

Thèse

présentée par

Luc THOMAS

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: Physique

Contribution à l'étude de nanostructures magnétiques: du matériau nanocristallisé à l'agrégat

Soutenue le 22 octobre 1997

Composition du jury:

Laurent Lévy (président)
Jacques Ferré (rapporteur)
Philip Stamp (rapporteur)
André Fert (examineur)
Alain Perez (examineur)
Bernard Barbara (examineur)

Thèse préparée au sein du laboratoire Louis Néel - CNRS - Grenoble
(Laboratoire associé à l'université Joseph Fourier - Grenoble)

à Béa

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Louis Néel. Je remercie son directeur, Dominique Givord, de m'avoir accueilli en ces lieux.

Je tiens à remercier tous les membres du jury, et en particulier son président Laurent Lévy, pour l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail.

Jacques Ferré et Philip Stamp ont accepté de rapporter ce travail, malgré un emploi du temps chargé. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance. Un grand merci à Philip Stamp pour sa disponibilité et sa patience lors de nos discussions vespérales. Ses explications m'ont permis de mieux comprendre les arcanes des théories de l'effet tunnel.

Je remercie Alain Perez, ainsi que tous ses collaborateurs du Département de Physique de Matériaux de Lyon, parmi lesquels Véronique Dupuis, Juliette Tuaillon et Jean Pierre Perez. Les relations que nous avons nouées depuis le début de l'étude des couches d'agrégats m'ont beaucoup apporté.

J'ai également beaucoup apprécié la collaboration développée avec André Fert, Jean Marc Broto, Marc Respaud, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (INSA Toulouse), ainsi qu'avec Catherine Amiens (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse). J'adresse au passage un salut amical à mon condisciple Marc Respaud; nous finirons bien par converger dans la quête de la constante d'anisotropie.

Mes remerciements s'adressent également à Dante Gatteschi, Roberta Sessoli et Andrea Caneschi, du Département de Chimie l'université de Florence, pour avoir fabriqué le millimètre cube d'échantillon qui a monopolisé mon attention pendant des mois.

Merci à Igor Tupitsyn, qui a effectué la diagonalisation de l'hamiltonien de Mn12.

Bernard Barbara m'a accueilli dans son équipe depuis mon stage de DEA. Au cours de ces années, j'ai appris à apprécier sa gentillesse, son enthousiasme et sa créativité. Il a su me faire partager sa passion pour le nanomagnétisme, et m'a laissé travailler avec une grande indépendance. Je le remercie sincèrement pour tout ce qu'il m'a appris.

Tous mes remerciements s'adressent à Béatrice Legrand, Rafik Ballou, Benjamin Canals, Cesar de Julian et Wolfgang Wernsdorfer, qui m'ont prodigué autant de réconfortants encouragements que de judicieux conseils lors de la rédaction de ce mémoire et de la préparation de la soutenance.

Un salut amical à nos concurrents de l'autre bout du couloir, Carley Paulsen et Thorsten Ohm. Je les remercie de m'avoir permis d'effectuer quelques mesures en dessous du Kelvin au CRTBT. Peut être qu'un jour, ensemble, nous finirons par trouver l'effet tunnel au fond d'un verre de bière? (je connais quelqu'un qui a déjà eu l'idée il y a 20 ans).

Pendant un an, les devoirs de la conscription m'ont arraché à ce travail de thèse. Je voudrais remercier toutes les troupes du MATFORMAG, qui m'ont accueilli dans leur base pendant cette période, et plus particulièrement Robert Tournier et René Perrier de la Bathie. Une mention spéciale à Sybille Pavard, que je salue au passage.

Mon passage au laboratoire Louis Néel a été rendu agréable et enrichissant par la compétence et la gentillesse des habitants du lieu, chercheurs et ITA, permanents et non permanents. Je les remercie tous pour leur aide.

Philippe Lethuillier m'a initié aux subtilités et aux délices de la magnétométrie à SQUID. Qu'il soit remercié pour son aide et ses conseils. Merci également à Serge Biston, qui a su contraindre l'électronique facétieuse du SQUID à afficher autre chose que 0.0000000. Merci enfin à Michel Bouvier, pour sa bonne humeur et son efficace disponibilité.

Je voudrais saluer en particulier mon cothurne Olivier Geoffroy, qui a supporté la fumée de cigarette et l'horripilant "Madison 60" toutes les heures. J'ai beaucoup apprécié nos discussions, entre adepte de la rotation cohérente et tenant du déplacement de parois.

Je m'en voudrais d'oublier le grand gourou des thésards hagards, accessoirement le possesseur de la plus belle moustache du laboratoire, j'ai nommé Rafik Ballou. Lors de nos discussions, j'ai apprécié son ouverture d'esprit et l'étendue de ses connaissances, mais également sa tendance à embrayer sur les notions les plus sybillines dès que je lui demandais l'heure.

Pour finir, un grand merci à tous ces thésards et post-docs venus d'un peu partout se faire immoler sur l'autel de la recherche, qui font la vie et le charme du laboratoire. La joyeuse équipe que nous avons formée avec entre autres Luiz Sampaio, Ricardo Ferré, Tani Tomey, Enrick Olive, J-E Wegrove, Pascal Roos, Fred Lioni, Stéphane David et Laurent Gravier, restera la référence incontournable de ces années de thèse.

Bon vent à vous tous.

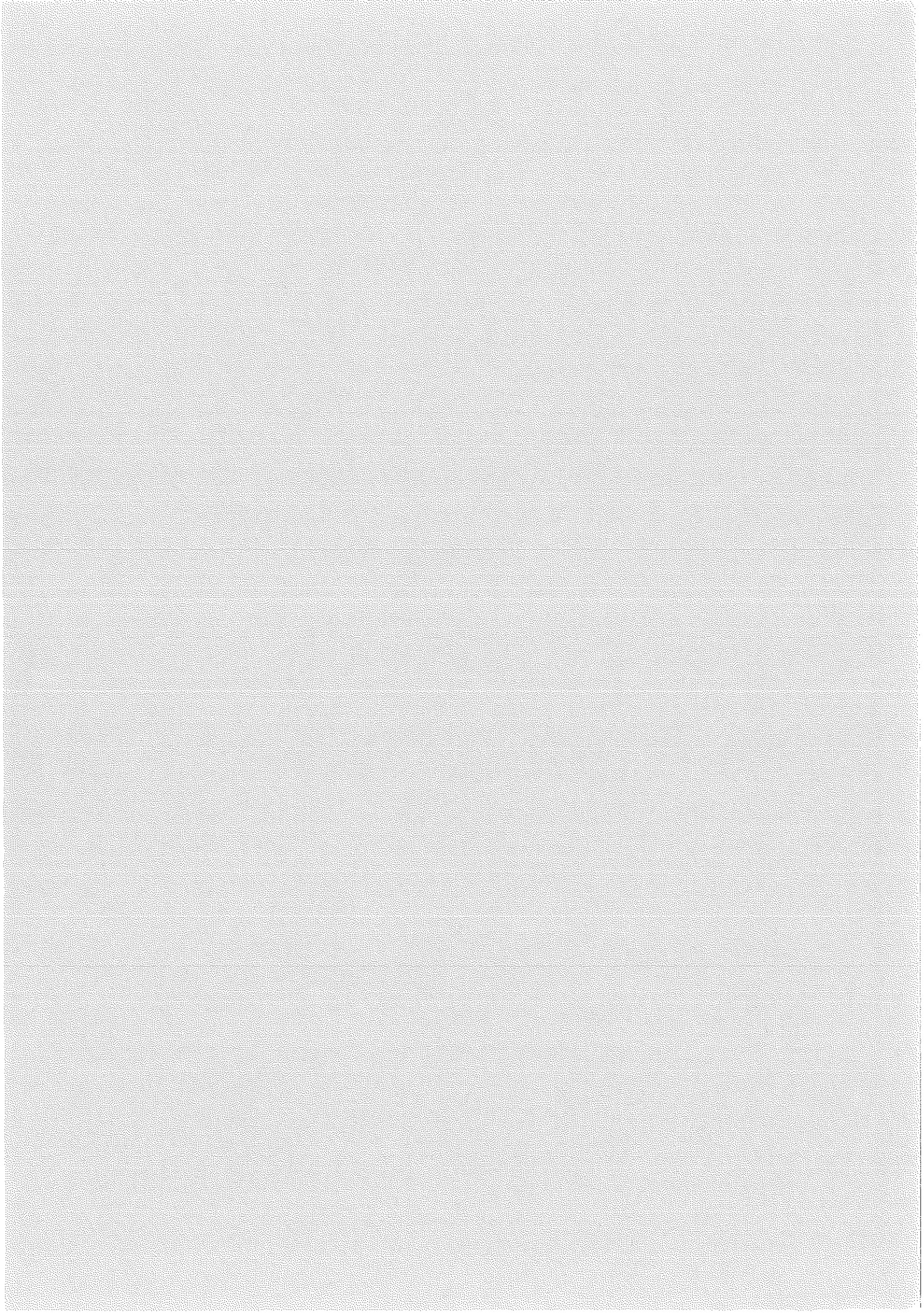
Sommaire

Introduction générale	7
Chapitre I - Techniques expérimentales	9
I.1) Elaboration de nanoparticules	10
I.1.1) Méthodes physiques	10
1.1.a) Elaboration en phase solide: broyage et mécanosynthèse	10
1.1.b) Elaboration en phase liquide	11
1.1.c) Elaboration en phase gazeuse	11
1.1.c.1) Dépôt d'atomes	11
1.1.c.2) Dépôt d'agrégats	12
I.1.2) Méthodes chimiques	14
1.2.a) Réduction d'un précurseur organométallique	14
1.2.b) Cristaux moléculaires	15
1.2.c) Biochimie, systèmes naturels	16
I.2) Mesures magnétiques	17
I.2.1) Magnétomètre à SQUID	17
2.1.a) Dispositif de mesure	17
2.1.b) Champ magnétique	19
2.1.c) Cryogénie	19
I.2.2) Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	20
Chapitre II - Eléments de théorie	21
II.1) Nanoparticule isolée dans l'hypothèse du macrospin	22
II.1.1) Le macrospin	22
II.1.2) Température nulle: modèle de Stoner-Wolfarth	23
II.1.3) Température finie: modèle de Néel-Brown	25
1.3.a) Loi d'Arrhénius	25
1.3.b) Equation d'évolution	26
1.3.c) Cycles d'hystérésis dans le cas général	27
1.3.d) Champ de retournement	28
1.3.e) Température de blocage	28
II.1.4) Le superparamagnétisme	29
II.2) Assemblée de particules diluées	31
II.2.1) Distributions	31
2.1.a) Orientation aléatoire des axes d'anisotropie	31
2.1.b) Distributions de volume	34
2.1.b.1) Distribution des volumes de blocage	34
2.1.b.2) Relaxation et distribution des barrières d'énergie	35
II.2.2) Interactions	37
2.2.a) Signatures expérimentales	37

