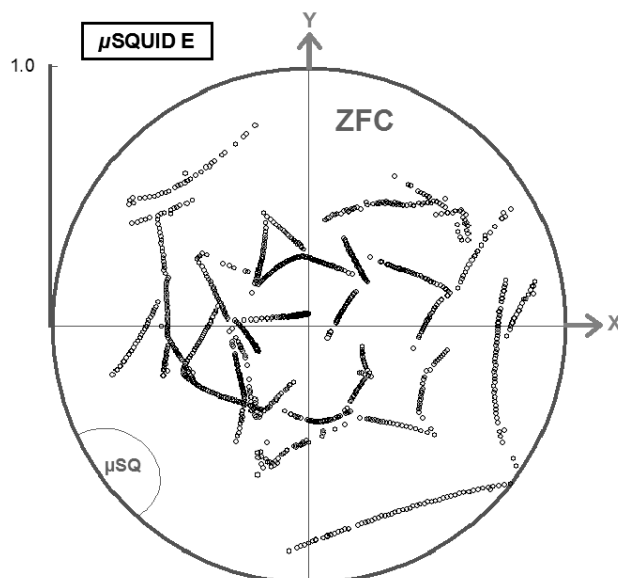


FIG. 4.33 – Champs de retournement d'agrégats de cobalt oxydés et posés sur CoO mesuré après une procédure ZFC. La mesure est réalisée en mode froid.

On peut remarquer que les fragments d'astroïdes ne sont pas symétriques. D'après la règle n°2 (en fin de section 4.5), cela signifie que le champ de décalage n'est pas dans le plan de mesure (comme c'était le cas lorsque les agrégats étaient simplement posés sur CoO) mais qu'il se trouve selon une autre direction de l'espace fixée par l'anisotropie de l'oxyde de cobalt qui entoure maintenant l'agrégat.

On comprend alors que si l'on se limite à des mesures en mode froid, il sera difficile, voire impossible de reconstituer les paires d'astroïdes, étant donné qu'elles ne sont plus symétriques. Un moyen d'y parvenir est d'utiliser le mode aveugle qui permet de mesurer chaque agrégat individuellement et d'en reconstituer la surface du champ de retournement complète (dans ce travail nous avons simplement reconstruit la coupe 2D de cette surface par le plan de mesure). Tous les agrégats de cette partie sont mesurés en utilisant ce mode. Le système d'axe utilisé est identique à celui de la figure 4.25.

Agrégat E-1

Commençons par examiner le cas d'un agrégat de cobalt d'anisotropie uniaxiale (agrégat E-1). Les figures de cette section sont constituées de la façon suivante :

- à gauche, les mesures expérimentales (astroïdes 2D) ainsi que le meilleur ajustement obtenu avec le modèle de Meiklejohn et Bean.
- à droite, une représentation en 3D de l'anisotropie de l'agrégat considéré, dans l'approximation uniaxiale. La direction de l'axe facile (EA) et celle de l'anisotropie d'échange (HB)

sont mises en évidence par des flèches pleines lorsqu'il s'agit de la direction réelle, et en tirets lorsqu'il s'agit d'une projection dans le plan de mesure XY (μSQ). Les plans perpendiculaires au plan de mesure et contenant ces directions sont aussi représentés.

Dans les deux représentations, nous avons reporté les axes d'anisotropie magnétique (EA) et d'anisotropie d'échange (HB), ainsi que la procédure appliquée lors du refroidissement de l'échantillon (ZFC ou FC). Dans le cas FC, nous avons aussi indiqué par une flèche la direction et le sens du champ de refroidissement H_{FC} .

Distribution des champs de retournement 2D de l'agrégat E-1 – procédure ZFC

Sur la figure 4.34 nous avons représenté les champs de retournement mesurés après avoir refroidi l'agrégat E-1 à partir de la température ambiante en l'absence de champ de refroidissement.

La forme de l'astroïde que l'on mesure est symétrique arrondie et décalée. D'après la règle n°3 (en fin de section 4.5), cela signifie que soit le champ de décalage est dans le plan de mesure et l'axe d'anisotropie de l'agrégat est en dehors de ce plan (hypothèse 1), soit le champ de décalage possède une composante perpendiculaire au plan de mesure et l'axe d'anisotropie est dans ce plan (hypothèse 2).

Dans l'hypothèse 1, on peut ajuster l'astroïde avec le modèle de Meiklejohn et Bean en considérant un vecteur champ de décalage \vec{H}_E dans le plan de mesure. Les paramètres d'ajustement sont $\theta = 65^\circ$, $\varphi = 98^\circ$, $H_a = 2.52$ kOe pour l'anisotropie magnétique et $\theta_E = 90^\circ$, $\varphi_E = -62^\circ$, et $H_E = 0.27$ kOe pour l'anisotropie d'échange. Le schéma de droite de la figure 4.34 illustre les directions d'anisotropie magnétique (EA) et d'échange (HB) de l'agrégat dans l'approximation uniaxiale, par rapport au plan de mesure (μSQ).

Dans l'hypothèse 2, on peut aussi ajuster l'astroïde avec le modèle de Meiklejohn et Bean mais en considérant cette fois que le champ de décalage possède une composante perpendiculaire au plan de mesure. La figure 4.35 illustre ce cas de figure. Les paramètres d'ajustement sont $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 98^\circ$, $H_a = 2.90$ kOe pour l'anisotropie magnétique et $\theta_E = 18^\circ$, $\varphi_E = -77^\circ$, et $H_E = 0.77$ kOe pour l'anisotropie d'échange.

Actuellement, avec pour seule mesure le champ de retournement à deux dimensions de cet agrégat, il est impossible de privilégier l'une de ces hypothèses. Pour le faire, il faudrait mesurer les champs de retournement de cet agrégat en trois dimensions.

Chauffage de l'échantillon

L'objectif est de déterminer s'il est possible de contrôler la direction du couplage d'échange par une procédure FC et de déterminer si le décalage d'échange et l'anisotropie magnétique d'un agrégat sont liés. Le problème qui se pose ici est d'appliquer un champ magnétique suffisamment élevé pour pouvoir saturer les agrégats et fixer la direction de l'anisotropie d'échange lors du refroidissement.

En pratique l'aimant permanent utilisé précédemment n'est pas assez puissant pour saturer les agrégats de cobalt oxydés. Nous décidons d'utiliser l'une des trois bobines supraconductrices à

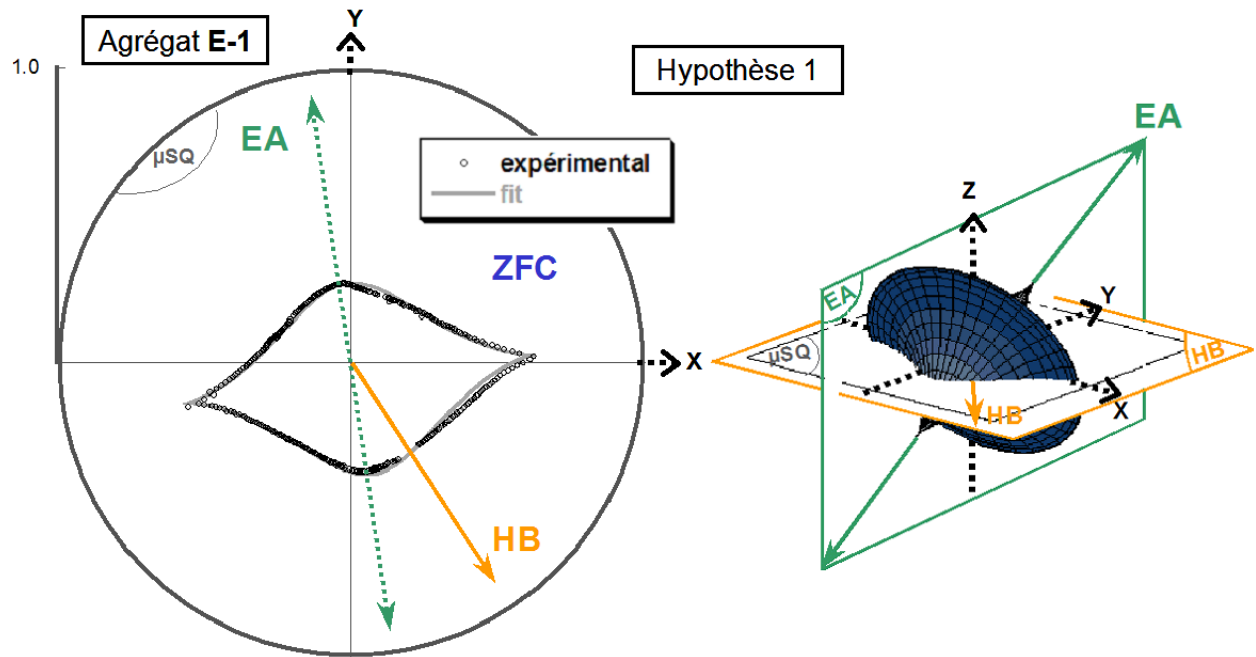


FIG. 4.34 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-1**. L'ajustement avec le modèle de Meiklejohn et Bean est réalisé en considérant l'hypothèse 1 selon laquelle l'anisotropie d'échange HB se situe dans le plan de mesure.

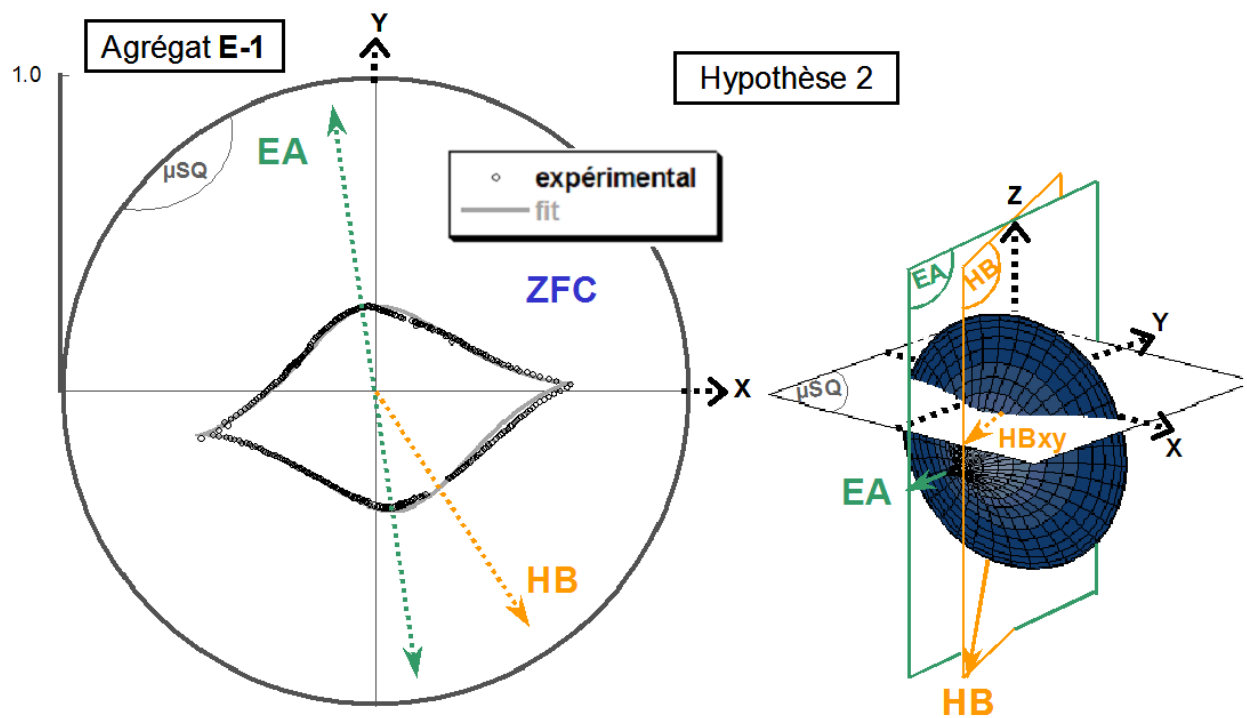


FIG. 4.35 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-1**. L'ajustement avec le modèle de Meiklejohn et Bean est réalisé en considérant l'hypothèse 2 selon laquelle l'anisotropie d'échange HB possède une composante perpendiculaire au plan de mesure.

4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UN AGRÉGAT DE COBALT UNIQUE

l'intérieur du cryostat, qui peut fournir un champ magnétique allant jusqu'à 10 kOe dans l'une des trois directions de l'espace. Pour cela, l'échantillon est collé sur une jauge de contrainte que l'on utilise comme résistance chauffante (120 Ω) avant d'être fixé et connecté sur le porte-échantillon pour la mesure micro-SQUID.

Le protocole de chauffage, à partir d'une température de 40 mK, consiste à :

- chauffer localement en appliquant pendant environ 40 s une tension de 7 V (30 mA) aux bornes de la résistance située sous l'échantillon.
- appliquer un champ magnétique H_{FC} dans le plan de la boucle micro-SQUID (± 10 kOe suivant l'axe du porte-échantillon (noté X) ou ± 5 kOe suivant l'axe orthogonal (noté Y)).
- injecter un mélange $^3He / ^4He$ pour refroidir l'échantillon et le cryostat (réchauffé par rayonnement). L'échantillon est rapidement trempé alors que pour refroidir le reste du cryostat il faut attendre environ une heure. Nous n'avons pas de mesure précise de la température atteinte par l'échantillon pendant le chauffage. Néanmoins nous en avons une indication donnée par les capteurs de température du cryostat, qui indiquent au maximum quelques dizaines de kelvins. Comme ils sont assez loin de l'échantillon, on peut espérer que la température de l'échantillon lui-même atteigne la centaine de kelvins.
- mesurer de nouveau tous les micro-SQUIDS en mode froid, puis chaque agrégat en mode aveugle.

Distribution des champs de retournement 2D de l'agrégat E-1 – procédure FC

Nous présentons ici la distribution des champs de retournement de l'agrégat **E-1** pour différentes directions et amplitudes du champ de refroidissement H_{FC} . Le protocole de chauffage détaillé plus haut est répété pour 6 directions du champ H_{FC} contenues dans le plan XY , soit $+X$, $-X$, $+Y$, $-Y$, $+Y$, l'ordre énoncé ici étant respecté. Les paramètres d'ajustement des astroïdes mesurées selon ce protocole sont reportés dans le tableau 4.8.

Agrégat E-1 Type de refroidissement	EA			HB				H_{FC} (kOe)
	$\theta \bmod \pi$ ($^\circ$)	$\varphi \bmod \pi$ ($^\circ$)	H_a (kOe)	θ_E ($^\circ$)	φ_E ($^\circ$)	H_E (kOe)	$H_{E_{xy}}$ (kOe)	
ZFC (hyp. 1)	65	98	2.52	90	-62	0.27	0.27	-
ZFC (hyp. 2)	90	98	2.90	23	-62	0.79	0.27	-
FC1 (+X)	45	87	2.94	133	-142	0.29	-0.21	+10
FC2 (-X)	45	87	2.94	47	38	0.29	+0.21	-10
FC3 (+X)	45	87	2.94	133	-142	0.29	-0.21	+10
FC4 (+Y)	75	118	2.94	101	-168	0.46	-0.45	+5
FC5 (-Y)	45	93	3.23	76	6	0.34	-0.33	-5
FC6 (+Y)	60	95	3.23	56	-177	0.58	+0.49	+5

TAB. 4.8 – Paramètres d'ajustement des champs de retournement de l'agrégat **E-1**.

Sur les figures 4.36 et 4.37, nous avons représenté la distribution des champs de retournement de l'agrégat **E-1** avec un champ H_{FC} respectivement positif puis négatif, le long de l'axe X .

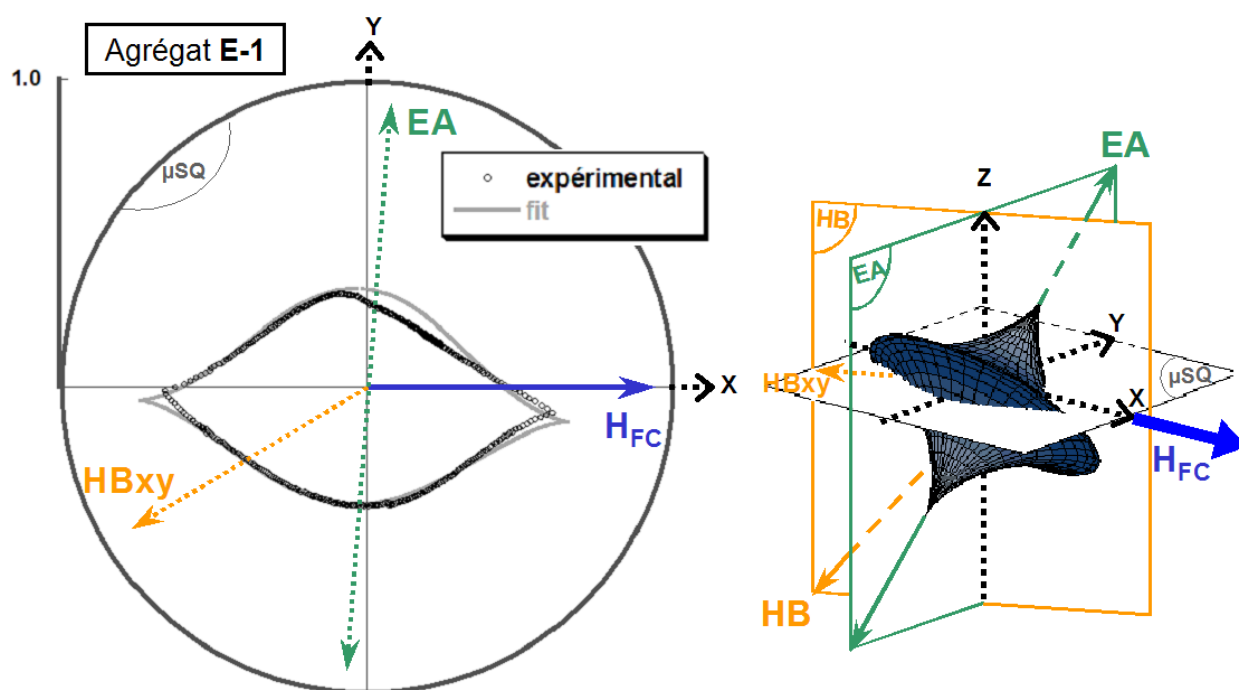


FIG. 4.36 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-1. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe X positif (FC1 et FC3).