2.2.b) Faibles interactions	38
2.2.b.1) Susceptibilité dans le régime superparamagnétique	38
2.2.b.2) Contribution des interactions à la barrière d'énergie	40
2.2.c) Plus fortes interactions: percolation magnétique	41
2.2.d) Simulations numériques	41
II.3) Matériaux nanocristallins: anisotropie aléatoire	43
II.3.1) Genèse du modèle de l'anisotropie aléatoire	43
II.3.2) Résultats du modèle	44
3.2.a) Premiers résultats	44
3.2.b) Développements de Chudnovsky	45
3.2.c) Influence d'une orientation préférentielle: anisotropie cohérente	47
3.2.d) Influence de la température	47
II.4) Quelques spécificités des nanoparticules	48
II.4.1) Variations thermiques de l'aimantation d'une particule	48
II.4.2) Effets de surface	49
4.2.a) Anisotropie de surface	49
4.2.b) Anisotropie d'échange	50
4.2.c) Retournement non uniforme	52
II.4.3) Effet tunnel	53
II.5) Conclusion	56
 Chapitre III - Assemblées de particules au-dessus du seuil de percolation	 57
III.1) Caractéristiques des échantillons	58
III.2) Aimantation spontanée	60
III.2.1) Aimantation spontanée à basse température: effet de l'oxydation	60
III.2.2) Variations thermiques de l'aimantation	61
2.2.a) Expression utilisée pour l'ajustement des courbes	61
2.2.b) Echantillons de nickel	62
2.2.c) Echantillons de fer	62
2.2.d) Echantillons de cobalt	63
2.2.e) Discussion	64
III.3) Effets de forme et de texture - anisotropie aléatoire	65
III.3.1) Echantillons de fer	65
3.1.a) Mesures perpendiculaires: anisotropie de forme	65
3.1.b) Mesures dans le plan des couches	67
3.1.b.1) Anisotropie perpendiculaire	67
3.1.b.2) Anisotropie aléatoire	69
III.3.2) Echantillons de cobalt	72
3.2.a) Mesures perpendiculaires	72
3.2.b) Mesures parallèles: anisotropie cohérente	73
III.3.3) Echantillons de nickel	76
3.3.a) Mesures perpendiculaires	76
3.3.b) Cas de l'échantillon Ni(NTb)	77
3.3.c) Comparaison des propriétés des différents échantillons de nickel	79

III.3.4) Origine de l'anisotropie cohérente	81
III.4) Mécanismes de retournement de l'aimantation	83
III.4.1) Hystérésis thermomagnétique	83
4.1.a) Echantillons de nickel	83
4.1.b) Echantillons de fer	84
4.1.c) Echantillons de cobalt	85
4.1.d) Conclusion	85
III.4.2) Retournement de l'aimantation à basse température	86
4.2.a) Effet de l'oxyde: anisotropie d'échange	86
4.2.a.1) Signature expérimentale de l'anisotropie d'échange	86
4.2.a.2) Protocoles de mesure	87
4.2.b) Cycles d'hystérésis à 10 K: échantillons de cobalt	88
4.2.b.1) Amplitude du décalage et de l'élargissement des cycles	88
4.2.b.2) Effet du degré d'oxydation	89
4.2.b.3) "Dureté" magnétique de l'oxyde de surface	90
4.2.b.4) Distribution de champs de retournement	91
4.2.c) Cycles à 10 K: échantillons de fer et de nickel	92
III.4.3) Variations thermiques du champ coercitif	93
4.3.a) Echantillons de cobalt	93
4.3.b) Echantillons de fer	94
4.3.c) Echantillons de nickel	95
4.3.d) Température d'apparition de l'anisotropie d'échange	96
III.5) Conclusion	99
 Chapitre IV - Assemblée de particules de cobalt dispersées dans un polymère	 101
IV.1) Présentation du composé	102
IV.2) Aimantation à saturation	103
IV.2.1) Exaltation du magnétisme	103
IV.2.2) Approche à saturation et aimantation spontanée	103
IV.3) Régime superparamagnétique	107
IV.3.1) Susceptibilité sous champ faible	107
IV.3.2) Isothermes	108
IV.4) Basses températures	110
IV.4.1) Aimantation rémanente	110
4.1.a) Distribution des températures de blocage	110
4.1.b) Relaxation et distribution des barrières d'énergie	111
IV.4.2) Mécanismes de retournement	113
4.2.a) Cycles d'hystérésis	113
4.2.b) Distributions de champs de retournement	114
4.2.c) Relaxation	116
IV.4.3) Blocage superparamagnétique sous champ	117
4.3.a) Résultats expérimentaux	118
4.3.b) Interprétation	119
IV.4.4) Rôle des interactions	121

IV.5) Conclusion	124
Chapitre V - Monocristal moléculaire: Mn12-acétate	125
V.1) Introduction	126
V.1.1) Présentation du composé et rappels bibliographiques	126
V.1.2) Conditions expérimentales	127
V.2) Température de blocage et anisotropie	129
V.3) Propriétés à hautes températures	130
V.3.1) Description des mesures	130
V.3.2) Interprétation des mesures	133
3.2.a) Aimantation à basses températures	133
3.2.b) Aimantation à hautes températures ($T > 30\text{K}$)	135
3.2.b.1) Structure d'un agrégat et schéma de niveaux	135
3.2.b.2) Approche qualitative	137
3.2.b.3) Diagonalisation exacte de l'hamiltonien effectif	138
V.3.3) Conclusion	140
V.4) Propriétés à basses températures	141
V.4.1) Description des mesures	141
4.1.a) Cycles d'hystérésis	141
4.1.b) Variations de la susceptibilité	142
4.1.c) Temps de relaxation	144
V.4.2) Interprétation des mesures: effet tunnel de l'aimantation	148
V.4.3) Au delà du modèle simple: mécanisme de l'effet tunnel	150
4.3.a) Anisotropie transverse et couplages avec l'environnement	150
4.3.b) Effet tunnel thermique assisté	152
4.3.c) Irrégularités dans l'espace des sauts	153
V.4.4) Mesures de relaxation	154
4.4.a) Relaxation près des champs de coïncidence	154
4.4.b) Influence du protocole de mesure	157
V.4.5) Effet des interactions dipolaires	158
V.5) Conclusion	160
Conclusion générale	161
Références	163
Liste des publications	171



Introduction générale

Les nanoparticules et agrégats magnétiques font l'objet d'études intensives. Ces systèmes, qui à de rares exceptions près, n'existent pas dans la nature, présentent des propriétés spécifiques, intéressantes du point de vue fondamental, mais également à la base de multiples applications potentielles.

Un cristal de dimensions nanométriques contient seulement quelques milliers d'atomes. Il se situe donc à l'interface entre les échelles atomique et macroscopique. L'étude de tels objets peut permettre de comprendre la transition entre ces deux échelles, et en particulier, comment certaines propriétés inhérentes à la nature quantique de la matière disparaissent à l'échelle macroscopique. Par exemple, depuis quelques années, de nombreuses études théoriques et expérimentales visent à mettre en évidence un effet tunnel macroscopique de l'aimantation.

Du point de vue de la physique des matériaux, les systèmes de nanoparticules présentent également un intérêt considérable. En effet, à cette échelle, les effets de surface sont importants: plus de la moitié des atomes d'une sphère de vingt Angström de diamètre sont en surface. Dans le cas d'un matériau nanostructuré, construit à partir d'un empilement de nanoparticules, la densité d'interfaces entre les différents grains est beaucoup plus élevée que pour un polycristal ordinaire. Cela peut engendrer des propriétés nouvelles, propres à ce type de matériaux. Les applications des matériaux nanostructurés sont déjà nombreuses. Mentionnons par exemple les matériaux doux à haute perméabilité, les aimants permanents biphasés "dur-doux", ou encore les alliages granulaires à magnétorésistance géante. Les nanoparticules dispersées présentent pour leur part un potentiel intéressant en vue du stockage de l'information à haute densité.

L'objectif de ce travail expérimental est de mettre en évidence les corrélations entre les propriétés magnétiques macroscopiques de systèmes de nanoparticules, et les propriétés spécifiques de ces objets mésoscopiques. Nous présentons donc l'étude de trois types d'échantillons modèles, du plus complexe au plus simple. Les premiers sont des matériaux nanostructurés, composés d'empilements compacts de particules en fortes interactions. La seconde étude concerne une assemblée de particules diluées en dessous du seuil de percolation, présentant des distributions de taille et d'orientation. Le troisième système est un réseau tridimensionnel d'agrégats identiques, organisés dans un cristal moléculaire. L'analyse des mesures magnétiques macroscopiques nous permettra de mettre en évidence les propriétés particulières de ces échantillons. A chaque étape, nous nous attacherons à interpréter les résultats expérimentaux, pour accéder, dans la mesure

du possible, à certaines caractéristiques inhérentes aux dimensions nanométriques des particules qui les composent.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres.

Dans le premier, nous présentons les principales techniques permettant d'élaborer des systèmes de nanoparticules, ainsi que les magnétomètres que nous avons utilisés pour étudier leurs propriétés magnétiques.

Le second chapitre est consacré aux différents modèles théoriques permettant de décrire les propriétés de nanoparticules magnétiques. Dans un premier temps, nous considérons une seule particule, modélisée par un moment magnétique géant, un macrospin. Par la suite, nous nous intéressons à une assemblée de particules différentes et en interactions. Finalement, nous nous focalisons sur quelques propriétés spécifiques des nanoparticules, en considérant en particulier les effets de surface et les effets quantiques.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur des couches minces, formées d'assemblées compactes de nanoparticules de fer, cobalt et nickel, en fortes interactions. Dans ces systèmes complexes, nous nous attachons à séparer les conséquences de la nanostructure des effets résultant de la géométrie de couches minces de ces échantillons.

Le quatrième chapitre est dévolu à l'étude d'un échantillon composé de particules de cobalt disséminées dans une matrice de polymère. Les mesures sont interprétées en termes des distributions de taille et d'orientation des particules, dans le cadre des modèles classiques de relaxation par activation thermique.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre présente l'étude d'agrégats de manganèse organisés dans un cristal moléculaire. Nous montrons que les propriétés extraordinaires de cet échantillon ne peuvent être seulement décrites à l'aide des modèles classiques, mais qu'elles sont une signature macroscopique de la nature quantique des agrégats.

Chapitre I

Techniques expérimentales

Dans un premier temps, nous présentons brièvement les principales techniques permettant d'élaborer des systèmes de nanoparticules métalliques. Par la suite, nous décrivons les techniques de magnétométrie utilisées dans le cadre de ce travail.

I.1) Elaboration de nanoparticules	10
I.1.1) Méthodes physiques	10
I.1.2) Méthodes chimiques	14
I.2) Mesures magnétiques	17
I.2.1) Magnétomètre à SQUID	17
I.2.2) Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	20

I.1) Elaboration de nanoparticules

Les différentes techniques d'élaboration de nanoparticules peuvent être regroupées en deux classes distinctes: les méthodes de physique du solide, telles que la métallurgie, et les méthodes chimiques.

I.1.1) Méthodes physiques

En règle générale, la matière ne s'organise pas naturellement sous forme de nanoparticules; en effet, de telles configurations sont métastables, étant donnée la valeur élevée du rapport surface sur volume. Ainsi, dans un matériau polycristallin classique, les dimensions caractéristiques des grains sont plutôt de l'ordre du micron.

La plupart des techniques d'élaboration de matériaux nanocristallins (ou de nanoparticules) reposent donc sur la trempe rapide d'un liquide ou d'un plasma; ainsi, il est possible de "geler" le matériau dans une configuration hors équilibre, en empêchant la croissance des grains. Une alternative consiste au contraire à détruire la structure cristalline d'un matériau précurseur, par les méthodes de broyage.

I.1.a) Elaboration en phase solide: broyage et mécanosynthèse

La première utilisation du broyage dans l'élaboration de nanoparticules est a priori triviale; elle consiste simplement à réduire le matériau précurseur en une poudre de granulométrie suffisamment fine, si possible nanométrique. En pratique, pour limiter l'agglomération, il peut être nécessaire d'effectuer le broyage en milieu liquide, en ajoutant un surfactant. Kodama et al. [Kodama 94] rapportent par exemple l'élaboration de nanoparticules de ferrites de nickel, de diamètre moyen 70 Å, à partir d'une poudre grossière broyée durant 1000 heures dans du kérosène et de l'acide oléique (respectivement diluant et surfactant).

Au contraire, la mécanosynthèse permet de modifier la structure du ou des composés initiaux. Par exemple, à partir d'un mélange de poudres de fer et de cuivre, une phase nanocristallisée solide Fe-Cu est obtenue après quelques dizaines d'heures de broyage et un recuit approprié [Ambrose 93].

Ces techniques de broyage ont pour principal intérêt leur simplicité; elles sont faciles à mettre en oeuvre, et permettent d'élaborer des quantités importantes de matériau. Le principal inconvénient reste le mauvais contrôle des dimensions des particules obtenues, et en particulier la largeur importante de la distribution des tailles.

1.1.b) Elaboration en phase liquide

Les méthodes de trempe rapide, comme par exemple la trempe sur roue, sont utilisées depuis longtemps pour élaborer des matériaux amorphes. Elles conviennent également pour obtenir des systèmes de nanoparticules magnétiques, sous certaines conditions de composition. En règle générale, ces techniques sont limitées à des composés miscibles en phase liquide, de telle façon que le matériau trempé soit un alliage amorphe homogène, mais non miscibles en phase solide; ainsi, en recuisant le ruban amorphe, la ségrégation et recristallisation partielle d'un élément dans l'autre conduit à des nanoparticules dispersées dans une matrice. Les composés basés sur les mélanges Co-Cu et Fe-Cu peuvent ainsi être élaborés par cette technique. Notons aussi que des matériaux plus complexes, comme le matériau doux nanocristallin FeCuNbSiB ou les aimants permanent dur-doux, sont également produits avec succès.

Au niveau industriel, ces techniques sont intéressantes car elles permettent de produire de grandes quantités. Par contre, elles restent limitées à un nombre restreint de matériaux.

1.1.c) Elaboration en phase gazeuse

Les matériaux à déposer sont vaporisés pour former un plasma, qui est ensuite condensé sur un substrat.

Différentes méthodes permettent de vaporiser la surface de la cible. Les plus courantes sont la pulvérisation cathodique (bombardement par des ions, en général d'argon), le bombardement par un canon à électron, l'évaporation thermique ou encore l'ablation laser.

1.1.c.1) Dépôt d'atomes

La pulvérisation cathodique ("sputtering") est la technique la plus commune. Dans des conditions normales d'utilisation, elle permet d'obtenir des matériaux polycristallins. Pour élaborer des nanoparticules, il faut co-évaporer deux composés non miscibles en phase solide. Le principe est le même que pour la trempe rapide à partir d'un liquide: on obtient un matériau amorphe, que l'on peut recuire. Par contre, la technique n'est pas limitée aux matériaux miscibles en phase liquide, et les vitesses de trempe sont supérieures (de l'ordre de 10^6 K/s).

De nombreux composés nanocristallins élaborés par cette technique sont étudiés dans la littérature. Les plus courants restent les composés binaires (Fe ou Co)-

(Cu ou Ag). On peut aussi mentionner des nanoparticules de métaux 3d ou d'oxydes, diluées dans des matrices isolantes telles que SiO_2 , BN ou Al_2O_3 . D'après les résultats rapportés dans la littérature, il semble possible d'obtenir des échantillons de très bonne qualité, comprenant des nanoparticules bien dispersées et peu distribuées en taille [Xiao 87, Slade 94]. Par contre, la concentration et la taille des particules ne peuvent être contrôlées indépendamment.

1.1.c.2) Dépôt d'agrégats

Il est également possible de déposer directement des agrégats. La technique la plus simple consiste à évaporer le matériau à déposer en présence d'un gaz inerte; les collisions entre les atomes du métal vaporisé et ceux du gaz inerte entraînent la formation d'agrégats de plusieurs milliers d'atomes [Granqvist 76], qui sont ensuite condensés sur un substrat. Les échantillons se présentent alors sous la forme de chapelets de nanoparticules. Cette méthode de "dépôt de vapeur" a été utilisée par exemple par Gangopadhyay et al. [Gangopadhyay 92 a et b] pour élaborer des nanoparticules de fer et de cobalt, de dimensions comprises entre 50 et 300 Å. Comme les particules, très réactives, ne sont pas enrobées dans une matrice, les échantillons ainsi obtenus sont fortement oxydés.

Une autre approche consiste à générer la nucléation d'agrégats par trempe d'un plasma; c'est la technique du jet d'agrégats à basse énergie (LECBD), par laquelle ont été élaborées les couches de nanoparticules étudiées dans le cadre de ce travail (cf chapitre III). Cette méthode a été développée dans l'équipe d'Alain Perez au Département de Physique des Matériaux de Lyon (pour une description détaillée, se référer à [Perez 94] ou [Tuillon 95]). Le faisceau d'un laser Nd:YAG pulsé est focalisé à la surface de la cible, un barreau composé du matériau que l'on veut déposer (Fe, Co ou Ni). L'échauffement local en surface entraîne une vaporisation partielle, et la création d'un plasma composé essentiellement d'atomes (l'enceinte est alors sous vide secondaire). Un jet d'hélium sous haute pression (4 à 6 bars), synchronisé avec l'impulsion laser, permet alors de thermaliser le plasma et de nucléer la croissance des agrégats (cf Figure I.1). La vitesse de trempe est de l'ordre de 10^8 à 10^{10} K/s.

Comme la source débouche sur une enceinte sous vide, le mélange hélium gazeux-plasma se détend de façon isentropique, pour former un jet moléculaire supersonique. Le contrôle de la taille des agrégats est possible par l'ajustement de différents paramètres, comme la puissance du laser (de l'ordre de 90 mJ/impulsion), la pression d'hélium ou le délai entre l'impulsion laser et l'injection d'hélium.

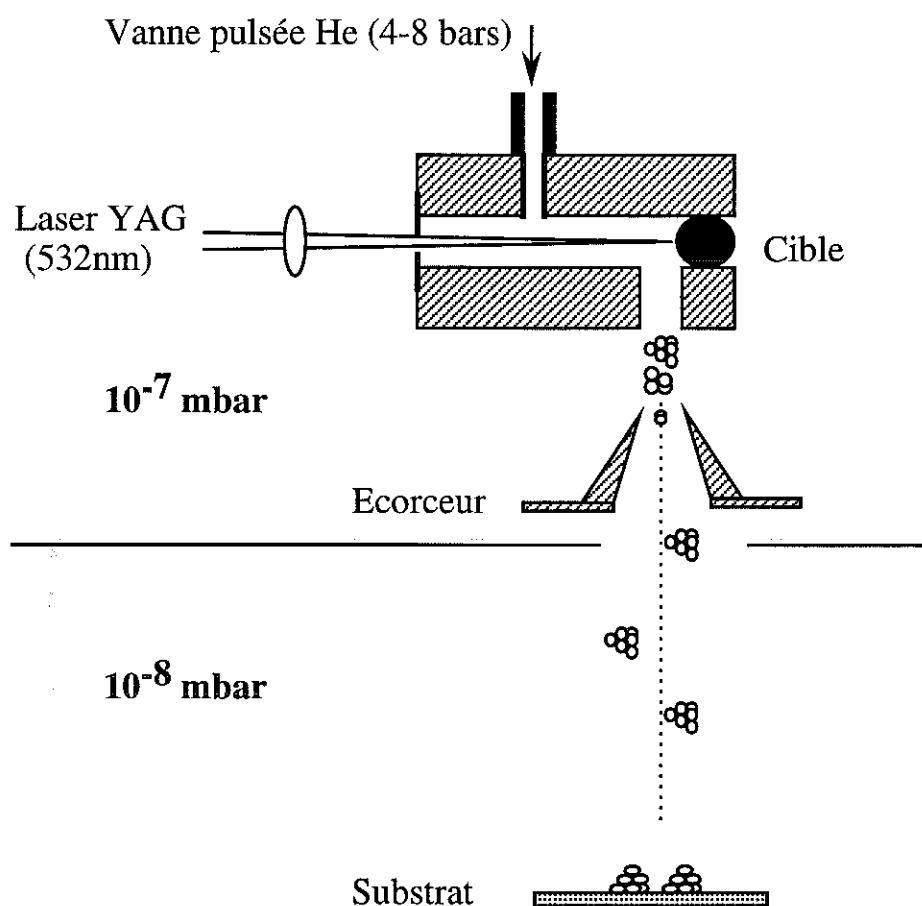


Figure I.1. Schéma de principe du dépôt d'agrégats à faible énergie (LECBD)

Les agrégats peuvent alors être déposés sur un substrat placé en regard du jet. Comme leur énergie incidente est faible, ils ne se fragmentent pas lors de la collision avec le substrat; les échantillons se présentent finalement sous la forme de couches minces d'épaisseur comprise entre 500 et 1000 Å, composées d'un empilement poreux de ces nanoparticules. Notons que les agrégats peuvent diffuser et coalescer sur le substrat; pour une distribution de diamètre d'agrégats libres de nickel centrée sur 20 Å (soit 300 atomes), le diamètre moyen des agrégats supportés est de l'ordre de 30 à 40 Å. Cette valeur peut dépendre de la nature et de la température du substrat.