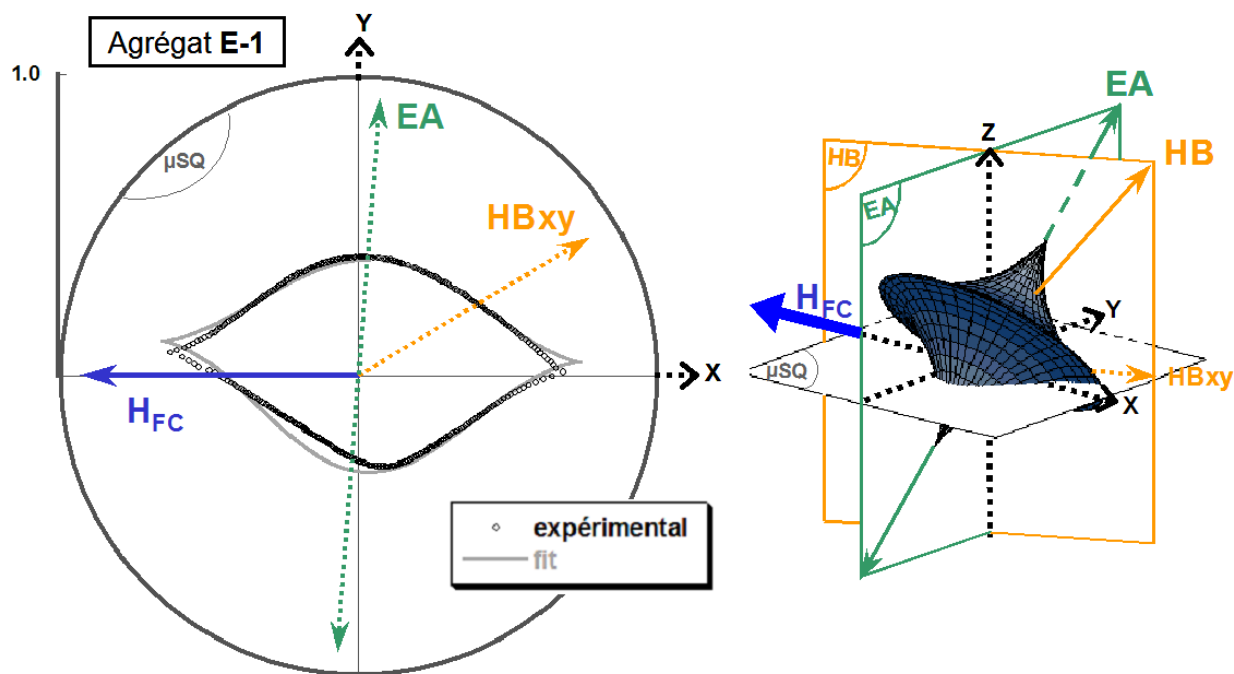


FIG. 4.37 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-1. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe X négatif (FC2).

Après la procédure FC selon l'axe $+X$ (Fig. 4.36), la forme de l'astroïde 2D mesurée n'est pas symétrique. D'après la règle n°2, cela signifie que l'axe d'anisotropie de la particule n'est pas dans le plan de mesure et que le champ de décalage possède une composante perpendiculaire à ce plan. Le modèle de Meiklejohn et Bean avec les paramètres indiqués dans le tableau 4.8, reproduit assez fidèlement l'astroïde mesurée. La figure de droite illustre la configuration 3D des axes d'anisotropie magnétique (EA) et d'anisotropie d'échange (HB) de la particule.

Pour un champ H_{FC} symétrique et de sens opposé (selon $-X$), l'astroïde obtenue (représentée sur la figure 4.37) est l'image, inversée par rapport au centre de l'astroïde 3D, de celle obtenue après un FC selon l'axe $+X$. Cela signifie que l'axe facile (EA) de l'agrégat est inchangé de même que la direction de l'anisotropie d'échange (HB). Conformément aux modèles de l'anisotropie, le sens du champ de décalage est inversé quand on inverse la direction du champ de refroidissement.

Une troisième mesure réalisée pour un champ H_{FC} parallèle à l'axe $+X$ confirme cette observation. En effet, l'astroïde que l'on mesure est strictement identique à celle obtenue lors du premier chauffage selon l'axe $+X$, indiquant que la direction de l'anisotropie d'échange est unique, et que seul le sens change quand on change le sens du champ de refroidissement H_{FC} .

Ces résultats montrent qu'en changeant le signe du champ de refroidissement, on change uniquement le sens de l'anisotropie d'échange, comme attendu. Si l'on se place dans le plan XY , on constate bien que la projection du champ de décalage est opposée au champ de refroidissement. Cependant, bien que H_{FC} soit appliqué dans le plan de mesure, on constate que la direction du champ de décalage est en dehors de ce plan. D'après les modèles de l'anisotropie d'échange, on attendait plutôt qu'elle soit colinéaire au champ de refroidissement. L'ajustement nous donne un champ de décalage dans une direction intermédiaire que l'on peut supposer être une combinaison de la direction d'anisotropie de la couche mince de CoO (parallèle au plan de mesure) et de la coquille d'oxyde.

Sur les figures 4.38, 4.39 et 4.40, nous avons représenté la distribution des champs de retournement de l'agrégat **E-1** avec un champ H_{FC} respectivement positif, négatif, puis positif le long de l'axe Y .

De façon générale, on peut remarquer que la forme des astroïdes que l'on obtient est très différente de celles obtenues pour un champ H_{FC} parallèle à l'axe X . On peut aussi remarquer qu'en changeant le signe de H_{FC} (et en conservant une direction parallèle à l'axe Y) on ne retrouve pas de symétrie d'inversion dans les formes d'astroïdes, contrairement à ce qu'on observait pour des chauffages selon l'axe X .

L'astroïde mesurée après le premier chauffage selon l'axe Y positif (FC4) est très différente de toutes celles mesurées auparavant (figure 4.38). Dans un premier temps, laissons cet aspect de côté et intéressons-nous plutôt aux chauffages suivants selon $-Y$ (FC5) et $+Y$ (FC6).

Les champs de retournement sont plus grands que lorsque le champ de refroidissement est appliqué suivant l'axe X (forme dilatée des astroïdes). De plus, bien que le modèle de Meiklejohn et Bean ne reproduise pas correctement la forme de ces astroïdes, on peut estimer globalement

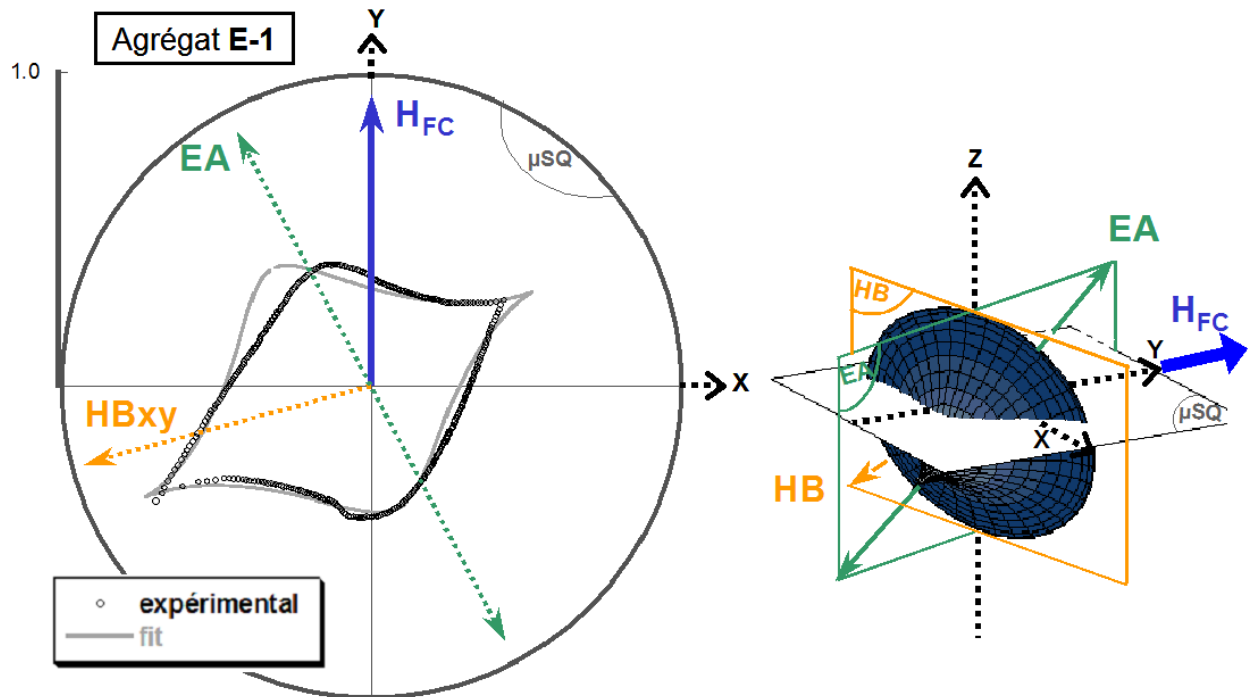


FIG. 4.38 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-1. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe Y positif (FC4).

que l'axe facile et le plan difficile de l'agrégat sont inchangés à la suite des chauffages selon les directions $-Y$ et $+Y$ (Fig. 4.39 et 4.40). Conformément aux modèles de l'anisotropie d'échange, le sens du champ de décalage est inversé lorsque l'on inverse le sens du champ de refroidissement. Par contre la direction, inchangée lorsque l'on inverse le sens du champ de refroidissement, n'est toujours pas colinéaire à H_{FC} .

La différence principale entre les chauffages selon l'axe Y et selon l'axe X vient du fait qu'il n'y a plus de symétrie d'inversion des champs de retournement de l'agrégat lorsque l'on inverse le sens du champ de refroidissement selon l'axe Y . La forme des astroïdes présente des distorsions (marquées d'une flèche) non observées auparavant. Ce phénomène est plus important sur la figure 4.40.

Le premier chauffage selon l'axe Y positif (FC4) est un peu différent des suivants (FC5 et FC6). Suite à ce chauffage nous avons constaté une diminution sensible du courant critique dans le micro-SQUID contenant cet agrégat. D'autre part, on peut voir sur l'astroïde mesurée (Fig. 4.38) que le plan de difficile aimantation de l'agrégat a tourné d'environ 45° . Ces deux observations peuvent être la conséquence de contraintes dans le niobium, probablement dues aux chauffages successifs de l'échantillon. Cela rend donc difficile l'interprétation de la distribution des champs d'anisotropie de la figure 4.38 en regard des autres mesures. Nous n'en tiendrons pas compte dans la discussion qui va suivre.

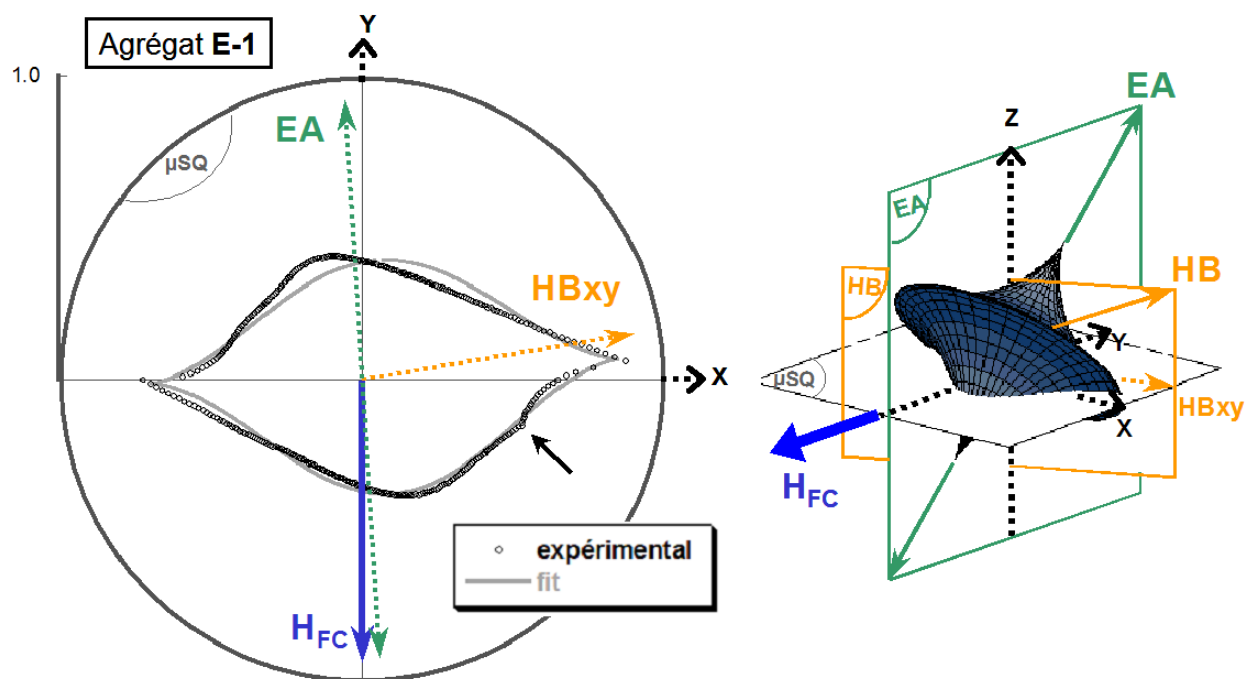


FIG. 4.39 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-1**. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe Y négatif (FC5).

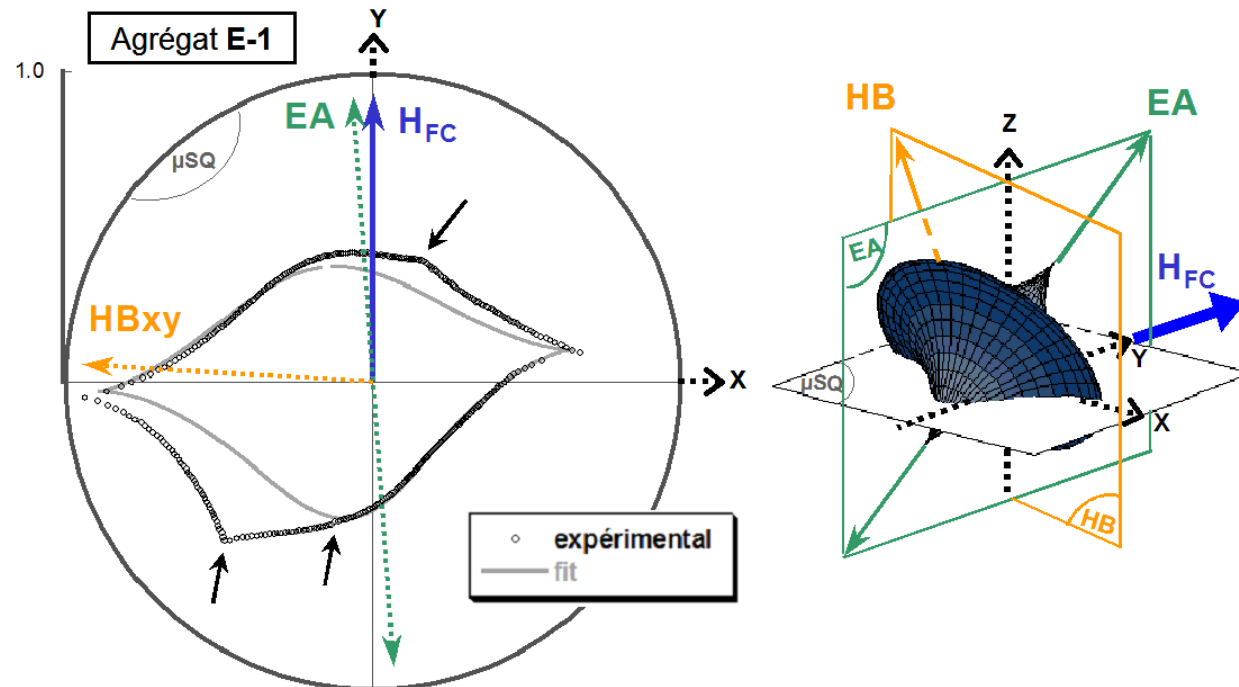


FIG. 4.40 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-1**. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe Y positif (FC6).

Discussion des mesures sur l'agrégat E-1

Quand on voit ces résultats, on constate que le champ de décalage est orienté globalement dans la direction opposée à H_{FC} , conformément à la plupart des modèles de l'anisotropie d'échange, et qu'il s'inverse quand on inverse H_{FC} . Mais la surprise c'est qu'il n'est pas colinéaire au champ de refroidissement, et qu'il n'est même pas dans le plan de mesure. Il se situe probablement dans une direction intermédiaire entre le plan de mesure et l'axe d'anisotropie de l'agrégat.

Pour comprendre ce résultat, on pourrait imaginer que la coquille d'oxyde de cobalt ait une température de Néel plus basse que celle de la couche mince de CoO. Dans ce cas si on ne chauffe pas l'échantillon au-dessus de la température de Néel de la couche mince, on ne modifierait pas la polarisation de cette couche. Alors la direction de l'anisotropie d'échange serait une combinaison de l'anisotropie du substrat fixée par la procédure ZFC, et de la direction de l'anisotropie de l'agrégat (bloquée par le champ H_{FC}) sur laquelle se couplent les spins de la coquille.

En ce qui concerne l'amplitude de l'anisotropie d'échange dont les valeurs sont reportées dans le tableau 4.8, elle est de l'ordre de 0.3 kOe si on ne tient pas compte des mesures après chauffage selon l'axe Y (FC4, FC5 et FC6) pour lesquelles l'ajustement avec le modèle de Meiklejohn et Bean n'est pas correct.

On peut comparer la valeur du champ de décalage à celle obtenue pour une assemblée d'agrégats oxydés posés sur CoO (cf. partie 3.4.2 du chapitre 3). Nous avons obtenu un champ de décalage de 1.88 kOe, bien plus élevé que ce que l'on mesure sur un seul agrégat. La différence entre ces valeurs peut être attribuée au fait que l'amplitude du champ H_{FC} n'est pas la même (30 kOe pour l'assemblée, 10 kOe pour un agrégat unique). L'explication fait appel à l'argument évoqué plus haut : on n'orienterait pas complètement l'oxyde. En effet, nous ne contrôlons pas la température du chauffage de l'échantillon après chaque procédure FC. Il n'est pas certain que cette température soit supérieure à la température de Néel de la couche mince (180 K).

En ce qui concerne le champ d'anisotropie de l'agrégat, on constate que sa direction et son amplitude ne varient pas de façon significative pour les différentes procédures FC ($\theta \sim 45^\circ$, $\varphi \sim 90^\circ$ et $H_a \sim 3$ kOe), en excluant la procédure FC4 pour laquelle l'axe difficile de l'agrégat a tourné. Si on compare cette valeur au champ coercitif d'une assemblée d'agrégats C/C posés sur CoO ($H_C = 3.00$ kOe), on obtient une valeur plus faible : en supposant que $H_C = 0.48H_a$, on a $H_C = 1.44$ kOe pour l'agrégat E-1. On attendrait plutôt que le champ coercitif mesuré au micro-SQUID soit plus grand, car la température de mesure est plus basse. Étant donné que les mesures macroscopiques d'agrégats C/C sur CoO ont donné des champs coercitifs très élevés, il serait en fait possible qu'à très basse température le champ d'anisotropie ne soit plus accessible avec les bobines actuelles.

L'amplitude du champ d'anisotropie n'évoluant pas de façon significative, on aurait tendance à privilégier l'hypothèse 2 de la procédure ZFC. Cela implique une diminution significative de l'amplitude du champ de décalage d'échange (de 0.79 à 0.29 kOe). Compte tenu du fait que lors du chauffage il est probable que l'on atteigne pas la température de Néel du système global F/AF, on peut s'attendre à une diminution du champ de décalage puisque l'AF n'est pas parfaitement polarisé dans la direction du champ de refroidissement.

Enfin, en ce qui concerne l'interprétation des résultats de la procédure ZFC, on a le choix entre deux hypothèses. Dans l'hypothèse 1 le champ de décalage est dans le plan de mesure et l'axe d'anisotropie de la particule en dehors de ce plan. Le fait que le champ d'échange et la direction d'anisotropie magnétique soient les mêmes que pour les procédures FC suivantes est un argument en faveur de cette hypothèse. Par contre le champ d'anisotropie est plus faible que pour toutes les autres mesures. Cette dernière remarque nous incite plutôt à choisir la seconde hypothèse, selon laquelle l'axe d'anisotropie reste parallèle au plan et le champ de décalage est hors plan.

Agrégat E-2

Considérons maintenant le cas de l'agrégat **E-2** appartenant au même micro-SQUID que l'agrégat **E-1**. Nous avons utilisé le même protocole pour mesurer la distribution des champs de retournement.

Distribution des champs de retournement 2D de l'agrégat E-2 – procédure ZFC

La figure 4.41 représente l'astroïde mesurée après une procédure ZFC. L'anisotropie magnétique semble être la combinaison d'une anisotropie uniaxiale et d'une anisotropie d'ordre supérieur (croisement des champs de retournement au niveau de l'axe facile de l'agrégat).

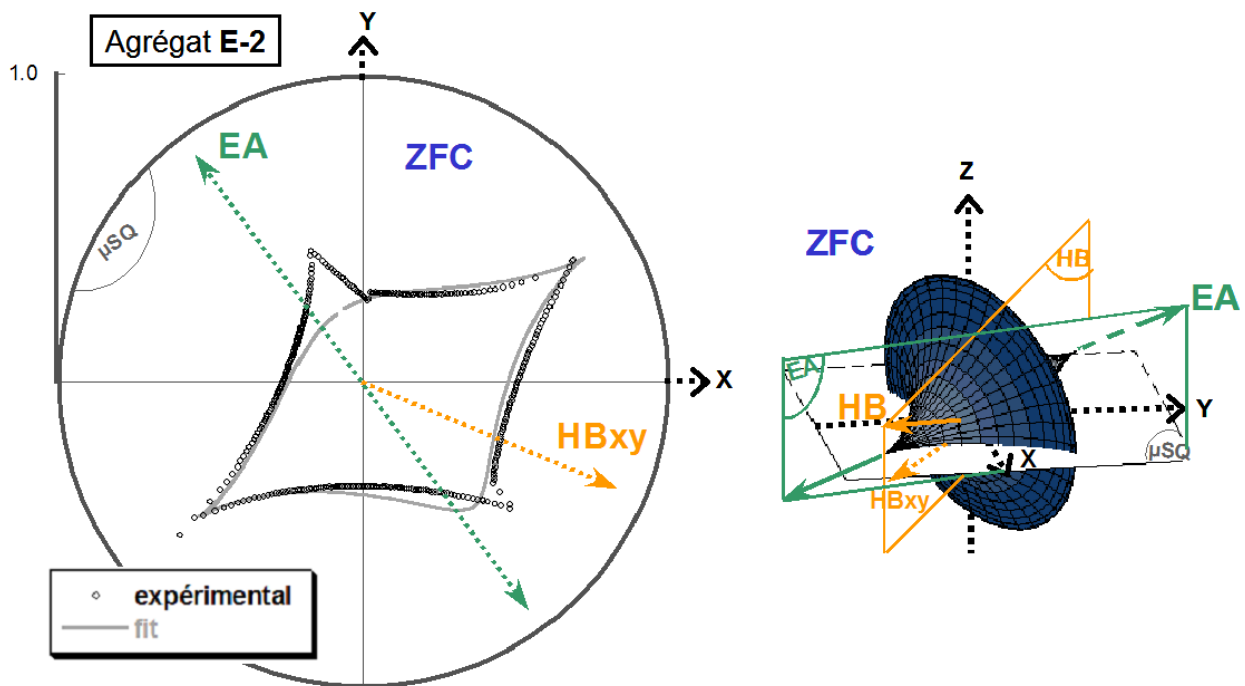


FIG. 4.41 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-2** après une procédure ZFC.

Dans ce cas, il n'y a pas de doute : l'astroïde n'est pas symétrique, cela signifie d'après la règle n°2 (fin de la section 4.5), que le champ de décalage possède une composante perpendiculaire au plan de mesure. On constate que l'ajustement de cette astroïde avec le modèle de Meiklejohn et Bean n'est pas parfait. Cela est dû au fait que l'on ne tient pas compte des termes d'anisotropie

d'ordre supérieur dans ce modèle. On a cependant essayé d'ajuster au mieux une astroïde uniaxiale dont les paramètres sont reportés dans le tableau 4.9.

Le tableau 4.9 regroupe tous les paramètres d'ajustement du modèle de Meiklejohn et Bean sur les mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-2** après différentes procédures de refroidissement.

Agrégat E-2 Type de refroidissement	EA			HB				H_{FC} (kOe)
	$\theta \bmod \pi$ (°)	$\varphi \bmod \pi$ (°)	H_a (kOe)	θ_E (°)	φ_E (°)	H_E (kOe)	$H_{E_{xy}}$ (kOe)	
ZFC	80	124	3.33	31	-23	1.00	0.52	-
FC1 (+X)	85	126	3.32	29	27	0.52	+0.35	+10
FC2 (-X)	85	126	3.32	29	27	0.72	+0.35	-10
FC3 (+X)	85	126	3.32	151	-153	0.72	-0.35	+10
FC4 (+Y)	85	117	3.33	38	57	0.37	+0.18	+5
FC5 (-Y)	85	117	3.33	124	38	0.37	+0.18	-5

TAB. 4.9 – Paramètres d'ajustement des champs de retournement de l'agrégat **E-2**.

Distribution des champs de retournement 2D de l'agrégat E-2 – procédure FC

Sur les figures 4.42, 4.43, 4.44, nous avons représenté la distribution des champs de retournement de l'agrégat **E-2** avec un champ H_{FC} respectivement selon $+X$, $-X$, et $+X$.

On ne constate pas de différence significative entre les distributions de champs de retournement de cet agrégat, lorsque le champ H_{FC} est appliqué selon $+X$ et $-X$ (Fig. 4.42 et 4.43). La direction du décalage d'échange reste inchangée de même que l'axe d'anisotropie de l'agrégat.

Lorsqu'on applique de nouveau un champ H_{FC} selon $+X$ (Fig. 4.44), l'astroïde mesurée est l'image, inversée par rapport au centre de la surface 3D, de celle obtenue selon l'axe $-X$ (Fig. 4.43). Cela indique que la direction du champ de décalage est conservée, et que son sens est inversé quand on inverse le sens du champ de refroidissement, comme prévu dans la plupart des modèles de l'anisotropie d'échange. De plus, bien que la direction du champ de décalage ne soit pas colinéaire au champ de refroidissement, sa projection dans le plan XY est opposée à H_{FC} , comme attendu.

Examinons ce même agrégat après l'avoir refroidi avec un champ de refroidissement selon l'axe Y . Sur les figures 4.45 et 4.46, nous avons représenté la distribution des champs de retournement de l'agrégat **E-2** avec un champ H_{FC} respectivement selon $+Y$ et $-Y$.

Les astroïdes mesurées après ces deux procédures sont parfaitement symétriques l'une de l'autre par rapport au centre de la surface 3D. Cela indique que la direction de l'anisotropie d'échange est conservée et que le sens est inversé lorsque l'on inverse le champ de refroidissement de $+Y$ à $-Y$.

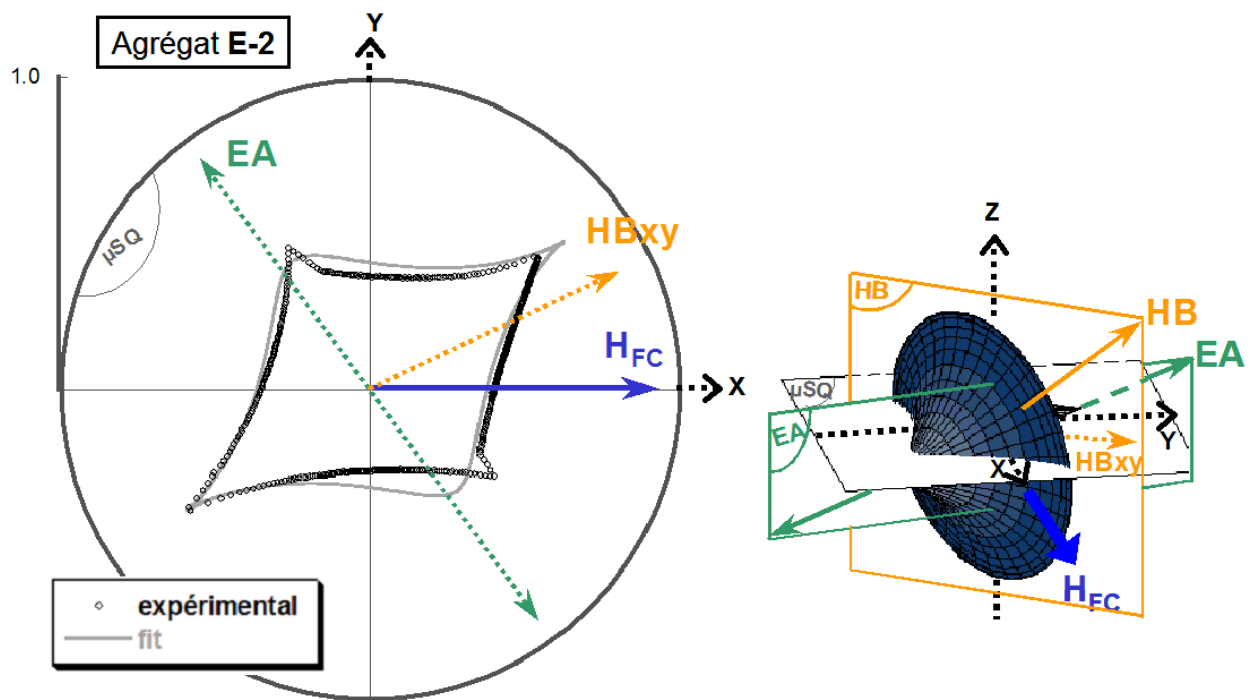


FIG. 4.42 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-2. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe X positif (FC1).

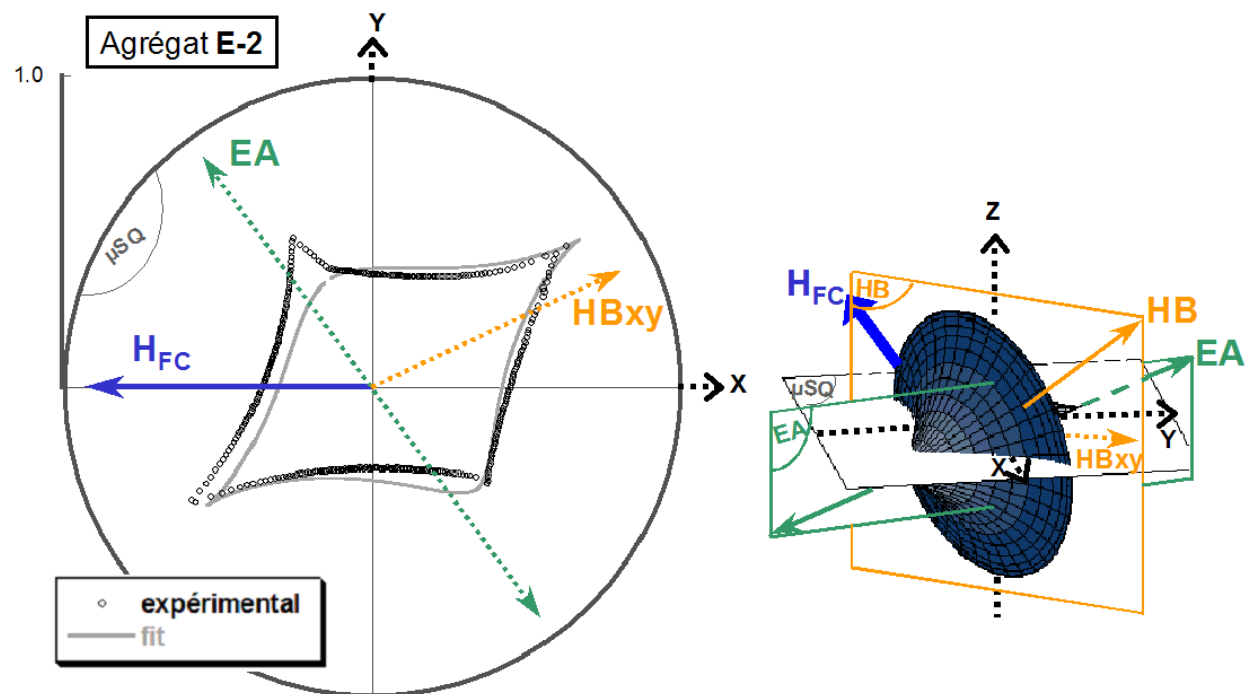


FIG. 4.43 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-2. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe X négatif (FC2).

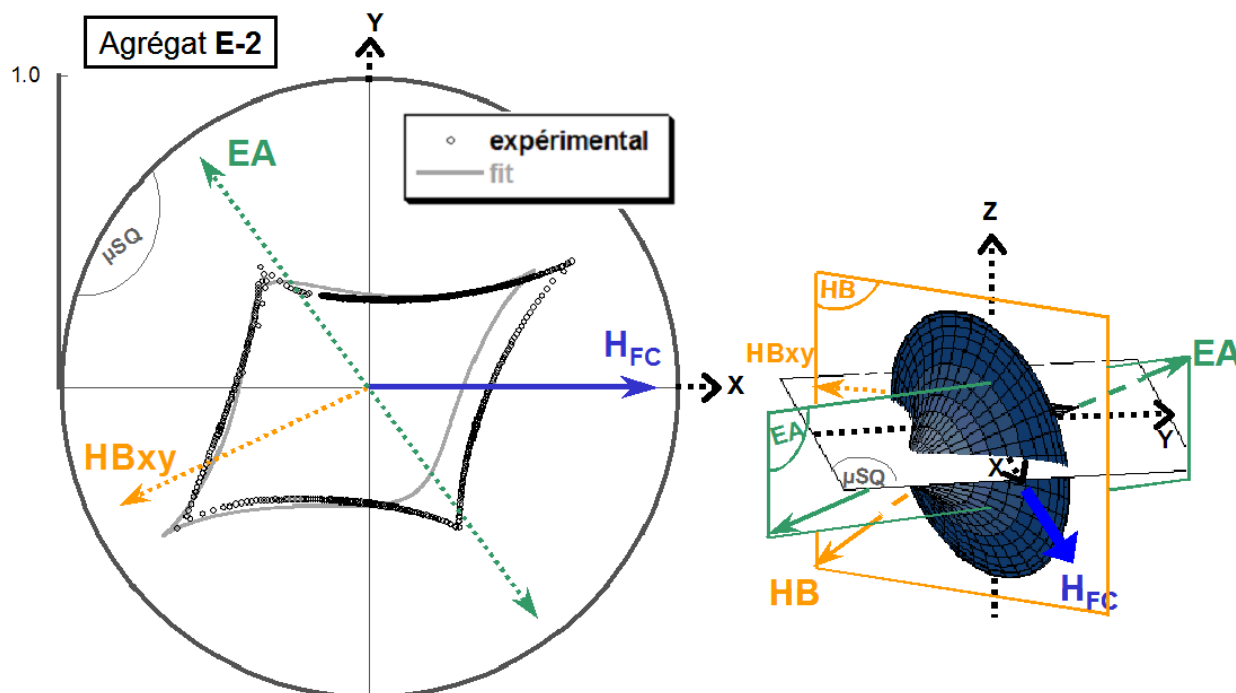


FIG. 4.44 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat **E-2**. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe X positif (FC3).