Une autre possibilité consiste à associer le dépôt d'agrégats à l'évaporation d'un autre élément. Cela permet d'obtenir des systèmes de nanoparticules dispersées dans une matrice, similaires aux échantillons élaborés par co-pulvérisation cathodique et recuits. Cependant, par cette technique, aucun recuit n'est nécessaire (on ne passe pas par l'état amorphe); il est possible d'obtenir des nanoparticules dispersées dans une matrice, même avec des composés miscibles, comme par exemple Co/Cr [Dupuis 97]. De plus, la taille des particules ne dépend pas de la concentration (contrôlée par le rapport des vitesses de dépôt des deux sources). Le diamètre moyen est peu modifié par rapport aux dépôts

composés uniquement d'agrégats. La distribution de taille est toutefois nettement plus étroite, car la co-évaporation limite la coalescence sur le substrat (cf Figure I.2).

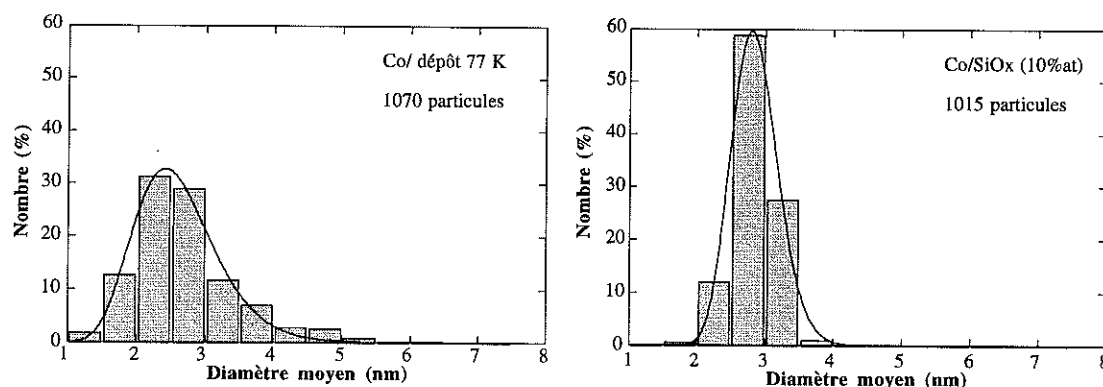


Figure I.2. Distributions des tailles des particules de cobalt pour deux dépôts effectués par la technique LECBD (A droite, cobalt pur, à gauche cobalt dispersé dans une matrice de silice). Ces distributions sont déterminées à partir des clichés de microscopie à transmission [Tuillon 95].

I.1.2) Méthodes chimiques

1.2.a) Réduction d'un précurseur organométallique

La chimie organométallique permet d'élaborer quantité de systèmes de compositions très variées. Le principe consiste en général en une réduction d'un précurseur organométallique, produisant un précipité cristallisé de métal pur, d'alliage ou d'oxyde. Plusieurs méthodes permettent alors de limiter la croissance des particules, afin qu'elles aient des dimensions nanométriques, comme par exemple l'utilisation d'un surfactant ou l'ajustement de la dilution.

Présentons plus en détail deux techniques de synthèse plus récentes: la réduction en micelles inverses ou en présence d'un polymère stabilisateur.

Les solutions micellaires sont des microémulsions, tout à fait semblables à un mélange d'eau et d'huile. Chaque microgouttelette fonctionne comme un réacteur, dans lequel la réaction d'oxydoréduction est effectuée. Les dimensions du précipité sont alors limitées à celles des microgouttelettes.

Chen et al. [Chen 94] ont ainsi élaboré des nanoparticules de cobalt de diamètre variant entre 18 et 44 Å selon les conditions. La microémulsion est un mélange DDAB-Toluène (respectivement surfactant et diluant), comportant des micelles vides dans lesquelles sont piégés les produits réactifs (en l'occurrence des solutions aqueuses de

CoCl_2 et NaBH_4). Petit et al. [Petit 97] ont utilisé une autre solution micellaire (eau-AOT-isooctane) pour élaborer des particules de Co_2B de dimensions comprises entre 40 et 75 Å.

Pour limiter la croissance des particules, il est également possible d'effectuer la réaction d'oxydoréduction en présence d'un polymère dissout, sur lequel se fixent les particules. Les chaînes du polymère délimitent des cavités nanométriques, limitant la croissance et l'agglomération des particules. Nous présentons Chapitre IV l'étude de particules de cobalt, élaborées par réduction d'un précurseur sous hydrogène en présence de PVP au laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse; elles ont un diamètre moyen de l'ordre de 20 Å, et une distribution de taille étroite. De plus, elles sont très bien dispersées et exemptes de toute oxydation [Osuna 97, Respaud 97].

Pour conclure, mentionnons un article récent qui rapporte une méthode de synthèse utilisant à la fois les micelles inverses et un polymère stabilisateur, permettant d'obtenir des nanoparticules "microencapsulées", composées du polymère et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [O'Connor 97].

1.2.b) Cristaux moléculaires

Les chimistes savent également élaborer des cristaux moléculaires de composés organométalliques, qui, pour certains, peuvent être décrits comme des réseaux tridimensionnels de nanoparticules magnétiques, aux propriétés tout à fait exceptionnelles.

Le meilleur exemple est le composé Manganèse 12-acétate, dont nous présenterons l'étude à la fin de ce mémoire (chapitre V). Ce composé, synthétisé pour la première fois par Lis [Lis 80], se présente sous la forme de cristaux composés de molécules $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COOH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, d'eau et de molécules d'acide acétique. Les 12 ions de manganèse forment des agrégats, localisés sur des sites particuliers de la structure. De par la nature cristalline du composé, ces agrégats sont tous réellement identiques, avec le même environnement; du point de vue du magnétisme, ce système est donc un échantillon idéal pour l'étude des propriétés de nanoparticules.

Il existe de nombreux autres cristaux moléculaires, dont certains présentent des propriétés magnétiques intéressantes; mentionnons par exemple le composé "Fe8", constitué d'agrégats de 8 atomes de fer [Sangregorio 97], ou les molécules CrNi et CrMn [Vernier 97], dans lesquels un effet tunnel de l'aimantation a été observé.

1.2.c) Biochimie, systèmes naturels.

Pour conclure ce bref survol des différentes techniques artificielles qui permettent synthétiser des nanoparticules, il faut signaler que les organismes vivants peuvent également générer de tels systèmes. L'exemple le plus caractéristique est la ferritine, protéine qui a pour rôle de stocker du fer. La ferritine est constituée d'une enveloppe polypeptidique (apoferritine) entourant une cavité de diamètre inférieur à 80 Å . Dans la ferritine naturelle (extraite à partir de rate de cheval), cette cavité contient de la ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Il est également possible de remplacer artificiellement ce noyau métallique en augmentant la quantité de fer [Gider 95].

I.2) Mesures magnétiques

I.2.1) Magnétomètre à SQUID

Une part importante des résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire a été obtenue avec le magnétomètre à SQUID du laboratoire. Cet instrument, construit en 1984 par Philippe Lethuillier, a été rénové partiellement au cours de ce travail de thèse.

Les magnétomètres à SQUID sont couramment utilisés pour détecter de faibles signaux, et sont commercialisés depuis plusieurs années. Toutefois, tant au niveau du principe de fonctionnement que de l'utilisation, ce sont des appareillages complexes (pour une revue récente, voir par exemple [Jenks 97]). Nous allons maintenant détailler le fonctionnement du magnétomètre du laboratoire.

2.1.a) Dispositif de mesure

Le dispositif de mesure, schématisé sur la figure I.3, est composé de deux parties principales:

- le transformateur de flux, qui détecte le signal à mesurer.
- l'amplificateur à SQUID, qui, à l'aide d'une électronique intégrée, fournit le signal de mesure.

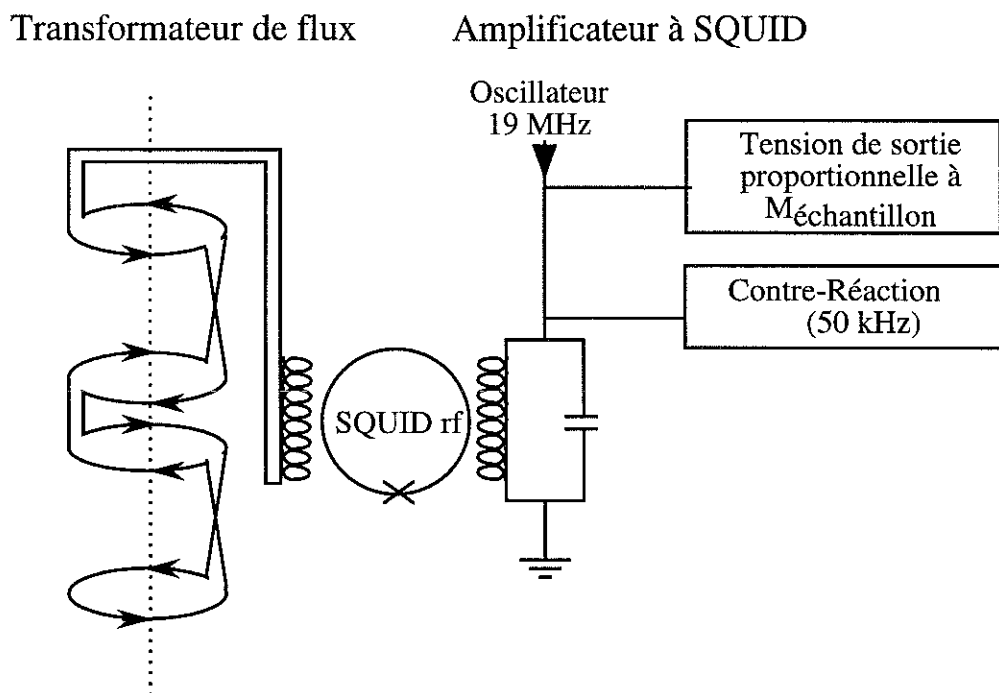


Figure I.3. Schéma de principe du fonctionnement du magnétomètre à SQUID rf.