La direction du champ de décalage n'est pas colinéaire au champ de refroidissement. Cependant une différence importante avec l'agrégat **E-1** c'est que la projection du vecteur champ de décalage d'échange dans le plan XY est positive par rapport au champ de refroidissement H_{FC} .

Discussion des mesures sur l'agrégat **E-2**

Comme pour l'agrégat précédent, le champ de décalage s'inverse quand on inverse le champ de refroidissement (excepté FC1), il n'est pas colinéaire au champ de refroidissement, et n'est même dans le plan de mesure. La direction du champ de décalage se situe dans une direction intermédiaire entre le plan de mesure et l'axe d'anisotropie de l'agrégat.

Lorsque le champ de refroidissement est appliqué selon l'axe X , on constate que le champ de décalage est orienté globalement dans la direction opposée (à l'exception du premier refroidissement FC1), comme prédit dans la plupart des modèles de l'anisotropie d'échange. Lorsque le champ de refroidissement est appliqué selon l'axe Y , le champ de décalage est au contraire plutôt orienté dans le sens de H_{FC} , comme en témoigne la projection positive du champ de décalage dans le plan XY par rapport à H_{FC} . On retrouve une situation analogue à celle qu'on avait dans les agrégats de cobalt posés sur CoO : l'anisotropie locale du CoO peut modifier le sens du champ de décalage.

En ce qui concerne l'amplitude du champ de décalage dont les valeurs sont reportées dans le tableau 4.9, elle est de 0.72 kOe pour les refroidissements selon X , soit le double de la valeur obtenue selon Y (0.37 kOe). Il faut se rappeler ici que la valeur du champ de refroidissement selon

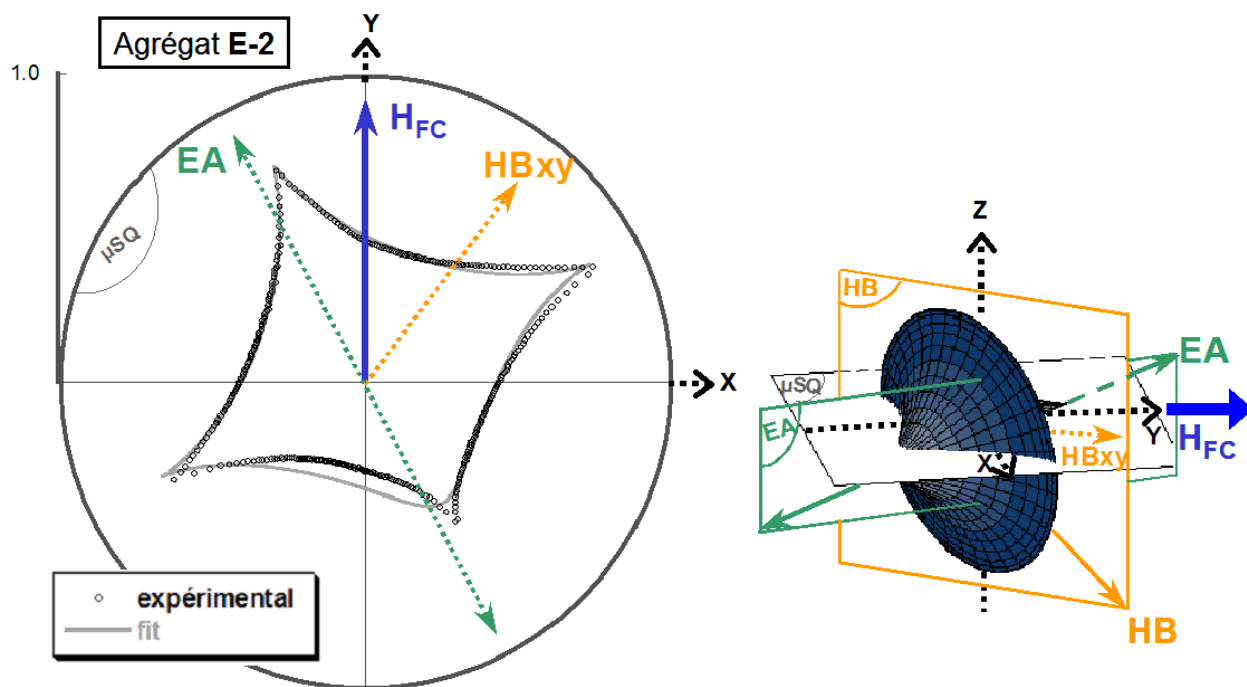


FIG. 4.45 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-2. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe Y positif (FC4).

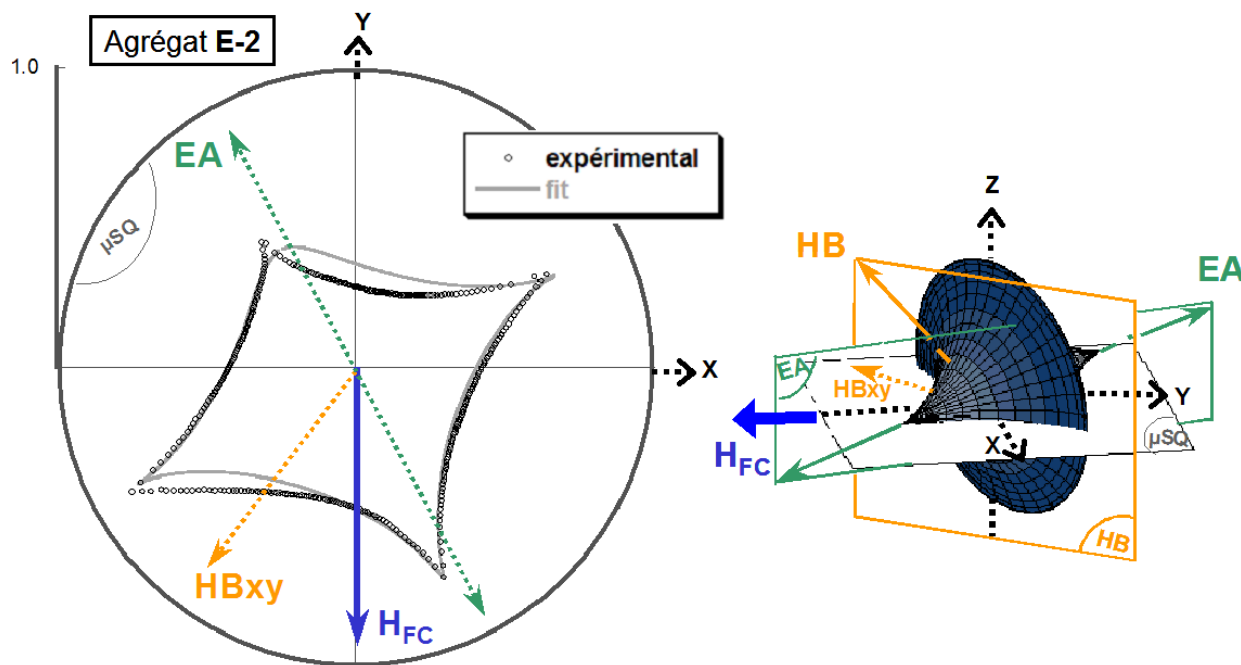


FIG. 4.46 – Mesures des champs de retournement de l'agrégat E-2. Le champ H_{FC} est appliqué le long de l'axe Y négatif (FC5).

X ($H_{FC} = \pm 10$ kOe) est le double de celle selon Y ($H_{FC} = \pm 5$ kOe). De même si l'on compare ces valeurs à celles obtenues pour une assemblée d'agrégats ($H_E = 1.88$ kOe avec $H_{FC} = \pm 30$ kOe), on constate qu'elles sont inférieures, ce qui s'explique, comme auparavant, par le fait que pour l'assemblée le champ de refroidissement est de trois à six fois supérieur.

Enfin, en ce qui concerne le champ d'anisotropie de l'agrégat il est relativement constant (3.3 kOe) pour toutes les procédures de refroidissement. Le champ d'anisotropie est le même après les procédures ZFC et FC, et le champ d'échange est plus grand après la procédure ZFC. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec l'hypothèse n°2 invoquée pour l'agrégat précédent (**E-1**).

Concernant l'amplitude du champ d'anisotropie, les ajustements ne sont pas exacts à cause des termes d'anisotropie d'ordre supérieur. Nos résultats donnent cependant un ordre de grandeur.

Autres agrégats oxydés posés sur CoO

Une grande partie des agrégats C/C posés sur CoO que nous avons mesurés n'est pas ajustable par le modèle de Meiklejohn et Bean. Des termes d'anisotropie d'ordre supérieur sont présents. Pour déterminer la contribution de chacun des termes d'anisotropie il faudrait mesurer la distribution des champs d'anisotropie de ces agrégats en 3D. Qualitativement, dans le plan XY, le comportement de l'anisotropie d'échange au cours des procédures ZFC et FC est similaire aux agrégats précédemment étudiés. Les figures sont représentées en Annexe 6.

4.8 Conclusion du chapitre

Nous avons utilisé la technique micro-SQUID pour mesurer l'anisotropie d'échange d'agrégats de cobalt uniques au contact d'un matériau AF.

Grâce à cette technique, nous avons confirmé dans un premier temps que l'anisotropie uniaxiale est une bonne approximation de l'anisotropie magnétique d'agrégats de cobalt en l'absence d'AF, de même que le retournement cohérent de l'aimantation. Les axes d'anisotropie des agrégats sont confinés à 2D parallèlement au substrat, et répartis de façon isotrope dans ce plan. Ce résultat est en contradiction avec la répartition des axes d'anisotropie déduite des mesures sur une assemblée d'agrégats. Une origine possible peut être l'existence de contraintes différentielles entre la silice (substrat) et le niobium (matrice) qui forcerait l'axe facile des agrégats dans le plan de l'échantillon. Enfin, nous avons observé une grande dispersion des anisotropies effectives que l'on peut attribuer à la structure icosaédrique des agrégats de cobalt.

La dispersion des anisotropies effectives est confirmée par le calcul de l'anisotropie magnétique d'agrégats de cobalt icosaédriques. Pour ce calcul nous avons utilisé le modèle de paires de Néel à partir de structures relaxées, modèle qui permet d'exprimer l'anisotropie magnétique en l'absence de symétrie à longue portée. Nous avons montré que l'anisotropie effective oscille en fonction de la taille des agrégats, plus particulièrement en fonction du remplissage des faces externes des agrégats de cobalt icosaédriques.

Nous avons ensuite mesuré l'anisotropie d'échange d'agrégats de cobalt F posés sur CoO, et d'agrégats de cobalt oxydés (système cœur-coquille C/C) posés sur CoO. Pour les deux systèmes le couplage d'échange F/AF est présent même sans préparation particulière des échantillons (ZFC).

4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'UN AGRÉGAT DE COBALT UNIQUE

La procédure FC ne sert qu'à le révéler macroscopiquement. Cela indique que la structure magnétique à l'interface F/AF n'est pas créée par le champ H_{FC} . Elle est intrinsèque au système Co-CoO, et polarisée par le champ H_{FC} lors d'une procédure FC.

Lorsque les agrégats F sont posés sur CoO, l'anisotropie uniaxiale reste une bonne approximation de l'anisotropie magnétique des agrégats. La direction de l'anisotropie d'échange se situe dans le plan du substrat. Après une procédure FC, le signe du champ de décalage varie d'un agrégat à l'autre. De plus nous avons observé qu'il n'est pas forcément colinéaire au champ de refroidissement. Nous avons attribué ces résultats à une anisotropie locale du CoO qui provoquerait une frustration de l'interaction d'échange pour certains agrégats.

Lorsque les agrégats C/C sont posés sur CoO, les effets du couplage d'échange sont plus importants, comme on l'a observé pour une assemblée d'agrégats. Les astroïdes que l'on mesure sont déformées probablement du fait de la présence d'une coquille AF. De ce fait l'approximation uniaxiale n'est plus correcte pour la plupart des agrégats.

La direction de l'anisotropie d'échange s'inverse lorsque l'on inverse le sens du champ de refroidissement (excepté quelques cas), comme prévu par la plupart des modèles. Cela suggère que l'on retrouve la même configuration AF de la coquille et de la couche mince (par opposition aux verres de spins). En revanche la direction du champ de décalage n'est pas colinéaire au champ de refroidissement ; elle n'est même pas dans le plan de mesure. Elle se situe dans une direction intermédiaire entre l'axe d'anisotropie de l'agrégat et le plan du substrat. De plus, pour un même agrégat le signe de la projection du champ de décalage peut être soit positif, soit négatif, selon l'orientation du champ de refroidissement. Comme dans les agrégats de cobalt posés sur AF, cela peut être attribué à l'anisotropie locale du CoO.

Les mesures au micro-SQUID sur agrégats uniques ont révélé des amplitudes du champ d'anisotropie et du champ de décalage relativement différentes de ce que l'on mesure pour une assemblée, comme en témoignent les valeurs dans le tableau récapitulatif ci-dessous.

Type d'échantillon	Grandeurs mesurées (kOe)	Assemblée d'agrégats		Agrégats uniques		
		ZFC	FC (+30 kOe)	ZFC	FC	H_{FC} (kOe)
F seul	H_C	0.57	0.57	1.6	-	-
	H_E	-	-	-	-	-
F / CoO	H_C	1.00	0.96	1.55	1.55	+3
	H_E	0.007	-0.03	0.015	± 0.016	
C/C / CoO (E-1)	H_C	2.2	3.00	1.26	1.44	± 10
	H_E	0.054	-1.88	0.27	± 0.29	
C/C / CoO (E-2)	H_C	2.2	3.00	1.67	1.67	± 10 (X)
	H_E	0.054	-1.88	1.00	± 0.72 (X) ± 0.37 (Y)	± 5 (Y)

TAB. 4.10 – Tableau récapitulatif des mesures magnétiques d'agrégats de cobalt en assemblée ou individuels.

Les différences proviennent essentiellement de l'amplitude des champs de refroidissement, des températures auxquelles sont réalisées les mesures de champ de retournement et des températures à partir desquelles les systèmes F/AF sont refroidis, qui sont en général plus faibles pour les mesures sur agrégats individuels.

Ces différences de champs et de températures impliquent que les cycles d'aimantation associés à chacun des deux types de mesures (macroscopiques et micro-SQUID) sont différents. Dans le cas des mesures micro-SQUID, nous avons probablement mesuré des cycles mineurs.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse nous avons étudié l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt de taille nanométrique. Lorsque l'on met en contact un matériau ferromagnétique et un matériau antiferromagnétique il apparaît une anisotropie unidirectionnelle qui s'ajoute à l'anisotropie magnétique du ferromagnétique. Ce phénomène interfacial est d'autant plus grand que le rapport surface/volume est grand, en particulier dans les agrégats nanométriques. La nature des matériaux est un paramètre important dans la compréhension du couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique.

Nous avons étudié la structure atomique des agrégats de cobalt : les agrégats de cobalt de 1 à 6 nm de diamètre sont icosaédriques. Cette structure, qui peut être vue comme un assemblage de 20 tétraèdres cfc, est intrinsèquement déformée. Des mesures de diffraction de rayons X, confirmées par des calculs de structure utilisant un modèle atomistique, indiquent que la déformation des agrégats icosaédriques n'est pas homogène : les distances entre atomes sont globalement compressées lorsque l'on s'approche du centre de la structure (avec une compression maximale au centre), et elles sont localement compressées ou dilatées dans les faces des couches successives de l'icosaèdre.

Nous avons calculé l'anisotropie magnétique des agrégats de cobalt icosaédriques en utilisant le modèle de paires de Néel. Le calcul montre que l'anisotropie magnétique d'agrégats icosaédriques à couches complètes est très faible et que l'anisotropie de surface domine lorsque la couche externe des agrégats icosaédriques est incomplète. Il montre aussi que la valeur des constantes d'anisotropie effective d'agrégats icosaédriques oscille lors du remplissage des couches successives de l'icosaèdre. Les mesures magnétiques sur une assemblée d'agrégats de cobalt et sur agrégats individuels confirment ces résultats. L'ajustement des cycles d'hystérésis et des champs de retournement avec le modèle de Stoner-Wohlfarth fait apparaître une grande dispersion des anisotropies effectives des agrégats qui peut être expliquée par leur structure icosaédrique. Il confirme aussi que l'anisotropie uniaxiale est une bonne approximation de l'anisotropie magnétique de nos agrégats. Il reste une question ouverte : les mesures sur les assemblée d'agrégats sont bien expliquées en faisant intervenir une distribution isotrope en 3D des axes d'anisotropie, alors que les mesures sur agrégats individuels suggèrent plutôt une distribution confinée dans le plan du substrat.