Le transformateur de flux utilisé est un gradiomètre du premier ordre. Il est constitué d'un bobinage de fil supraconducteur, composé de quatre spires montées en série opposition (cf figure I.3). Lors d'une extraction, quand on déplace l'échantillon le long de l'axe du bobinage (de 5 cm en une minute environ), la variation de flux induit une tension à ses bornes. Comme le circuit est refermé par une inductance, un courant peut alors circuler. Le SQUID est couplé à cette inductance par une mutuelle. On vérifie alors facilement que le flux transmis au SQUID est directement proportionnel à celui traversant le bobinage de mesure.

L'amplificateur à SQUID (SHE corporation, modèle 30) comprend un SQUID rf et une électronique de contrôle. Le SQUID rf est un anneau supraconducteur en niobium fermé par une jonction Josephson. Il est couplé par une mutuelle à un circuit oscillant, alimenté à sa fréquence de résonance (19 MHz) par un courant d'amplitude constante. La tension aux bornes du circuit oscillant est alors une fonction périodique du flux traversant le SQUID.

En pratique, le système opère en mode de verrouillage de flux: un contre-courant est injecté dans le circuit oscillant, pour compenser la variation du flux statique dans le SQUID. Finalement, on mesure une tension de sortie, proportionnelle au flux dans le bobinage de mesure. La résolution de l'appareil dépend des conditions de mesures. A bas champ, elle est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ emu.

La figure I.4 montre la tension de sortie mesurée au cours d'une extraction, dans deux situations caractéristiques.

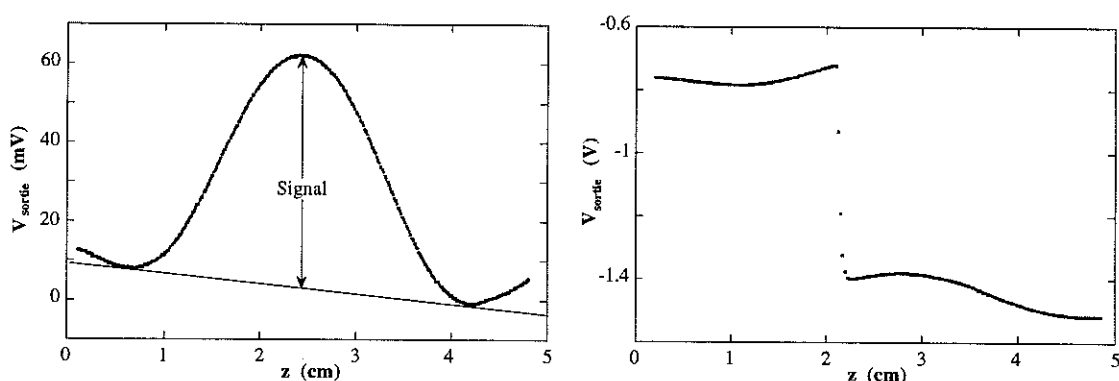


Figure I.4 Tension de sortie mesurée au cours d'une extraction, dans des conditions normales (à gauche) et dans le cas d'un saut de flux (à droite). En raison de la géométrie du transformateur de flux, le signal idéal est symétrique par rapport au maximum.

Sur la courbe de gauche, obtenue dans des conditions normales, le signal est mesuré de pic à pic, en effectuant la moyenne des deux minima. Cette méthode permet de corriger partiellement la dérive. En raison de la géométrie des bobines, la courbe théorique est

symétrique par rapport à son maximum; ainsi, la dissymétrie fournit un critère pour détecter les points aberrants. La figure de droite illustre le cas où un saut de flux, dû à une vibration parasite, a perturbé la mesure. La courbe est complètement dissymétrique, et la mesure n'est pas prise en compte.

2.1.b) Champ magnétique

Une bobine supraconductrice (NbTi) permet de générer un champ magnétique maximum de 70 kOe, homogène sur une zone de 8 cm, supérieure à la longueur d'extraction de l'échantillon (5 cm). Le champ rémanent de la bobine est d'environ 20 Oe.

Pour obtenir une stabilité optimale du champ, un tube supraconducteur en NbTi est inséré dans le trou de champ de la bobine, et écrante toute variation du champ dans la zone du transformateur de flux et de l'échantillon lors de la mesure.

Lorsqu'on applique un champ magnétique, on commence par réchauffer le tube supraconducteur au dessus de sa température critique, de telle façon qu'il n'écrante plus le champ. On chauffe également le bobinage de mesure, pour réduire le flux transmis au SQUID lors des variations du champ. La valeur du champ appliqué est contrôlée par le courant circulant dans la bobine supraconductrice. Une fois la consigne atteinte, le champ est stabilisé en appliquant une tension nulle aux bornes de la bobine, qui est ensuite court-circuitée. Finalement, l'écran et le transformateur de flux sont refroidis dans l'état supraconducteur.

Selon la sensibilité désirée et l'amplitude de la variation du champ, le temps nécessaire à la stabilisation du système peut varier 1 et 10 minutes. Dans les mesures de relaxation, l'origine des temps est choisie au moment où la bobine est court-circuitée.

2.1.c) Cryogénie

Tout le dispositif de mesure est plongé dans un cryostat à hélium liquide. Pour sa part, l'échantillon est situé dans un anticryostat, inséré au centre du bobinage de mesure. L'enceinte intérieure de l'anticryostat, reliée au bain d'hélium par un capillaire, est maintenue en sous pression par un pompage primaire. Ainsi, par détente de l'hélium, on peut atteindre une température d'environ 1.5 K. Le chauffage est assuré par deux résistances, situées dans la double paroi sous vide de l'anticryostat, autour de la zone d'extraction. La température maximale est de 300 K.

Ce système permet une bonne stabilité en température. De plus, comme la source froide est fournie par le bain d'hélium liquide (environ 30 litres), que l'on peut remplir indépendamment, l'autonomie à basse température est quasiment illimitée. Ce point est

très important pour des mesures de relaxation, qui peuvent ainsi être effectuées pendant plusieurs jours.

I.2.2) Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Cet appareil commercial (Oxford Instruments) a été utilisé exclusivement pour mesurer des cycles d'hystérésis.

Décrivons rapidement le principe du fonctionnement du VSM: l'échantillon vibre à 55 Hz sur une amplitude d'un millimètre, au centre du bobinage de mesure. La tension alternative induite aux bornes est analysée par un amplificateur à détection synchrone. La sensibilité est de l'ordre de 10^{-5} emu.

Une bobine supraconductrice permet d'appliquer un champ maximum de 80 kOe. A la différence du SQUID, les mesures sont effectuées en rampe de champ. Les vitesses de rampe utilisées sont comprises entre 1 et 100 Oe/sec. Un cycle d'hystérésis peut donc être mesuré en quelques dizaines de minutes. La température de l'échantillon peut varier entre 10 K et 300 K.

Chapitre II

Eléments de théorie

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principaux modèles utilisés pour décrire les propriétés magnétiques de nanoparticules. La première partie est consacrée à une particule isolée, modélisée comme un moment magnétique géant. Dans les deuxième et troisième parties, nous considérons une assemblée de particules, en-deça et au-delà du seuil de percolation. Finalement, nous nous intéressons à quelques propriétés particulières liées aux dimensions nanométriques, comme le rôle des surfaces ou les effets quantiques.

II.1) Nanoparticule isolée dans l'hypothèse du macrospin	22
II.1.1) Le macrospin	22
II.1.2) Température nulle: modèle de Stoner-Wolfarth	23
II.1.3) Température finie: modèle de Néel-Brown	25
II.1.4) Le superparamagnétisme	29
II.2) Assemblée de particules diluées	31
II.2.1) Distributions	31
II.2.2) Interactions	37
II.3) Matériaux nanocristallins: anisotropie aléatoire	43
II.3.1) Genèse du modèle de l'anisotropie aléatoire	43
II.3.2) Résultats du modèle	44
II.4) Quelques spécificités des nanoparticules	48
II.4.1) Variations thermiques de l'aimantation d'une particule	48
II.4.2) Effets de surface	49
II.4.3) Effet tunnel	53
II.5) Conclusion	56

II.1) Nanoparticule isolée dans l'hypothèse du macrospin

II.1.1) Le macrospin

En dessous d'une taille critique, un grain ferromagnétique est monodomaine; en effet, l'énergie nécessaire pour introduire une paroi, proportionnelle à la surface, devient supérieure au gain d'énergie magnétostatique, proportionnel au volume, que l'on réalise. En première approximation, on peut donc considérer le comportement magnétique d'un tel grain de volume V comme celui d'un moment géant (ou macrospin) $\mu = M_s V$ (avec M_s l'aimantation à saturation du matériau considéré).

La taille critique dépend donc de l'aimantation à saturation, de l'intégrale d'échange J et de la constante d'anisotropie K_1 du matériau, ainsi que de la forme du matériau. Comme cette dimension critique est de l'ordre de 100 Å pour le fer, et de 300 Å pour le cobalt [Herpin], les nanoparticules étudiées dans ce travail pourront toujours être supposées monodomaines.

L'anisotropie d'une nanoparticule peut avoir plusieurs origines: un effet de forme (dans le cas de particules non sphériques), l'anisotropie magnétocristalline, les effets de contraintes ou de surface. Une première approche consiste à considérer une valeur globale de la constante d'anisotropie, sans présumer de ses origines. Cette anisotropie est la plupart du temps supposée volumique, avec une symétrie uniaxiale. Toutefois, une symétrie cubique ne modifie pas qualitativement les modèles: il suffit de remplacer $K = K_1$ par $K = K_1/4$ si les axes faciles sont selon les directions $\langle 100 \rangle$ et par $K = K_1/12$ selon les directions $\langle 111 \rangle$ [Cullity].

Pour les mêmes types de matériaux en nanoparticules, les valeurs des constantes d'anisotropie rapportées dans la littérature sont très différentes. Par exemple, pour des particules de cobalt de dimensions analogues (diamètre inférieur à 20 Å), K varie entre $3 \cdot 10^7$ erg/cm³ (particules dans une matrice d'argent, [Slade 94]) et $3 \cdot 10^8$ erg/cm³ (particules dans une matrice de cuivre, [Hickey 96]). Cette dispersion donne un bon exemple des problèmes que pose la comparaison des données de la littérature: l'anisotropie dépend non seulement de la taille des particules, mais également de son environnement. Par ailleurs, selon les modèles utilisés pour analyser les expériences, les valeurs obtenues peuvent être très différentes. Ainsi, il est souvent difficile de comparer les données de la littérature; néanmoins, on constate dans quasiment tous les cas que l'anisotropie des nanoparticules est supérieure à celle du matériau massif correspondant.

Notons que pour des particules composées de matériaux antiferromagnétiques, on peut utiliser la même approximation du macrospin. En effet, pour des petites tailles, les deux sous réseaux ne sont pas parfaitement compensés, et il subsiste un moment effectif non nul [Néel 61].