Lorsque les agrégats de cobalt sont oxydés, ils adoptent une géométrie en cœur/coquille, avec un cœur icosaédrique qui est conservé, et une coquille CoO de structure cfc. Sur les agrégats de 6 nm de diamètre nous avons mis en évidence, par des observations en microscopie électronique, une relation d'épitaxie ou de maclage entre le cœur icosaédrique et la coquille cfc. Cette relation n'a

jamais été observée auparavant pour des agrégats de cette taille. Ces observations n'ont pas permis de résoudre la totalité de la structure de la coquille, donc de conclure sur sa structure magnétique.

Nous avons étudié l'anisotropie d'échange d'une assemblée d'agrégats de cobalt au contact d'un matériau antiferromagnétique dans différentes géométries – agrégats oxydés posés sur silice, agrégats oxydés posés sur CoO ou NiO, agrégats enterrés sous CoO ou NiO – et pour des densités faibles et fortes d'agrégats. Nous avons montré qu'avec des agrégats de cobalt l'anisotropie d'échange maximale est obtenue lorsque la couche antiferromagnétique est continue, soit par contact direct entre agrégats oxydés, soit par l'intermédiaire d'une couche mince de CoO ou de NiO, avec une efficacité comparable dans ces deux cas.

On s'attend à ce que le paramètre décrivant bien l'évolution des grandeurs impliquées dans le couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique soit la surface de contact. De manière surprenante nos mesures ont montré que le paramètre pertinent était plutôt le volume de l'antiferromagnétique, en tout cas dans la gamme d'épaisseur que nous avons considérée.

Cette étude montre par ailleurs que le couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique permet d'augmenter la température de blocage superparamagnétique des agrégats de cobalt. En modifiant l'anisotropie des agrégats, par couplage d'échange avec une coquille antiferromagnétique, il est possible d'augmenter la barrière d'énergie d'anisotropie des agrégats. Dans nos systèmes, cette augmentation n'est cependant pas suffisante pour repousser la limite superparamagnétique des agrégats à la température ambiante, probablement parce que le CoO n'a pas exactement les propriétés du massif.

Enfin, nous avons mesuré pour la première fois l'anisotropie d'échange sur des agrégats individuels en utilisant la technique micro-SQUID. Les agrégats de cobalt oxydés ou non sont déposés sur une couche de CoO antiferromagnétique. Ce système ferromagnétique/antiferromagnétique est recouvert d'une couche de niobium supraconducteur dans laquelle sont gravées les boucles micro-SQUIDs.

Les mesures sur agrégats individuels montrent que le couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique est présent même sans refroidissement du système sous champ magnétique. Chaque agrégat de cobalt est intrinsèquement couplé à l'antiferromagnétique qui l'environne.

Lorsque les agrégats de cobalt sont simplement posés sur une couche de CoO antiferromagnétique, l'approximation uniaxiale de l'anisotropie magnétique des agrégats reste correcte. Nous avons mis en évidence un décalage des champs de retournement des agrégats lié au couplage d'échange, même en l'absence de champ pendant le refroidissement. Ce décalage est toujours dans le plan, conformément à ce qu'on attend d'après la géométrie du système. L'axe d'anisotropie des agrégats est majoritairement dans le plan, comme dans le cas d'agrégats posés sur silice. Après une procédure de refroidissement sous champ, l'axe d'anisotropie et le champ de décalage des agrégats restent dans le plan. Les résultats surprenants concernent le champ de décalage : il peut être opposé au champ de refroidissement comme prévu par la plupart des modèles, mais il peut aussi être dans le même sens, ce qui est inattendu. De plus la direction du champ de décalage n'est pas forcément colinéaire au champ de refroidissement. Ces résultats peuvent être attribués à une anisotropie locale de l'oxyde, qui provoquerait une frustration de l'interaction d'échange pour certains agrégats.

Lorsque les agrégats posés sur CoO sont oxydés, l'axe d'anisotropie des agrégats et le champ de décalage ne sont en général plus dans le plan du substrat. Lors d'une procédure FC la direction

de l'anisotropie d'échange n'est pas forcément colinéaire au champ de refroidissement situé dans le plan de la couche antiferromagnétique, ni à l'axe d'anisotropie de l'agrégat. Elle se situe dans une direction intermédiaire. De plus le signe du décalage des champs de retournement peut être positif ou négatif (par rapport au champ de refroidissement). Enfin, nous avons observé des modifications de la forme des astroïdes. Dans la majorité des cas, il faudrait affiner l'analyse au-delà de l'approximation uniaxiale. Les termes d'anisotropie d'ordre supérieur sont probablement dus à la coquille d'oxyde antiferromagnétique.

Ce travail a montré l'importance de l'étude du couplage d'échange sur objets uniques. On a analysé les phénomènes à l'échelle locale et mis en évidence des effets qui sont complètement moyennés par les mesures macroscopiques, par exemple la direction et le sens du champ de décalage.

Perspectives

Dans la suite logique de ce travail, il est nécessaire de mesurer en 3D les astroïdes d'agrégats de cobalt oxydés ou non posés sur CoO pour remonter à l'anisotropie intrinsèque de l'agrégat et à l'anisotropie d'échange exacte. D'autre part, ce travail est une première investigation expérimentale du couplage d'échange ferromagnétique/antiferromagnétique à l'échelle microscopique, dont les résultats permettent de progresser dans la modélisation micromagnétique du phénomène. En ce qui concerne les agrégats cœur/coquille, il faudrait poursuivre les investigations sur la coquille d'oxyde pour pouvoir la modéliser de manière réaliste.

On pourrait également étudier un système où la direction de l'anisotropie d'échange est mieux contrôlée, par exemple en déposant les agrégats sur un substrat antiferromagnétique monocristallin et orienté tel que MnPt. Pour bien comprendre les mécanismes et les effets du couplage d'échange F/AF, il serait aussi intéressant de déposer des agrégats de faible anisotropie, par exemple des alliages NiCu ou NiFe, pour que l'anisotropie d'échange soit du même ordre de grandeur que l'anisotropie intrinsèque de l'agrégat.

Annexe 1

Tables de conversion des unités usuelles et des unités CGS en unités SI

Dans ce manuscrit nous avons utilisé le système CGS (ou autre système d'usage courant) pour les unités des grandeurs physiques. Le tableau 4.11 établit les correspondances avec le système international (SI).

Tables de conversion des unités usuelles et des unités CGS en unités SI

grandeur physique	symbole	unités usuelles et CGS	facteur de conversion	unités SI
longueur	l	Å	10^{-10}	m
pression	P	mbar mTorr	10^2 0.13328	N.m ⁻²
exposition/oxydation	-	Langmuir (L)= 10^{-6} Torr.s	1.3328×10^{-4}	N.s.m ⁻²
aimantation volumique	M	emu.cm ⁻³	10^3	A.m ⁻¹
champ magnétique	H	oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A.m ⁻¹
induction	B	gauss (G)	10^{-4}	tesla (T)
flux magnétique	Φ	maxwell (Mx), G.cm ²	10^{-8}	weber (Wb), T.m ²
moment magnétique	μ	emu, erg.G ⁻¹	10^{-3}	A.m ² , J.T ⁻¹
susceptibilité	χ	emu.cm ⁻³ .Oe ⁻¹	4π	sans dimension
énergie	E	erg eV K	10^{-7} 1.6×10^{-19} 0.7243×10^{-23}	joule (J)
densité d'énergie par unité de volume	-	erg.cm ⁻³	10^{-1}	J.m ⁻³
densité d'énergie par unité de surface	-	erg.cm ⁻²	10^{-3}	J.m ⁻²
constante d'anisotropie	K	erg.cm ⁻³	10^{-1}	J.m ⁻³
constante magnéto-élastique	B	erg.cm ⁻³	10^{-1}	J.m ⁻³

TAB. 4.11 – Table de conversion des unités CGS et des unités usuelles en unités SI. Lecture du tableau : «Unités usuelles et CGS» = «facteur de conversion» × «unités SI»

constante	symbole	CGS	SI
constante de Boltzman	k_B	1.3807×10^{-16} erg.K ⁻¹	1.3807×10^{-23} J.K ⁻¹
constante de Planck	h	6.6261×10^{-27} erg.s	6.6261×10^{-34} J.s
nombre d'Avogadro	N	-	6.0221×10^{23} mol ⁻¹
masse de l'électron	m_e	9.1094×10^{-28} g	9.1094×10^{-31} kg
charge de l'électron	e	-	1.6022×10^{-19} C
magnéton de Bohr	$\mu_B = \hbar/2m_e$	9.274015×10^{-21} erg.G ⁻¹	9.274015×10^{-24} J.T ⁻¹
quantum de flux	$\Phi = h/2e$	2.0678×10^{-7} Mx	2.0678×10^{-15} Wb
perméabilité du vide	μ_0	1 (sans dimension)	$4\pi \times 10^{-7}$ H.m ⁻¹

TAB. 4.12 – Table de constantes universelles.

Annexe 2

Conversion nombre d'atomes – diamètre pour un icosaèdre de cobalt

Le nombre d'atomes N pour chaque couche complète k de l'icosaèdre est donné par :

$$N(k) = \frac{1}{3} (10k^3 + 15k^2 + 11k + 3)$$

n° couche	nombre d'atomes	diamètre (nm)
0	1	0.28
1	13	0.66
2	55	1.06
3	147	1.48
4	309	1.89
5	561	2.31
6	923	2.73
7	1415	3.14
8	2057	3.56
9	2869	3.98
10	3871	4.40
11	5083	4.81
12	6525	5.23
13	8217	5.65
14	10179	6.07
15	12431	6.49
16	14993	6.91
17	17885	7.32

TAB. 4.13 – Conversion nombre d'atomes – diamètre pour un icosaèdre de cobalt. Le diamètre est calculé en supposant les agrégats sphériques.

Annexe 3

Origine des contrastes en MEHR pour un icosaèdre et un décaèdre

L'observation en MEHR de structures multimaclées telles que l'icosaèdre et le décaèdre met en évidence des contrastes complexes caractéristiques. Nous présentons ici l'origine de ces contrastes pour les trois orientations principales d'un icosaèdre, et pour une direction du décaèdre de Ino.

Icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 2

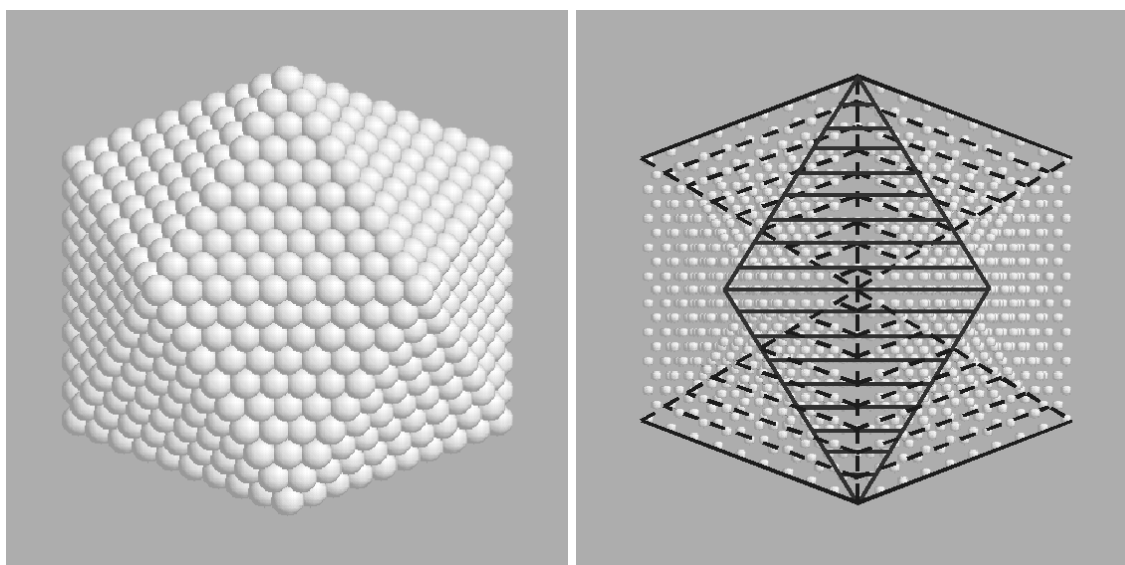


FIG. 4.47 – Origine des contrastes dans un icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 2.

Les familles de plans $\{111\}$ qui diffractent et qui sont à l'origine des contrastes observés en MEHR sont représentées à la figure 4.47. Le contraste provient de :

- quatre régions tétraédriques orientées $\langle 11\bar{2} \rangle$ dont les plans (111) sont parallèles au faisceau incident d'électrons. Deux d'entre elles, en face avant, sont représentées en trait continu et deux autres, identiques, se trouvent en face arrière (non représentés).

- quatre régions tétraédriques en orientation $\langle 110 \rangle$ situées en face arrière de la structure et représentées en trait pointillé.

Ceci permet de comprendre qualitativement les observations d'agrégats icosaédriques posés sur une arête et dont un axe de symétrie d'ordre 2 est parallèle au faisceau incident d'électrons. On peut remarquer que les colonnes atomiques dans les régions tétraédriques en orientation $\langle 110 \rangle$ donnent lieu à un contraste très prononcé, à l'instar des régions $\langle 11\bar{2} \rangle$ qui traversent (de manière discontinue) toute la structure. Par contre, en dehors de ces zones, il n'y a plus de contraste, soit parce qu'aucun plan n'est parallèle au faisceau d'électrons, soit parce que le nombre d'atomes formant la colonne atomique est trop faible (cas des deux arêtes verticales à droite et gauche de l'icosaèdre sur la figure 4.47).

Icosaèdre vu selon un axe de symétrie 3

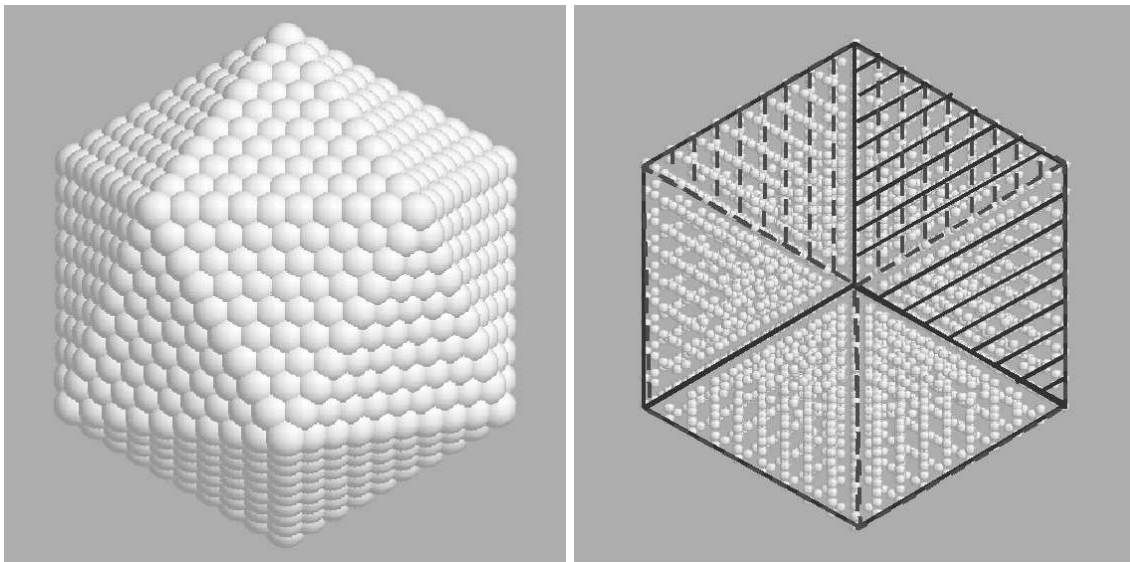


FIG. 4.48 – Origine des contrastes dans un icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 3.

L'origine des contrastes pour un icosaèdre observé selon un axe de symétrie d'ordre 3 est explicitée à la figure 4.48.

En face avant de l'icosaèdre, trois régions orientées à 120° les unes par rapport aux autres possèdent un plan de macles parallèle au faisceau incident (représentées en traits pleins). À chacune de ces régions correspond une famille de plans (111) en condition de diffraction. De la même manière, trois autres régions se situent en face arrière de l'icosaèdre (représentées en traits pointillés). De plus, les trois régions de la face avant sont tournées de 60° par rapport à celles de la face arrière, et ce décalage angulaire conduit à la superposition de deux séries de franges correspondant à des plans (111) et que l'on distingue sur les images MEHR. Par projection de la structure, le contraste d'un agrégat posé sur une face triangulaire (axe de symétrie d'ordre 3 parallèle au faisceau incident d'électrons) possède une symétrie d'ordre 6.

Lorsque l'on s'approche du centre de l'agrégat, la taille des zones tétraédriques qui diffractent diminue. C'est ce qui explique que le contraste s'estompe en allant vers le centre des images MEHR. L'apparence sombre de la partie centrale résulte de la présence à cet endroit de deux tétraèdres opposés par un sommet et en orientation $\langle 111 \rangle$: l'information sur les plans (220) n'est pas transmise mais une grande partie de l'onde incidente est diffusée par ces familles de plans.