II.1.2) Température nulle: modèle de Stoner-Wolfarth

En 1948, Stoner et Wolfarth [Stoner 48] ont proposé un mécanisme simple pour décrire les processus d'aimantation de particules monodomaines idéales, basé sur les rotations réversibles ou irréversibles du vecteur aimantation.

La densité d'énergie d'une particule monodomaine d'aimantation M_s et d'anisotropie uniaxiale K (d'origine quelconque) placée dans un champ H s'écrit:

$$E = -M_s \cdot H \cdot \cos(\theta) + K \cdot \sin^2(\theta - \varphi) \quad (1)$$

Les angles θ et φ sont définis sur le schéma présenté Figure II.1. Remarquons que dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, l'aimantation tourne dans le plan défini par le champ et l'axe d'anisotropie.

En utilisant les grandeurs réduites $\tilde{E} = E/K$ et $h = H/H_a$ ($H_a = 2K/M_s$ est le champ d'anisotropie), cette expression s'écrit:

$$\tilde{E} = -2 \cdot h \cdot \cos(\theta) + \sin^2(\theta - \varphi) \quad (2)$$

Selon la valeur du champ appliqué, le profil de l'énergie en fonction de l'angle θ présente un ou deux minima, qui sont alors séparés par une barrière. La figure II.2 montre les courbes obtenues pour trois valeurs particulières du champ h , appliqué le long de la direction d'anisotropie.

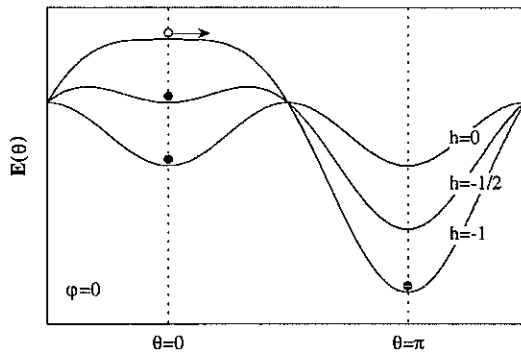


Figure II.2.

Variations de l'énergie en fonction de la direction du moment, pour trois valeurs du champ appliqué le long de l'axe d'anisotropie. Quand le champ décroît, l'aimantation reste piégée dans la direction $\theta=0$, jusqu'à une valeur critique h_0 ($h_0=-1$ dans ce cas).

Quand h est supérieur à une valeur critique $h_0(\varphi)$, la barrière s'annule et il ne reste qu'un seul minimum. $h_0(\varphi)$ s'écrit:

$$h_0(\varphi) = \left(\sin^{2/3} \varphi + \cos^{2/3} \varphi \right)^{-3/2} \quad (3)$$

L'aimantation mesurée est la projection du moment sur la direction du champ, $M = M_S \cdot \cos(\theta_m(H, \varphi))$, où $\theta_m(H, \varphi)$ est la position d'un minimum d'énergie.

Pour déterminer les cycles d'hystérésis, il faut prendre en compte "l'histoire" du système: quand le champ décroît à partir d'un état saturé, l'aimantation reste bloquée par la barrière d'énergie dans le même puits de potentiel, même si cette configuration n'est pas la plus favorable (voir la courbe pour $h = -0.5$ sur la figure II.2). Quelques exemples de cycles d'hystérésis obtenus avec ce modèle sont présentés sur la figure II.3.

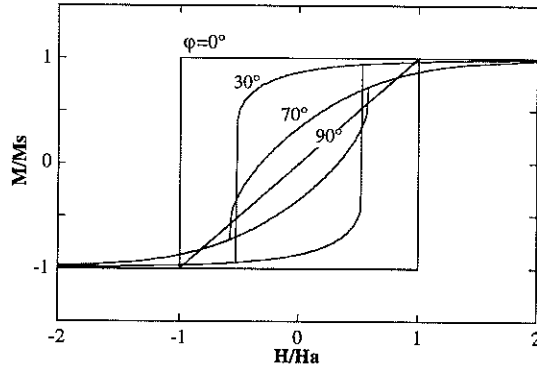


Figure II.3.

Cycles d'hystérésis calculés dans le modèle de Stoner et Wolfarth pour différentes orientations du champ par rapport à l'axe d'anisotropie.

La barrière d'énergie ΔE qui s'oppose au retournement de l'aimantation dépend du champ, et s'annule pour $h = h_0(\varphi)$. Pour $\varphi = 0$, on peut calculer analytiquement sa variation en fonction de champ:

$$\Delta E = K \cdot V \cdot (1 - h)^2 \quad (4)$$

(ΔE est une énergie, proportionnelle au volume V de la particule).

Dans le cas général, un recours au calcul numérique est indispensable, et la variation de ΔE en fonction de h s'ajuste en loi de puissance:

$$\Delta E = K \cdot V \cdot \left(1 - \frac{h}{h_0}\right)^\alpha \quad (5)$$

Pfeiffer propose une expression approchée décrivant les variations de l'exposant α en fonction de φ [Pfeiffer 90a]: $\alpha = 0.86 + 1.15h_0(\varphi)$. Toutefois, lorsque le champ appliqué est proche du champ de retournement, la valeur $\alpha = 1.5$ est une bonne approximation, sauf quand φ est très proche de 0° et 90° auquel cas $\alpha = 2$ (voir par exemple [Wernsdorfer 96]).

Des mesures d'aimantation par Micro-SQUID effectuées récemment sur une seule particule monodomaine montrent que ce modèle très simple décrit bien la réalité, en

particulier au niveau de la dépendance angulaire du champ de retournement [Wernsdorfer 97a].

II.1.3) Température finie: modèle de Néel-Brown

1.3.a) Loi d'Arrhénius

A une température T finie, l'aimantation peut franchir la barrière d'énergie ΔE avant que celle-ci ne s'annule. Le temps caractéristique τ de ce mécanisme est donné par la loi d'Arrhénius:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} \quad (6)$$

τ_0 est un temps d'essai microscopique qui caractérise le mécanisme de retournement. Pour le déterminer, un premier modèle proposé par Néel suppose que l'énergie de vibration du réseau est transmise au système de spins, via le couplage magnétoélastique et les fluctuations du champ démagnétisant [Néel 49]. Brown a par la suite traité ce problème en introduisant la température comme une force aléatoire dans l'équation d'évolution de Landau-Lifschitz-Gilbert [Brown 63]. τ_0 s'exprime alors en fonction de l'énergie de barrière KV et le champ d'anisotropie H_a :

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{\pi \cdot k_B \cdot T}{KV}} \cdot \frac{2}{\gamma \cdot H_a} \quad (7)$$

γ est le rapport gyromagnétique de l'électron. Remarquons que dans ce modèle, comme dans celui de Néel, τ_0 dépend de la température et de l'énergie de barrière. Cependant, comme les variations du temps de relaxation sont dominées par celles de l'argument de l'exponentielle de la loi d'Arrhénius (6), la plupart des auteurs considèrent τ_0 comme une constante pour interpréter les résultats expérimentaux. Les valeurs de τ_0 rapportées dans la littérature sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-14} secondes.

En raison de cette relaxation, les cycles d'hystérésis à température finie ne dépendent plus uniquement du champ appliqué, mais également de l'échelle de temps de la mesure, de la température et du volume de la particule. Pour les calculer, nous allons considérer l'équation d'évolution du système.

1.3.b) Equation d'évolution

A l'équilibre thermodynamique, la probabilité $P(\theta)$ de trouver l'aimantation dans la direction θ par rapport au champ est donnée par la statistique de Boltzmann:

$$P(\theta) \propto \sin(\theta) \cdot e^{-\frac{E(\theta, \varphi)}{k_B \cdot T}} \quad (8)$$

Si la température est basse devant l'énergie de barrière KV , la probabilité $P(\theta)$ est quasiment nulle, sauf quand θ correspond à un des deux minima de l'énergie $E(\theta)$ (voir la courbe $KV/k_B T=50$ sur la figure II.4).

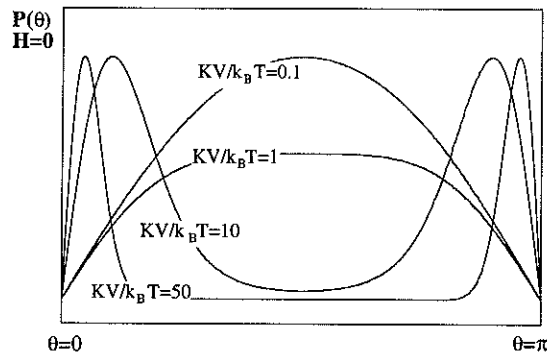


Figure II.4.

Probabilité $P(\theta)$ de trouver l'aimantation selon un angle θ par rapport à l'axe d'anisotropie (cas $\varphi=0$), tracée pour différentes températures. L'amplitude relative des différentes courbes est arbitraire.

Pour calculer la dynamique du système à basses températures, on considère seulement les deux directions d'équilibre. L'équation d'évolution peut alors s'écrire:

$$\frac{dP_1}{dt} = \Gamma_2 \cdot P_2 - \Gamma_1 \cdot P_1 \quad (9)$$

P_1 et P_2 sont les probabilités de présence de l'aimantation dans les états 1 et 2, correspondant aux deux minima de l'énergie (la condition de normalisation impose naturellement $P_1 + P_2 = 1$); Γ_1 et Γ_2 sont les taux de transition entre les deux états.

A champ nul, ces derniers ont la même énergie, et $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 1/2\tau$, où τ est donné par la loi d'Arrhénius avec $\Delta E = KV$.

Par contre, l'application d'un champ entraîne une dissymétrie de la barrière d'énergie, et les deux taux de transition sont différents: la transition vers l'état parallèle au champ est favorisée, alors que le mécanisme inverse est plus difficile. Brown a calculé ces taux de transition quand le champ est parallèle à l'axe d'anisotropie, dans l'approximation des hautes barrières d'énergie (quand $KV \cdot (1 - h^2) \gg k_B T$) [Brown 63]:

$$\Gamma_{1,2} = \tau_0^{-1} \cdot (1 - h^2) \cdot (1 \pm h) \cdot e^{-\frac{K \cdot V}{k_B \cdot T} \cdot (1 \pm h)^2} \quad \text{et} \quad \tau = (\Gamma_1 + \Gamma_2)^{-1} \quad (10)$$

où τ_0 est donné par l'expression (7). Le terme dans l'exponentielle domine les variations, et les termes $(1-h^2) \cdot (1 \pm h)$ sont souvent négligés.

1.3.c) Cycles d'hystérésis dans le cas général

Dans le cas général d'une orientation quelconque de l'axe d'anisotropie, en négligeant l'évolution en champ du préfacteur [Pfeiffer 90b], Γ_1 et Γ_2 sont définis simplement par la loi d'Arrhénius (6). La barrière n'est pas la même pour les deux orientations 1 et 2: $\Delta E_1 = E_{\max} - E_1$, $\Delta E_2 = E_{\max} - E_2$, avec $E_{\max}$ l'énergie du maximum séparant les deux minima. Remarquons que dans le cas général, le profil $E(\theta)$ présente deux maxima d'énergies différentes; toutefois, comme le taux de passage décroît en exponentielle de la barrière, on considère uniquement le moins élevé des deux maxima. $E_{\max}$, E_1 et E_2 peuvent être calculés numériquement selon l'expression (1) pour chaque valeur du champ appliqué. On peut aussi utiliser l'expression approchée de la barrière d'énergie (5).

Les aimantations correspondant aux deux positions des minima de l'énergie sont les deux branches du cycle d'hystérésis à température nulle (respectivement M_1 et M_2). Si l'on se fixe un état initial, par exemple $P_1(t=0)=1$, on peut résoudre l'équation d'évolution et obtenir l'évolution de l'aimantation en fonction du champ et du temps.

$$P_1(t) = \frac{1 + e^{\frac{E_1 - E_2}{k_B \cdot T}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}}{1 + e^{\frac{E_1 - E_2}{k_B \cdot T}}} \quad \text{et} \quad \tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{\Delta E_1}{k_B \cdot T}} \cdot \left(1 + e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B \cdot T}} \right)^{-1} \quad (11)$$

L'aimantation s'écrit:

$$M(t) = M_1 \cdot P_1(t) + M_2 \cdot (1 - P_1(t)) \quad (12)$$

La dépendance temporelle de l'aimantation est par conséquent exponentielle:

$$M(t) - M_{eq} = (M_1 - M_{eq}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (13)$$

M_1 est définie plus haut et M_{eq} est l'aimantation à l'équilibre thermodynamique (t tend vers l'infini).

1.3.d) Champ de retournement

Le champ de retournement H_c dépend également de la température, de l'échelle de temps de la mesure et du volume. C'est le champ nécessaire pour réduire la barrière ΔE de telle façon que le temps de relaxation τ soit de l'ordre du temps de mesure τ_m . L'expression du temps de relaxation est en général simplifiée, en considérant uniquement la relaxation vers la direction du champ. Cette approximation est acceptable car à basse température, ce champ est suffisamment élevé pour que la barrière d'énergie ΔE soit très dissymétrique. Si l'on décrit ΔE selon l'expression approchée (5), le champ de retournement s'écrit:

$$\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) = \frac{K \cdot V}{k_B \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{H_c}{H_0}\right)^\alpha \quad (14)$$

où H_0 est le champ de retournement à température nulle (calculé dans le modèle de Stoner Wolfarth) et α l'exposant caractérisant la variation en champ de la barrière (cf II.1.2).

1.3.e) Température de blocage

On définit la température de blocage T_B telle qu'à un champ donné, le temps de relaxation soit de l'ordre du temps de mesure.

A champ nul, la relaxation entre les deux puits est la même, et T_B s'écrit:

$$\ln\left(\frac{2 \cdot \tau_m}{\tau_0}\right) \cdot k_B \cdot T_B = K \cdot V \quad (15)$$

Remarquons que la température de blocage dépend de l'échelle de temps de mesure. En diversifiant les techniques expérimentales (quasi statique, susceptibilité alternative ou Mössbauer par exemple) on peut tracer l'évolution de T_B en fonction de τ_m et en déduire directement les valeurs de K et de τ_0 .

Sous champ appliqué, la barrière est dissymétrique, et dans le cas général, il n'existe pas d'expression analytique simple de la température de blocage. Wenger et Mydosh ont montré en développant la formule de Brown (10) que pour un champ très faible ($H \ll H_a$) parallèle à l'axe d'anisotropie, T_B s'écrit [Wenger 84]:

$$T_B(H) = T_B(0) \cdot \left(1 - \frac{M_s \cdot V}{k_B \cdot T_B(0) \cdot H_a} H^2\right) \quad (16)$$

A plus fort champ ($H < H_a$), les résultats d'un calcul numérique sont ajustés par la relation:

$$T_B(H) \propto -H^{2/3} \quad (17)$$

Nous présentons sur la figure II.5 les variations de la température de blocage avec le champ appliqué, calculées numériquement avec la formule de Brown (10) (quand le champ est le long de l'axe d'anisotropie). Sont tracées également les courbes obtenues avec l'expression simplifiée (11), pour différentes orientations φ de l'anisotropie. Les énergies de barrières sont calculées numériquement avec l'expression (2).

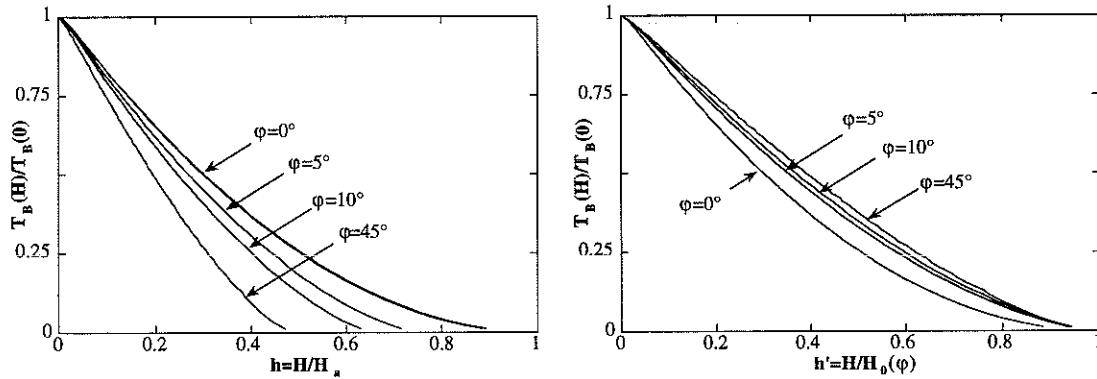


Figure II.5. Variations de la température de blocage avec le champ appliqué, pour différentes orientations de l'axe d'anisotropie. A gauche, les courbes sont tracées en fonction de $h=H/H_a$, alors qu'à droite, le champ est normalisé au champ critique $H_0(\varphi)$ (cf expression (3)). Pour $\varphi=0^\circ$, les courbes calculées selon (10) et (11) se superposent.

II.1.4) Le superparamagnétisme

Pour des températures supérieures au blocage, l'aimantation fluctue entre les deux positions d'équilibre pendant le temps de mesure, et on n'observe plus d'hystérésis ni de relaxation. L'aimantation mesurée est la différence entre les taux d'occupation à l'équilibre des deux orientations, donnés par la statistique de Boltzmann.

A la limite des hautes températures ($k_B T \gg KV$), on vérifie facilement que l'anisotropie ne joue plus aucun rôle, et la probabilité de trouver l'aimantation selon la direction θ par rapport au champ s'écrit simplement:

$$P(\theta) \propto \sin(\theta) \cdot e^{-\frac{M_s \cdot V \cdot H \cdot \cos(\theta)}{k_B \cdot T}} \quad (18)$$

L'aimantation est la moyenne statistique de $\cos(\theta)$:

$$M(H,T) = M_S \cdot \left[\coth\left(\frac{M_S \cdot V \cdot H}{k_B \cdot T}\right) - \frac{k_B \cdot T}{M_S \cdot V \cdot H} \right] = M_S \cdot L\left(\frac{M_S \cdot V \cdot H}{k_B \cdot T}\right) \quad (19)$$

A l'instar du paramagnétisme atomique, l'aimantation est décrite par une fonction de Langevin. Le moment atomique est remplacé par le macrospin $\mu = M_S V$, d'où la dénomination de superparamagnétisme.

On retrouve les caractéristiques habituelles du paramagnétisme: toutes les courbes d'aimantation s'ajustent sur une courbe maîtresse fonction de H/T , et la susceptibilité χ à bas champs ($H/T \ll 1$) suit une loi de Curie.

La transition entre l'état bloqué ($T < T_B$), pour lequel l'anisotropie joue un rôle essentiel, et l'état superparamagnétique, où elle n'intervient plus est naturellement progressive. Dans un régime intermédiaire, on ne peut plus se contenter de l'approximation à deux états (les deux minima de l'énergie) effectuée précédemment, mais on doit encore prendre en compte l'anisotropie dans l'expression de l'énergie. Le calcul de l'aimantation n'est plus soluble analytiquement, mais le calcul numérique permet d'obtenir les courbes $M(H,T)$ ([Müller 73] et [Hanson 93]). Le point essentiel est la disparition de la loi d'échelle en H/T .

II.2) Assemblée de particules diluées

Les systèmes réels ne sont en général pas constituées de nanoparticules identiques: il existe des distributions de taille, d'anisotropie et d'orientation. De plus, les particules interagissent entre elles via les interactions dipolaires. Dans un premier temps, intéressons-nous uniquement à l'effet des distributions.

II.2.1) Distributions

2.1.a) Orientation aléatoire des axes d'anisotropie

Dans le cas général, les axes d'anisotropie de chaque particule sont orientés aléatoirement dans l'espace. En supposant une distribution uniforme, le cycle moyen résultant a été calculé par Stoner et Wolfarth dans le cadre de leur modèle, à partir des cycles correspondants à chaque orientation (cf Figure II.6). Le champ coercitif est alors $H_C=0.46H_a$ et l'aimantation rémanente $M_r=M_S/2$. L'approche à la saturation (dans la zone de champ où seules subsistent les rotations réversibles des moments) s'ajuste selon la loi classique calculée par Néel dans le cas de polycristaux:

$$M = M_S \cdot \left(1 - c \cdot \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \right) \quad (20)$$

Le préfacteur c dépend de la symétrie de l'anisotropie: $c=1/15$ dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, $c=2/105$ pour une anisotropie cubique. L'insert de la figure II.6 montre que cette loi et la courbe calculée numériquement sont en bon accord pour $H > 2H_a$.

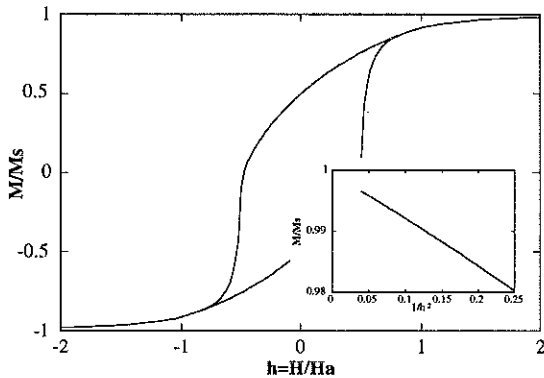


Figure II.6.