Icosaèdre vu selon un axe de symétrie 5

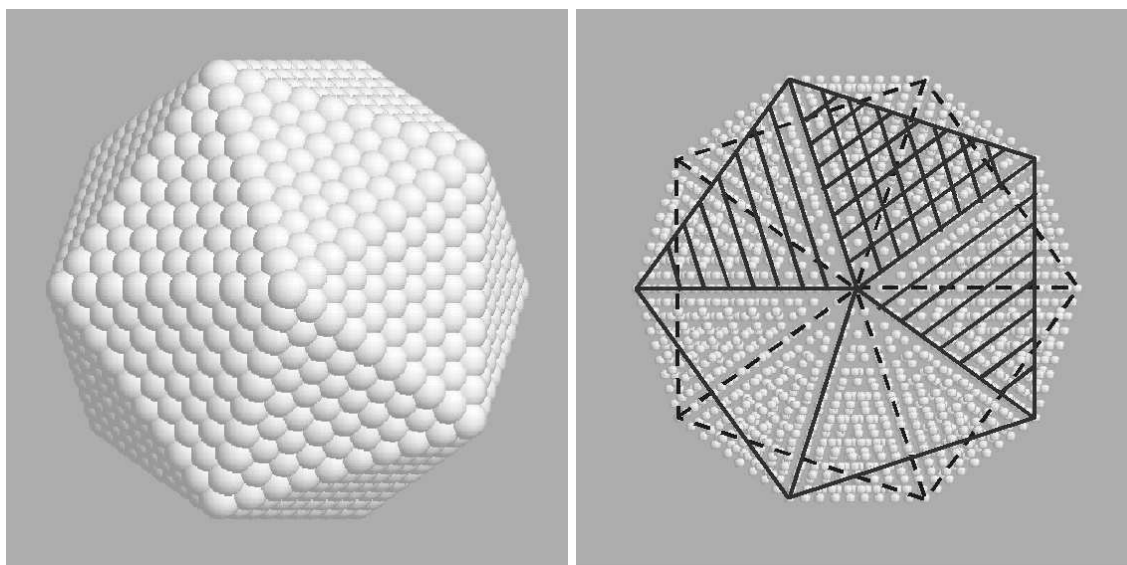


FIG. 4.49 – Origine des contrastes dans un icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.

Sur la figure 4.49 nous avons représenté les différentes familles de plans qui diffractent dans le cas d'un icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5. L'ensemble des tétraèdres dont les plans de macles sont parallèles à la direction d'observation, fait apparaître que les régions tétraédriques en condition de diffraction se regroupent sous la forme de deux pseudo-décaèdres dont l'axe commun de symétrie d'ordre 5 est parallèle au faisceau incident d'électrons. Leur contour est mis en évidence à la figure 4.49.

Les contrastes de type colonnes atomiques dans chacune des régions tétraédriques proviennent de la superposition de deux familles de plans (111). De plus le pseudo-décaèdre situé en face avant de l'icosaèdre (représenté en traits pleins) est tourné d'un angle de 36° par rapport au pseudo-décaèdre situé en face arrière (représenté en traits pointillés). En chaque endroit où les pseudo-décaèdres se superposent, ce sont quatre familles de plans (111) qui se chevauchent dans les images MEHR et pas moins de dix orientations différentes de ces plans 111.

On peut remarquer d'autre part que l'épaisseur des pseudo-décaèdres, parallèlement à l'axe d'observation, diminue rapidement du centre vers la périphérie de l'icosaèdre, pour se terminer en colonnes monoatomiques. Cela se traduit sur les images MEHR, par une diminution rapide de

l'intensité des contrastes à la périphérie de la structure. C'est ce qui explique que les agrégats que l'on observe suivant un axe de symétrie d'ordre 5 ont un diamètre apparent bien plus petit que ceux observés suivant un axe de symétrie d'ordre 2 ou 3.

Décaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5

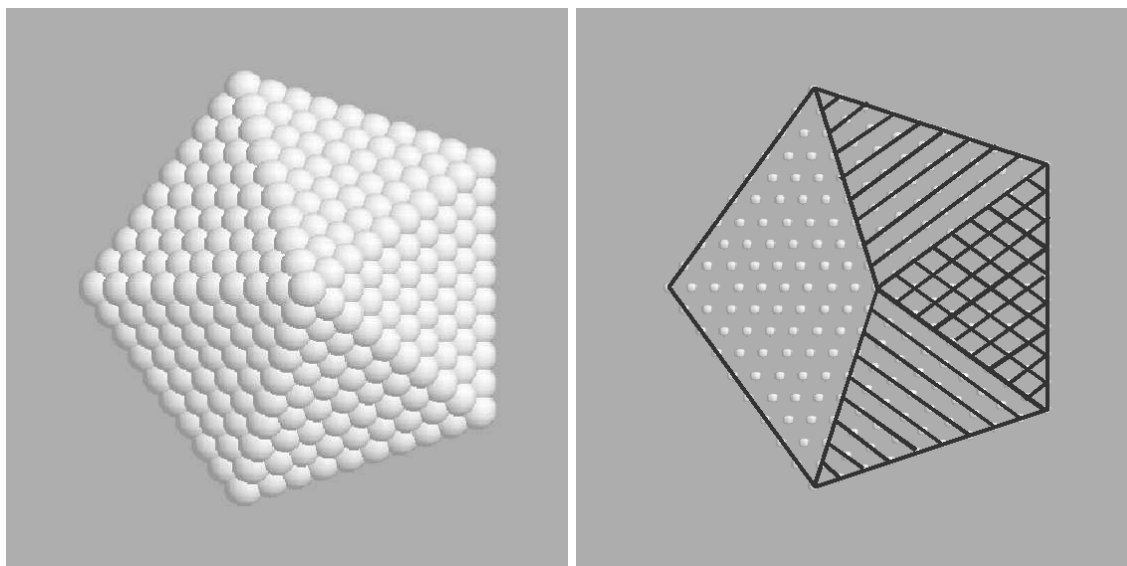


FIG. 4.50 – Origine des contrastes dans le décaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.

Les contrastes observés pour la structure décaédrique sont comparables à ceux d'un demi-icosaèdre vu selon un axe de symétrie d'ordre 5. Ils sont représentés à la figure 4.50.

Annexe 4

Calcul des volumes F et AF et de l'épaisseur de la coquille AF

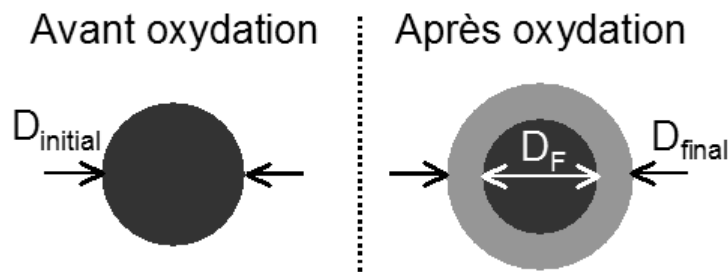


FIG. 4.51 – Variables du système cœur/coquille.

Calcul de l'augmentation de volume $\text{Co} \longrightarrow \text{CoO}$

Considérons un volume de cobalt V_{Co} de densité ρ_{Co} et de masse molaire M_{Co} , et un volume d'oxyde de cobalt V_{CoO} de densité ρ_{CoO} et de masse molaire M_{CoO} . Pour une mole de cobalt, on a :

$$V_{\text{Co}} \frac{\rho_{\text{Co}}}{M_{\text{Co}}} = 1 \text{ mole de Co} \quad (4.25)$$

Pour une mole de CoO, on a :

$$V_{\text{CoO}} \frac{\rho_{\text{CoO}}}{M_{\text{CoO}}} = 1 \text{ mole de CoO} \quad (4.26)$$

Si tout le cobalt se transforme en oxyde de cobalt, on peut en déduire :

$$V_{\text{Co}} \frac{\rho_{\text{Co}}}{M_{\text{Co}}} = V_{\text{CoO}} \frac{\rho_{\text{CoO}}}{M_{\text{CoO}}} \quad (4.27)$$

d'où on obtient :

$$V_{\text{CoO}} = \frac{\rho_{\text{Co}}}{\rho_{\text{CoO}}} \frac{M_{\text{CoO}}}{M_{\text{Co}}} V_{\text{Co}} \quad (4.28)$$

Calcul des volumes F et AF et de l'épaisseur de la coquille AF

On définit l'augmentation de volume α par :

$$\alpha = \frac{\rho_{Co}}{\rho_{CoO}} \frac{M_{CoO}}{M_{Co}} \quad (4.29)$$

Pour les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} \rho_{Co} &= 8.92 \text{ g.cm}^{-3} & \text{et} & & M_{Co} &= 58.9 \text{ g.mol}^{-1} \\ \rho_{CoO} &= 6.4 \text{ g.cm}^{-3} & \text{et} & & M_{CoO} &= 74.9 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

on obtient

$$\alpha = 1.77 \implies V_{CoO} = 1.77 V_{Co} \quad (4.30)$$

Calcul du volume V_F du cœur F

Considérons le système de la figure 4.51. Le diamètre D_F du cœur F de l'agrégat est directement lié à la mesure d'aimantation à saturation d'agrégats oxydés par la relation :

$$\frac{V_F}{V_{initial}} = \frac{M_{oxydé}}{M_{non oxydé}} = m \quad (4.31)$$

où m est l'aimantation relative (ratio des aimantations à saturation d'agrégats oxydés et non oxydés). De cette relation, on obtient :

$$\frac{D_F^3}{D_{initial}^3} = m \implies D_F = \sqrt[3]{m} D_{initial} \quad (4.32)$$

Le volume V_F du cœur F s'écrit :

$$V_F = \frac{\pi}{6} D_{initial}^3 m \quad (4.33)$$

Calcul de l'épaisseur t_{AF} de la coquille AF

Pour le système de la figure 4.51, l'épaisseur t_{AF} de la coquille AF s'écrit

$$2 t_{AF} = D_{final} - D_F \quad (4.34)$$

Le volume V_{AF} de la coquille AF s'écrit :

$$V_{AF} = V_{final} - V_F = \frac{\pi}{6} (D_{final}^3 - D_F^3). \quad (4.35)$$

En tenant compte de l'augmentation de volume α , on peut aussi écrire

$$V_{AF} = \alpha (V_{initial} - V_F) = \alpha \frac{\pi}{6} (D_{initial}^3 - D_F^3). \quad (4.36)$$

À partir des expressions 4.35 et 4.36, on obtient :

$$D_{final}^3 - D_F^3 = \alpha (D_{initial}^3 - D_F^3) \implies D_{final}^3 = \alpha D_{initial}^3 + (1 - \alpha) D_F^3. \quad (4.37)$$

Calcul des volumes F et AF et de l'épaisseur de la coquille AF

En portant l'expression 4.32 dans 4.37, on obtient

$$D_{final}^3 = D_{initial}^3 [\alpha + m (1 - \alpha)]. \quad (4.38)$$

Le diamètre d'un agrégat oxydé se calcule à partir de l'aimantation relative par l'expression :

$$D_{final} = D_{initial} \sqrt[3]{[\alpha + m (1 - \alpha)]} \quad (4.39)$$

À partir des expressions 4.32 et 4.39, l'épaisseur de la coquille AF (4.34) s'écrit :

$$2 t_{AF} = D_{initial} \left\{ \sqrt[3]{[\alpha + m (1 - \alpha)]} - \sqrt[3]{m} \right\} \quad (4.40)$$

Calcul du volume V_{AF} de la coquille AF

En portant les expressions 4.32 et 4.39 dans 4.35, le volume V_{AF} de la coquille AF s'écrit :

$$V_{AF} = \frac{\pi}{6} D_{initial}^3 [\alpha (1 - m)] \quad (4.41)$$

Résumé

Aimantation relative	$m = \frac{M_{oxydé}}{M_{non\ oxydé}}$
Volume cœur F	$V_F = \frac{\pi}{6} D_{initial}^3 m$
Augmentation de volume	$\alpha = 1.77$
Épaisseur coquille AF	$2 t_{AF} = D_{initial} \left\{ \sqrt[3]{[\alpha + m (1 - \alpha)]} - \sqrt[3]{m} \right\}$
Volume coquille AF	$V_{AF} = \frac{\pi}{6} D_{initial}^3 [\alpha (1 - m)]$

Annexe 5

Coupes de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth

Nous avons calculé des coupes 2D de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D de norme unité (le champ d'anisotropie H_a est normalisé à 1), en fonction de la direction de l'axe facile définie par les angles θ et φ , et du champ de décalage \vec{H}_E défini par sa norme $\frac{H_E}{H_a}$ et par les angles θ_E et φ_E . Le système d'axes utilisé est représenté à la figure 4.52.

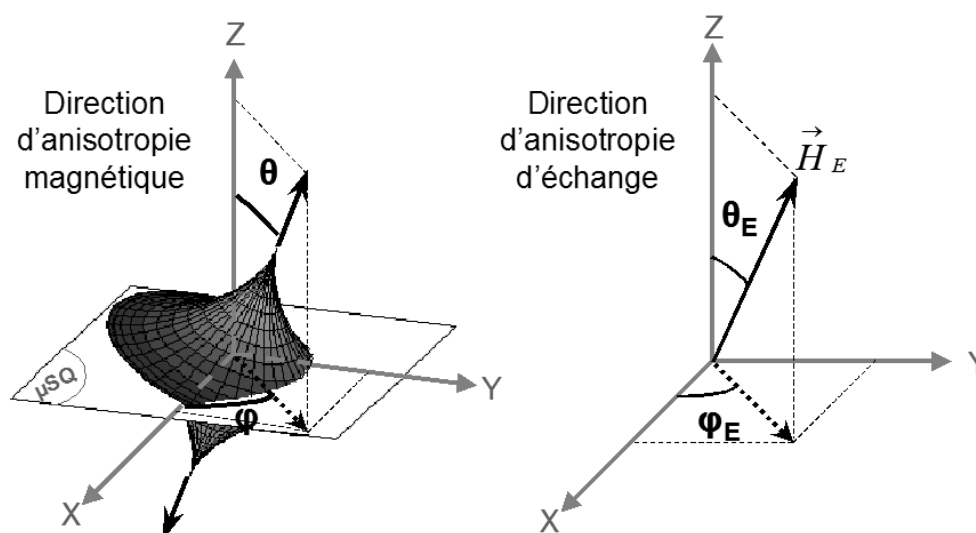


FIG. 4.52 – Système d'axes.

Pour les calculs, nous avons fixé la direction du champ de décalage ($\theta_E = \varphi_E = 0^\circ$) perpendiculaire au plan XY . Dans le modèle de Meiklejohn et Bean, cela correspond à un champ de refroidissement appliqué perpendiculairement au plan XY . Par ailleurs, toutes les coupes 2D sont réalisées dans le plan XY , pour $\varphi = 90^\circ$.

La forme des coupes 2D ne dépend que de la direction de l'axe d'anisotropie de l'agrégat et du rapport de normes $\frac{H_E}{H_a}$. Pour $\theta_E = \varphi_E \neq 0^\circ$, la coupe 2D est en plus translatée dans le plan XY . Si l'on compare la projection du vecteur champ de décalage dans le plan XY (carré au centre des coupes) avec le milieu de l'axe facile et difficile (respectivement tiret et rond, dans ce même plan XY), on constate que la plupart du temps ils ne coïncident pas. Par exemple pour ($\theta = 15^\circ$; $\frac{H_E}{H_a} = 0.2$). Il faudra faire attention lorsque l'on quantifiera le décalage d'échange : le centre de la coupe 2D ne coïncide pas forcément avec le centre de la surface 3D associée.

Coupes de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth

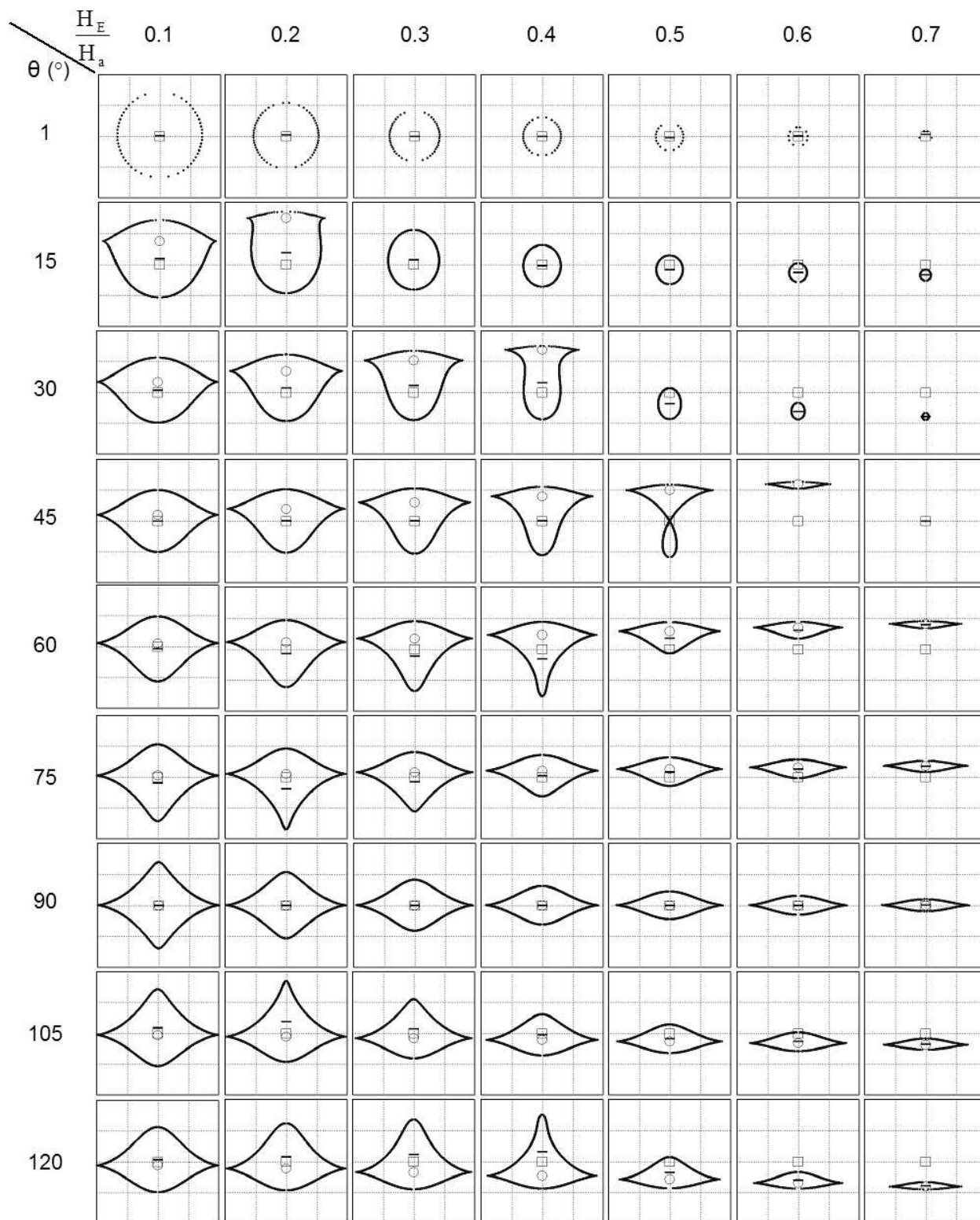


FIG. 4.53 – Coupes 2D de l'astroïde de Stoner-Wohlfarth 3D en fonction de la direction d'anisotropie d'un agrégat et du rapport H_E/H_a . La direction du champ d'échange est fixée perpendiculaire au plan XY ($\theta_E = \varphi_E = 0^\circ$). Les coupes sont réalisées dans le plan XY pour $\varphi = 90^\circ$. Le carré correspond à la projection du champ de décalage dans le plan XY ; le rond et le tiret correspondent respectivement aux milieux de l'axe difficile et de l'axe facile dans le plan XY .

Annexe 6

Mesures micro-SQUID sur des agrégats de cobalt oxydés et posés sur CoO

Nous présentons dans cette Annexe des mesures micro-SQUID de la distribution des champs de retournement d'agrégats de cobalt oxydés et posés sur une couche AF de CoO. On trouve les caractéristiques de cet échantillon dans la partie 4.3 du chapitre 4 (type b).

Les figures 4.54, 4.55, 4.56 et 4.57 représentent quatre agrégats différents situés dans deux micro-SQUIDs différents **E** et **F**. Pour certains agrégats, nous avons mesuré les champs de retournement après des procédures de refroidissement sans champ (ZFC) et avec un champ appliqué (FC). Dans ce dernier cas, nous avons fait varier la direction du champ de refroidissement H_{FC} . Les procédures utilisées ici sont détaillées dans la partie 4.7.

Les astroïdes ne sont pas ajustables avec le modèle de Meiklejohn et Bean dans l'approximation uniaxiale. L'anisotropie de ces agrégats possède des termes d'ordre supérieur. En évaluant simplement les directions d'anisotropie et d'échange dans le plan des figures, on peut déterminer dans certain cas la direction de la projection de l'axe d'anisotropie (EA), et la direction de la projection de l'anisotropie d'échange (HBxy) dans le plan de mesure.

Les agrégats **E-3** et **F-2** ont un comportement similaire à celui de l'agrégat **E-2** du chapitre 4 dans le plan de mesure : lorsque le champ H_{FC} est appliqué selon l'axe X le signe de la projection du champ de décalage est négatif, lorsque H_{FC} est appliqué selon l'axe Y , il est positif. Nous avons attribué cette différence à l'amplitude du champ H_{FC} qui est différente selon X (± 10 kOe) et selon Y (± 5 kOe).

La forme de l'astroïde de l'agrégat **E-4** est très aplatie, ce qui indique une anisotropie fortement uniaxiale. Malheureusement le champ d'anisotropie est tellement élevé (supérieur à la valeur nominale des bobines de champ) que l'on ne peut pas déterminer la direction de l'anisotropie d'échange.

Enfin, l'agrégat **F-1** est majoritairement d'anisotropie cubique. L'astroïde mesurée n'est pas complète. Elle ne représente qu'une partie de la distribution des champs de retournement à 2D.

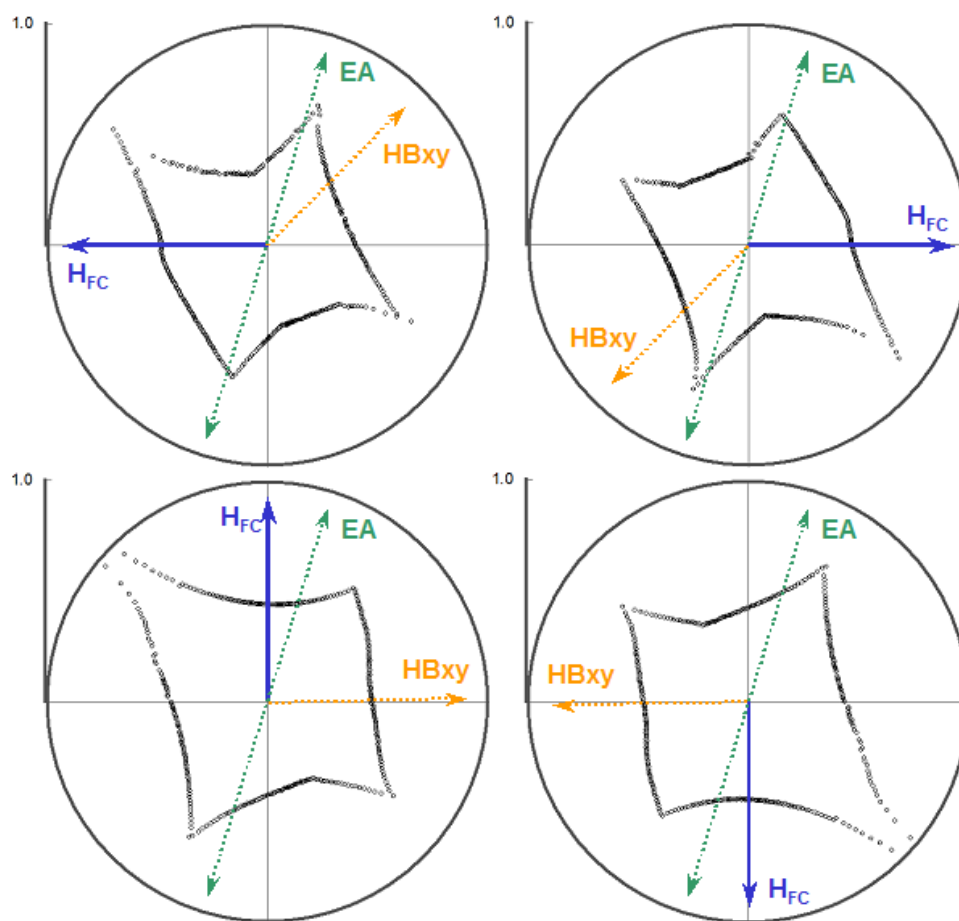


FIG. 4.54 – Agrégat E-3.

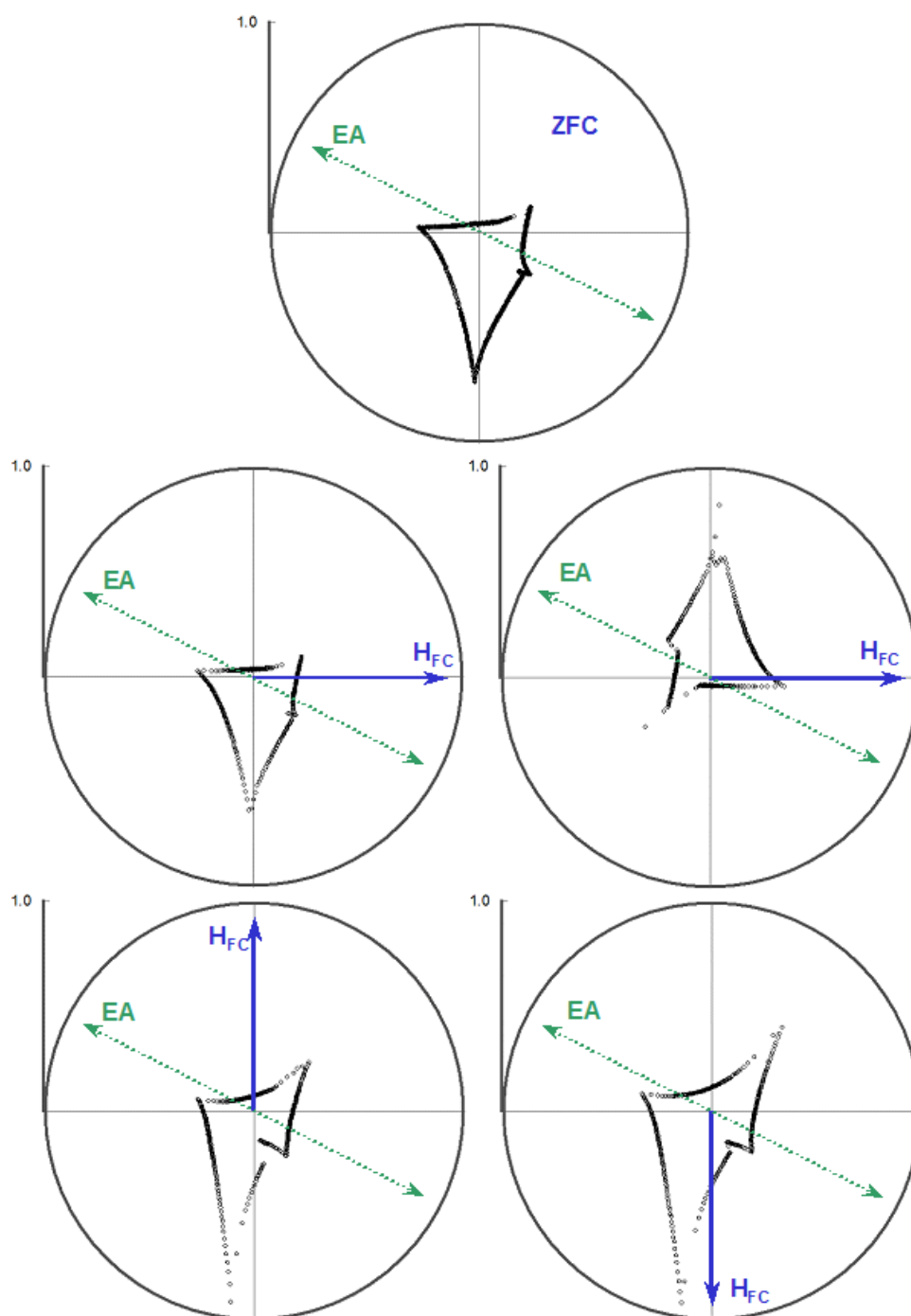


FIG. 4.55 – Agrégat E-4.

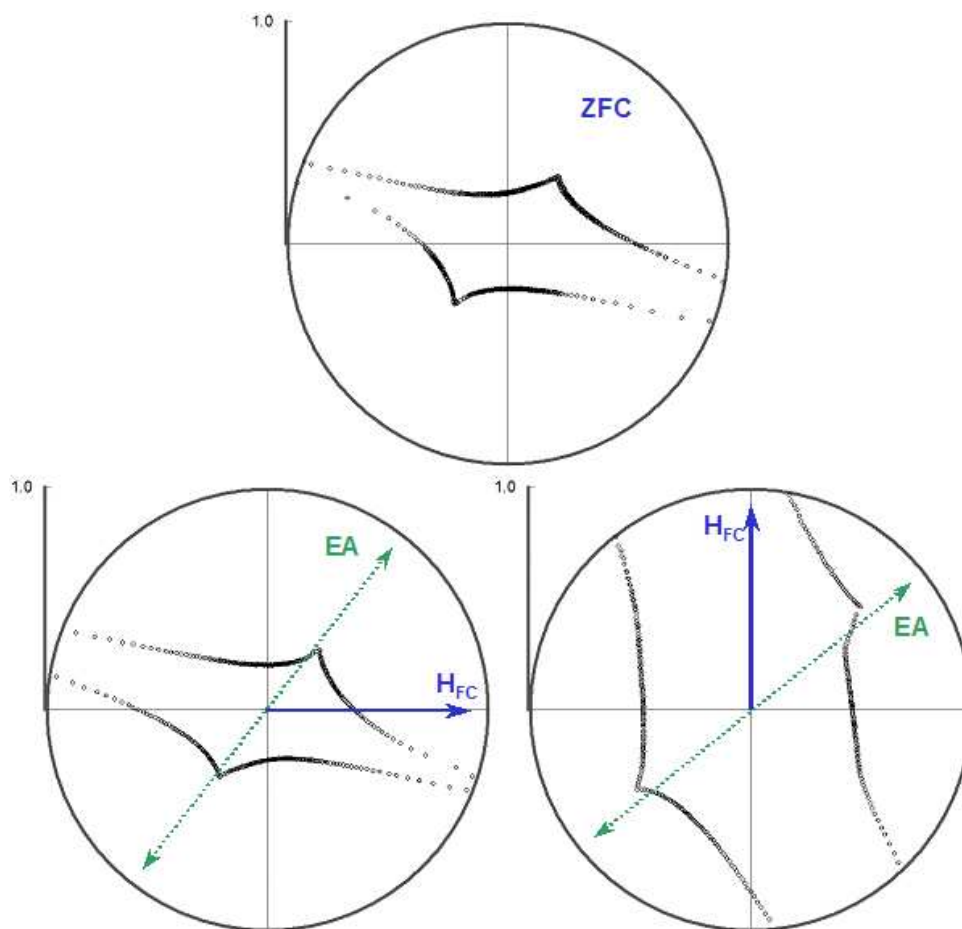


FIG. 4.56 – Agrégat F-1.

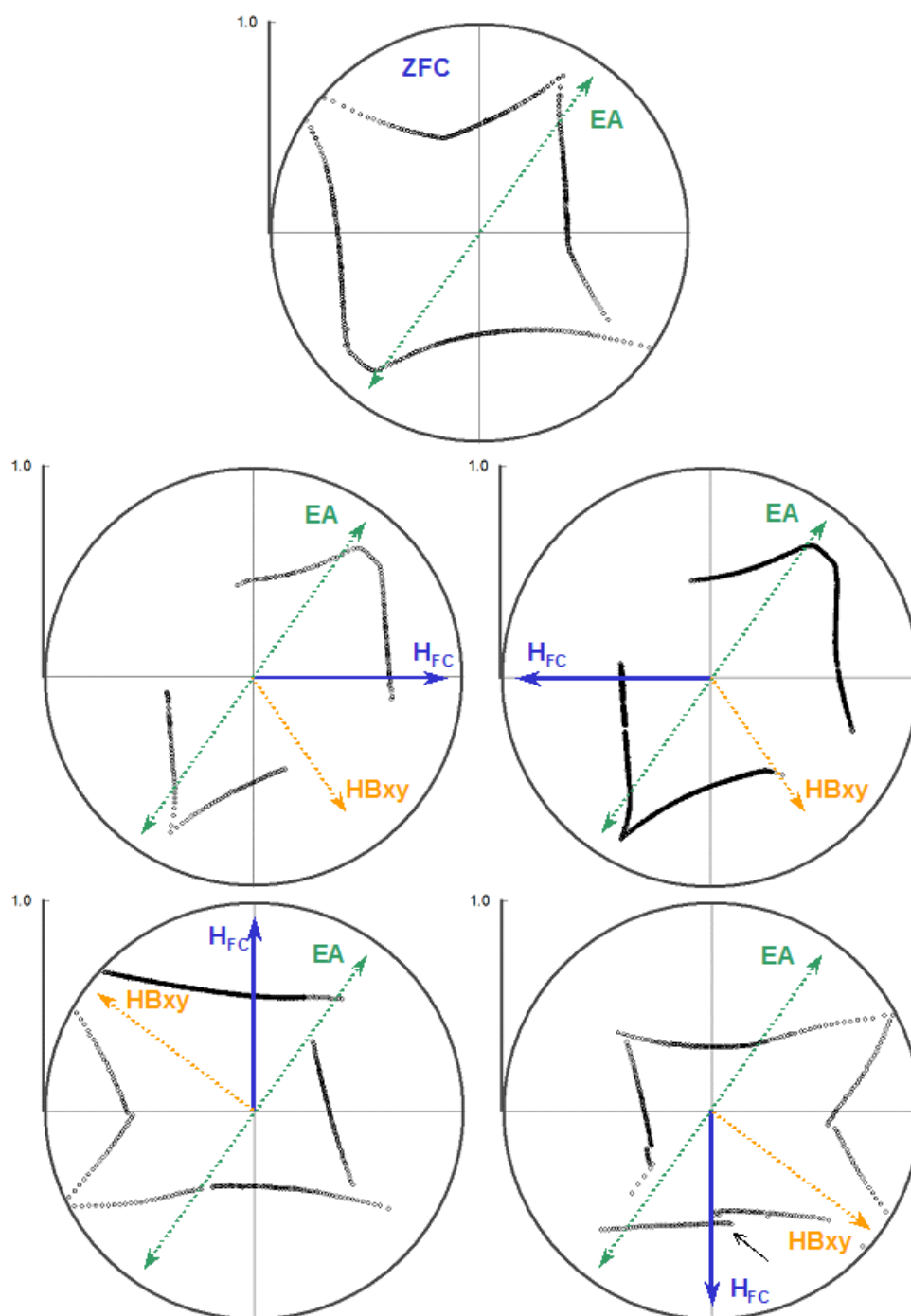


FIG. 4.57 – Agrégat F-2.

Bibliographie

- [1] M. Gruyters and D. Riegel. *J. Appl. Phys.*, 88, p. 6610–6613, 2000. [1](#), [101](#), [105](#)
- [2] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, and J. Nogués. *Nature*, 423, p. 850, 2003. [1](#), [18](#), [19](#), [87](#), [104](#), [111](#), [124](#)
- [3] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Material*. Addison-Wesley, New York, 1972. [3](#), [14](#), [15](#), [16](#)
- [4] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. *Phys. Rev.*, 102, p. 1413–1414, 1956. [4](#), [7](#), [13](#), [87](#), [155](#)
- [5] R. Coehoorn. *Handbook of Magnetic Materials, Vol. 15, Chapter 1*. North-Holland, Amsterdam, k.h.j. buschow edition, 2003. [6](#)
- [6] J. Nogués, J. Sort, V. langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, and M.D. Baró. *Phys. Rep.*, 422, p. 65–117, 2005. [6](#), [18](#), [87](#), [107](#)
- [7] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. *Phys. Rev.*, 105, p. 904–913, 1957. [7](#), [13](#)
- [8] J. Nogués and I. K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192, p. 203–232, 1999. [7](#), [13](#), [111](#), [117](#)
- [9] Ch. Binek, A. Hochstrat, and W. Kleemann. *J. Magn. Magn. Mater.*, 234, p. 353–358, 2001. [10](#)
- [10] L. Néel. *Ann. Phys. (Paris)*, 1, p. 61, 1967. [10](#), [13](#)
- [11] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, and E. Kay. *J. Appl. Phys.*, 62, p. 3047, 1987. [10](#), [13](#)
- [12] A. P. Malozemoff. *Phys. Rev. B*, 35, p. 3679–3682, 1987. [11](#), [13](#)
- [13] K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, W. Cao, and G. Thomas. *Phys. Rev. Lett.*, 79, p. 1130–1133, 1997. [11](#), [13](#), [18](#)
- [14] K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, W. Cao, and G. Thomas. *J. Appl. Phys.*, 83, p. 6888–6892, 1998. [11](#), [13](#)
- [15] E. Fulcomer and S.H. Charap. *J. Appl. Phys.*, 43, p. 4190–4199, 1972. [11](#), [13](#), [18](#)
- [16] N. C. Koon. *Phys. Rev. Lett.*, 78, p. 4865–4868, 1997. [12](#), [13](#)
- [17] T. C. Schulthess and W. H. Butler. *Phys. Rev. Lett.*, 81, p. 4516, 1998. [12](#), [13](#)
- [18] C. Kittel. *Rev. Mod. Phys.*, 21, p. 541–583, 1949. [13](#)
- [19] R. Skomski. *J. Phys. : Condens. Mater*, 15, p. R841–R896, 2003. [14](#)
- [20] E. Stoner and E. Wohlfarth. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 240, p. 599–642, 1948. [15](#)

- [21] P. Tannenwald and R. Weber. *Phys. Rev.*, 121, p. 715, 1961. [16](#)
- [22] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, and D. Mailly. *Phys. Rev. B*, 69, p. 024401, 2004. [16](#), [127](#), [131](#), [139](#), [140](#), [141](#)
- [23] J. Kanamori. *Prog. Theor. Phys.*, 17, p. 197, 1957. [16](#), [18](#), [118](#)
- [24] A.J. Sievers III and M. Tinkham. *Phys. Rev.*, 129, p. 1566–1571, 1963. [17](#), [18](#)
- [25] J.I. Kaplan. *J. Chem. Phys.*, 22, p. 1709, 1954. [17](#), [18](#)
- [26] M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen. *Phys. Rev. B*, 6, p. 3447–3461, 1972. [17](#), [18](#)
- [27] W.L. Roth. *J. Appl. Phys.*, 31, p. 2000–2011, 1960. [17](#), [18](#)
- [28] W.L. Roth. *Phys. Rev.*, 110, p. 1333–1341, 1958. [17](#)
- [29] G.A. Slack. *J. Appl. Phys.*, 31, p. 1571–1582, 1960. [17](#)
- [30] T. Ambrose and C.L. Chien. *Phys. Rev. Lett.*, 76, p. 1743–1746, 1996. [17](#), [107](#), [117](#)
- [31] D. Alders, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma, G. A. Sawatzky, C. T. Chen, J. Vogel, M. Sacchi, and S. Iacobucci. *Phys. Rev. B*, 76, p. 11623–11631, 1998. [17](#)
- [32] Y.J. Tang, D.J. Smith, B.L. Zink, F. Hellman, and A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B*, 67, p. 054408, 2003. [18](#)
- [33] M.J. Carey, A.E. Berkowitz, J.A. Borchers, and R.W. Erwin. *Phys. Rev. B*, 47, p. 9952–9955, 1993. [18](#)
- [34] V.L. Safonov and H.N. Bertram. *IEEE Trans. Magn.*, 37, p. 1550–1553, 2001. [18](#)
- [35] P.J. Jensen. *Appl. Phys. Lett.*, 78, p. 2190–2192, 2001. [18](#), [19](#), [124](#)
- [36] J. Mejía-López, D. Altbir, and I. K. Schuller. *Appl. Phys. Lett.*, 83, p. 332–334, 2003. [18](#), [19](#), [124](#)
- [37] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.*, 98, p. 283–494, 1997. [19](#)
- [38] E. Eftaxias and K. N. Trohidou. *Phys. Rev. B*, 71, p. 134406, 2005. [19](#)
- [39] X. Zianni and K. N. Trohidou. *J. Phys. : Condens. Matter*, 10, p. 7475–7483, 1998. [19](#)
- [40] O. Iglesias, Xavier Batlle, and A. Labarta. *Phys. Rev. B*, 72, p. 212401, 2005. [19](#)
- [41] D. Givord, V. Skumryev, and J. Nogués. *J. Magn. Magn. Mater.*, 294, p. 111–116, 2005. [19](#)
- [42] W. A. de Heer. *Rev. Mod. Phys.*, 65, p. 611–676, 1993. [19](#)
- [43] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, and Y. Thurner. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, p. 3266–3271, 1992. [19](#)
- [44] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, and F. La Rizza. *Eur. Phys. J. D*, 24, p. 287–290, 2003. [19](#), [127](#)
- [45] H. Hettema and J.S. McFeaters. *J. Chem. Phys.*, 105, p. 2816–2827, 1996. [25](#), [26](#)
- [46] M.V. Smoluchowski. *Phys. Z.*, 17, p. 585, 1917. [26](#)
- [47] J.L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, and A. Vega. *Phys. Rev. B*, 67, p. 174413, 2003. [27](#)
- [48] M. Pellarin, B. Bagueard, J. L. Vialle, M. Broyer, J. Miller, and A. Perez. *Chem. Phys. Lett.*, 217, p. 349, 1994. [27](#), [37](#), [54](#), [128](#)

- [49] L.B. Kiss, J. Söderlund, G.A. Niklasson, and C.G. Granqvist. *Nanotechnology*, 10, p. 25–28, 1999. 29
- [50] M. J. K. MacKenzie, A. J. W. Moore, and J. F. Nicholas. *J. Phys. Chem. Solids*, 23, p. 185, 1962. 33
- [51] T. Wang, C. Lee, and L.D. Schmidt. *Surf. Sci.*, 163, p. 181, 1985. 34
- [52] M. Flueli and J. P. Borel. *J. Crystal Growth*, 91, p. 67, 1988. 34
- [53] L. D. Marks and P. M. Ajayan. *J. Mater. Res.*, 5, p. 1496, 1990. 34
- [54] S. Ino. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 21, p. 346, 1966. 34
- [55] S. Ino and S. Ogawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22, p. 1365, 1967. 34
- [56] S. Ino. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27, p. 941, 1969. 35, 37, 53
- [57] A. Howie and L. D. Marks. *Phil. Mag. A*, 49, p. 95, 1984. 35
- [58] L. D. Marks. *Ultramicroscopy*, 18, p. 445–452, 1985. 35
- [59] C. Mottet, G. Tréglia, and B. Legrand. *Surf. Sci.*, 383, p. L719–L727, 1997. 35
- [60] L. D. Marks. *Phil. Mag. A*, 49, p. 81, 1984. 36, 38, 54
- [61] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, , A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, , A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, and B. Chaudret. *Phys. Rev. B*, 57, p. 2925–2935, 1998. 36, 120
- [62] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, and C. Grigis. *Eur. Phys. J. D*, 14, p. 83–88, 2001. 37
- [63] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez. *Phys. Rev. Lett.*, 86, p. 4676, 2001. 37, 53, 85, 153
- [64] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.*, 76, p. 6316–6318, 1994. 37
- [65] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, and M. Tanaka. *Phys. Rev. B*, 56, p. 13849–13854, 1997. 37, 38, 53
- [66] S. A. Koch, G. Palasantzas, T. Vystavel, J. Th. M. De Hosson, C. Binns, and S. Louch. *Phys. Rev. B*, 71, p. 085410, 2005. 37, 60
- [67] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. lange. *J. Phys. Chem.*, 95, p. 6421–6429, 1991. 37, 128
- [68] C. L. Cleveland and U. Landman. *J. Chem. Phys.*, 94, p. 7376–7396, 1991. 38
- [69] T. Deutsch, P. Bayle, F. Lançon, and J. Thibault. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7, p. 6407–6421, 1995. 38, 64
- [70] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch, and L. Notin. *J. Magn. Magn. Mater.*, accepté pour publication, 2006. 38, 131
- [71] L. D. Marks. *Rep. Prog. Phys.*, 57, p. 603, 1994. 38, 39
- [72] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, and R. Monot. *Phys. Rev. B*, 55, p. 7868–7881, 1997. 38
- [73] H. Haberland, Z. Insepov, and M. Moseler. *Phys. Rev. B*, 51, p. 11061–11067, 1995. 39, 44
- [74] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier anf M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, and B. Yoon. *Z. Phys. D*, 40, p. 516, 1997. 39, 43, 81

- [75] P. Mélinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, and J. Lerme. *Int. J. Mod. Phys. B*, 9, p. 339, 1995. 39
- [76] ? Chapter 20 : Continuous-time Processes. 42
- [77] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, and B. Cabaud. *Phys. Rev. Lett.*, 74, p. 4694–4697, 1995. 43
- [78] J.-P. Morniroli. *École thématique : Microscopie des défauts cristallins*. Société Française des Microscopies, 2001. 45, 46
- [79] M. Flüeli. *Observation des structures anormales de petites particules d'or et d'argent par microscopie électronique à haute résolution et diffraction d'électrons par un jet d'agrégats d'argent*. PhD thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne, 1989. 45
- [80] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara, and S. Yamamuro. *Phys. Rev. B*, 60, p. 2093–2100, 1999. 60
- [81] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedure for polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley, New York, 2nd ed. edition, 1968. 66
- [82] C. N. J. Wagner. *J. Non-Cryst. Solids*, 31, p. 1–40, 1978. 66
- [83] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1969. 68, 72
- [84] A. Cervellino and C. Giannini and A. Guagliardi. *J. Appl. Cryst.*, 36, p. 1148–1158, 2003. 80, 85
- [85] R. H. Kodama and A. S. Edelstein. *J. Appl. Phys.*, 85, p. 4316–4318, 1999. 87
- [86] T. Seto, H. Akinaga, F. Takano, K. Koga, T. Orii, and M. Hirasawa. *J. Phys. Chem B*, 109, p. 13403–13405, 2005. 87
- [87] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde. *J. Appl. Phys.*, 73, p. 6964–6966, 1993. 87, 106
- [88] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J.-P. Ansermet, and W. Wagner. *Phys. Rev. B*, 57, p. 2915–2924, 1998. 87
- [89] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, and T. J. Konno. *Phys. Rev. B*, 61, p. 3103–3109, 2000. 87, 106
- [90] A. N. Dobrynin, D. N. Ievlev, K. Temst, P. Lievensa, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, S. Q. Zhou, A. Vantomme, E. Piscopiello, and G. Van Tendeloo. *Appl. Phys. Lett.*, 87, p. 012501, 2005. 87, 97
- [91] J. B. Tracy, D. N. Weiss, D. P. Dinega, and M. G. Bawendi. *Phys. Rev. B*, 72, p. 064404, 2005. 87
- [92] I.M.L. Billas, A. Châtelain, and W.A. de Heer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 168, p. 64–84, 1997. 89
- [93] E.C. Stoner and E. P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.*, 67, p. 3475–3518, 1991. 90, 91, 138, 155
- [94] S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. Krieger, Florida, 1999. 92, 130
- [95] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.-L. Maurice, and A. Vaurès. *Phys. Rev. B*, 65, p. 094409, 2002. 95, 96, 120, 134

- [96] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Kablunde, and G. C. Hadjipanayis. *Phys. Rev. B*, 51, p. 11527–11533, 1995. [95](#), [127](#)
- [97] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud, A. Pérez, W. Wernsdorfer, A. Traverse, and B. Baguenard. *Phys. Rev. B*, 62, p. 493–499, 2000. [95](#)
- [98] F. Bodker, S. Morup, and S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.*, 72, p. 282–285, 1994. [98](#), [127](#)
- [99] N. Cabrera and N. F. Mott. *Rep. Prog. Phys.*, 12, p. 163–184, 1949. [102](#)
- [100] D. M. Wood. *Phys. Rev. Lett.*, 46, p. 749, 1981. [102](#)
- [101] M.E. Bridge and R. M. Lambert. *Surf. Sci.*, 82, p. 413–424, 1979. [104](#)
- [102] N.L. Wang, U. Kaiser, O. Ganschow, L. Wiedmann, and A. Benninghoven. *Surf. Sci.*, 124, p. 51–67, 1983. [104](#)
- [103] S. Pick and H. Dreyssé. *J. Magn. Magn. Magn.*, 198-199, p. 312–314, 1999. [104](#)
- [104] C. Leighton, H. Suhl, M. J. Pechan, and R. Compton and J. Nogués and I. K. Schuller. *J. Appl. Phys.*, 92, p. 1483–1488, 2002. [104](#)
- [105] M. Grimsditch, A. Hoffmann, P. Vavassori, H. Shi, and D. Lederman. *Phys. Rev. Lett.*, 90, p. 257201, 2003. [104](#)
- [106] L. Smardz. *J. Magn. Magn. magn.*, 240, p. 272–276, 2002. [107](#)
- [107] M. Carey and A. Berkowitz. *J. Appl. Phys.*, 73, p. 6892, 1993. [115](#)
- [108] N. J. Gökemeijer, T. Ambrose, and C. L. Chien. *Phys. Rev. Lett.*, 79, p. 4270–4273, 1997. [116](#)
- [109] C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos, and K. N. Trohidou. *Phys. Rev. B*, 66, p. 184413, 2002. [116](#)
- [110] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. *Phys. Rev. B*, 60, p. 12207, 1999. [116](#)
- [111] C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hurdequint, and D. Renard. *Phys. Rev. B*, 34, p. 3192–3197, 1986. [120](#)
- [112] P. Bruno. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 18, p. 1291–1298, 1988. [120](#)
- [113] P. W. Anderson. *J. Chem. Phys.*, 87, p. 6166, 1987. [128](#)
- [114] L. Néel. *J. Phys. Radium*, 15, p. 227, 1954. [129](#)
- [115] R. Wu and A. Freeman. *J. Appl. Phys.*, 79, p. 6209, 1996. [130](#)
- [116] H. Fujiwara, H. Kadomatsu, and T. Tokunaga. *J. Magn. Magn. Mater.*, 31-34, p. 809, 1983. [130](#)
- [117] I. Billas, A. Châtelain, and W. de Heer. *Science*, 265, p. 1682, 1994. [131](#)
- [118] D. Chuang, C. Ballentine, and R. O’Handley. *Phys. Rev. B*, 49, p. 15084, 1994. [131](#)
- [119] B. Hillebrands, J. Fassbender, R. Jungblut, G. Guentherodt, D. Roberts, and G. Gehring. *Phys. Rev. B*, 53, p. R10548, 1996. [131](#)
- [120] G. Bochi, O. Song, and R. O’Handley. *Phys. Rev. B*, 50, p. 2043, 1994. [131](#)
- [121] D. Dimitrov and G. Wysin. *Phys. Rev. B*, 51, p. 11947, 1995. [131](#)
- [122] H. Kachkachi and M. Dimian. *Phys. Rev. B*, 66, p. 174419, 2002. [131](#)

- [123] T. Kingetsu and K. Sakai. *J. Appl. Phys.*, 73, p. 7622, 1993. [134](#)
- [124] F. den Broeder, W. Hoving, and P. Bloemen. *J. Magn. Magn. Mater.*, 93, p. 562, 1991. [134](#)
- [125] P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 13, p. 195, 1963. [135](#)
- [126] M. Jamet. *Caractérisations structurale et magnétique d'agrégats de cobalt, fer et mixtes cobalt-argent noyés en matrice de niobium. Étude des propriétés magnétiques d'un agrégat unique par magnétométrie à micro-SQUID*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, Physique, 2001. [137](#), [141](#)
- [127] W. Wernsdorfer. *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-micronique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble, Physique, 1996. [138](#), [142](#)
- [128] A. Thiaville. *Phys. Rev. B*, 61, p. 12221–12232, 2000. [138](#), [140](#)
- [129] W. Wernsdorfer. *Adv. Chem. Phys.*, 118, p. 99–190, 2001. [143](#), [145](#)

Liste des publications

Publications en rapport avec ce travail de thèse

"Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation", R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont and F. La Rizza, Eur. Phys. J. D **24**, 287-290 (2003).

"Exchange bias and coercivity in oxygen-exposed cobalt clusters", R. Morel, A. Brenac, and C. Portemont, J. Appl. Phys. **95** 3757-3760 (2004).

"Exchange bias between cobalt clusters and oxide thin films", C. Portemont, R. Morel, A. Brenac, and L. Notin, J. Appl. Phys. **100** 033907 (2006).

"Magnetic anisotropy in icosahedral cobalt clusters", R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch and L. Notin, J. Magn. Magn. Mat. **308** 296-304 (2007).

Autres publications

"Domain state and exchange coupling in MnPt with Co clusters", R. Morel, C. Portemont, A. Brenac and L. Notin, Phys. Rev. Lett. **97**, 127203 (2006).