Cycle à $T=0$ calculé selon le modèle de Stoner et Wolfarth pour une orientation aléatoire des axes d'anisotropie.

En insert est représentée l'approche à la saturation, tracée en fonction de $1/h^2$ (cf équation 20).

L'évolution en température s'obtient aussi aisément par calcul numérique à partir des équations (11) et (12) du paragraphe II.2.3 (cf Figure II.7).

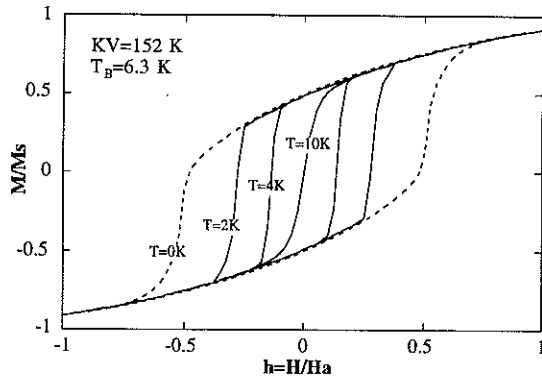


Figure II.7.

Evolution en température des cycles d'hystérésis d'une assemblée de particules de directions d'anisotropie aléatoire. Les courbes sont calculées selon le modèle présenté au paragraphe II.1.3., avec les paramètres indiqués.

Les champs de retournement H_0 sont distribués, puisqu'ils dépendent de l'orientation relative du champ et de l'axe d'anisotropie selon l'expression (3). Cette distribution est proportionnelle à la susceptibilité irréversible $\chi_{irr} = \partial M_{irr} / \partial H$, où M_{irr} est l'aimantation rémanente, mesurée par exemple sur la courbe de première aimantation. En effet, quand on applique un champ H , l'aimantation des particules telles que H_0 soit inférieur à H s'oriente dans la direction du champ. Quand ce dernier est ramené à zéro, toutes ces particules contribuent à l'aimantation rémanente M_{irr} . D'après l'expression (3), on peut calculer la courbe $M_{irr}(H)$ [Pfeiffer 90a]:

$$\begin{aligned} M_{irr}(h) &= 0 & h \leq 1/2 \\ M_{irr}(h) &= M_S / 2 \cdot \sqrt{1 - 4/27 \cdot h^{-4} \cdot (1 - h^2)^3} & 1/2 \leq h \leq 1 \\ M_{irr}(h) &= M_S / 2 & h > 1 \end{aligned} \quad (21)$$

Les courbes $M_{irr}(H)$ et $\chi_{irr}(H)$ calculées à $T=0$ selon cette expression sont présentées sur la figure II.8.

On remarque que la distribution est très étroite, et centrée sur $H=H_a/2$. En première approximation, on peut la négliger, et exprimer la barrière d'énergie selon l'expression (5), avec un champ de retournement moyen $H_0=H_a/2$:

$$\Delta E = K \cdot V \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot H}{H_a}\right)^{3/2} \quad (22)$$

Notons que l'exposant α de l'expression (5) est choisi égal à $3/2$, pour les raisons discutées dans le paragraphe II.1.2.

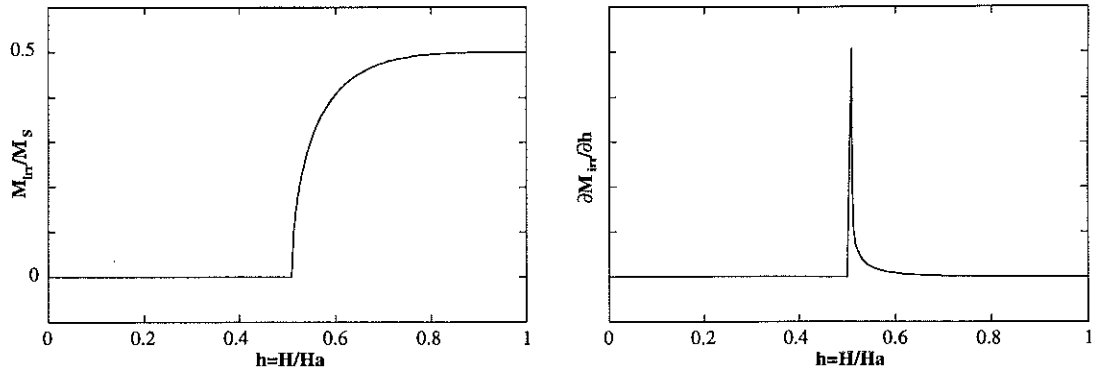


Figure II.8. Aimantation rémanente mesurée sur la courbe de première aimantation (à gauche) et distribution de champs de retournement (à droite) calculés selon (21) à $T=0$.

Le champ de retournement moyen s'exprime alors selon l'expression (14):

$$H_c = \frac{H_a}{2} \cdot \left(1 - \left(\ln \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \cdot \frac{k_B \cdot T}{K \cdot V} \right)^{2/3} \right) = \frac{H_a}{2} \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{2/3} \right) \quad (23)$$

où T_B est la température de blocage en champ nul (indépendante de l'orientation). Cette expression est souvent utilisée pour décrire les variations du champ coercitif (soit le champ tel que l'aimantation s'annule), qui est différent du champ de retournement en raison de la contribution des rotations réversibles de l'aimantation; selon (23), à la limite des températures nulles, H_c tend vers $H_a/2$, alors que la valeur mesurée sur le cycle est $H_c=0.46 \cdot H_a$. En pratique, cette différence est souvent négligeable. Ainsi, la figure II.9 montre que l'expression (23) ajuste très bien les variations thermiques du champ coercitif des courbes calculées (présentées Figure II.7), sauf vers la température de blocage, quand on ne peut plus négliger la distribution de champ de retournement. Toutefois, la figure II.9 confirme que l'extrapolation de cette expression à $H_c=0$ donne une très bonne estimation de la température de blocage à champ nul.

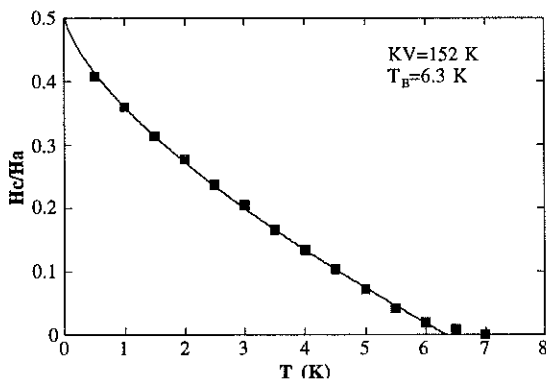


Figure II.9.

Variations thermiques du champ coercitif obtenu à partir des cycles simulés présentés Figure II.8. La ligne continue est obtenue avec l'expression (23), en négligeant la distribution de champs de retournement et les rotations réversibles.

2.1.b) Distributions de volume

Dans la plupart des systèmes réels, il existe également une distribution des barrières d'énergie due à des distributions de taille des particules, ou éventuellement de la constante d'anisotropie.

En supposant une distribution de volumes $f(V)$, les courbes d'aimantation dans le régime superparamagnétique sont obtenues en calculant la moyenne pondérée:

$$M(H, T) = d \cdot M_S \cdot \int_0^\infty V \cdot L\left(\frac{M_S \cdot V \cdot H}{k_B \cdot T}\right) \cdot f(V) \cdot dV \quad (24)$$

d est la fraction volumique de particules magnétiques (soit le nombre de particules ramené au volume de l'échantillon). Remarquons que la loi d'échelle en H/T est conservée en présence d'une distribution de volumes. De même, la susceptibilité à bas champ est toujours décrite par une loi de Curie. Toutefois, si la distribution est large, le blocage progressif des particules peut induire une variation similaire à une loi de Curie-Weiss $C/(T-\theta_p)$, où θ_p est négative et liée à la largeur de la distribution [El-Hilo 92c].

Dans une large gamme de températures, des particules superparamagnétiques et bloquées vont coexister. Si le comportement de la fraction superparamagnétique peut être décrit par une fonction de Langevin, celui des particules bloquées est plus complexe: il faut prendre en compte l'histoire thermomagnétique du système et la relaxation.

2.1.b.1) Distribution des volumes de blocage

La première approche consiste à négliger la relaxation, et à supposer que seuls les volumes des particules sont distribués. L'intégrale (24) peut alors être séparée en deux contributions: celle des particules bloquées M_B , et celle des particules superparamagnétiques M_{sp} . On définit le volume critique $V_B(H, T)$ comme le volume des particules dont la température de blocage est T au champ H . Avec ces définitions, l'aimantation s'écrit:

$$\frac{M(H, T)}{d} = \int_0^{V_B(H, T)} M_{sp}(H, T, v) \cdot v \cdot f(v) \cdot dv + \int_{V_B(H, T)}^\infty M_B(H, T, v) \cdot v \cdot f(v) \cdot dv \quad (25)$$

L'aimantation M_{sp} des particules superparamagnétiques s'écrit simplement selon (19). Par contre, l'aimantation des particules bloquées M_B dépend du protocole de mesure.

Dans le cas le plus simple de l'aimantation rémanente, où l'on effectue la mesure à champ nul après saturation de l'échantillon, à une température T donnée, M_{sp} est nulle. D'après le modèle de Stoner et Wolfarth, $M_B(0,T,V)=M_S/2$. Dans l'expression (25), la température intervient uniquement dans la borne de l'intégrale $V_B(T)=\ln(t/\tau_0) \cdot k_B \cdot T/K$, et on a simplement:

$$\frac{\partial M_r}{\partial T} = \frac{\partial M_r}{\partial V_B} \cdot \frac{\partial V_B}{\partial T} = -k_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \frac{M_S}{2 \cdot K} V_B(T) \cdot f[V_B(T)] \quad (26)$$

Ainsi, on a accès très directement à la distribution des volumes à partir des mesures. Remarquons toutefois que nous avons considéré le seul cas d'une anisotropie volumique ($\Delta E=KV$). Dans le cas d'une pure anisotropie de surface ($\Delta E=K_s \cdot S$), il faut considérer une surface critique $S_B(H,T)$ au dessus de laquelle les particules sont bloquées. Ainsi, dans l'expression (25), le volume critique qui apparaît dans les bornes des intégrales n'est plus proportionnel à T/K , mais à $(T/K)^{3/2}$.

La modélisation des mesures effectuées sous champ est plus complexe. En premier lieu, il n'y a pas de définition analytique du volume critique $V_B(H,T)$ (cf § 1.3.e). De plus, la distribution des champs de retournement liée à la désorientation tracée sur la figure II.8 s'élargit en présence d'une distribution de volume, à température non nulle. En effet, si à $T=0$, dans le modèle de Stoner et Wolfarth, le champ de retournement est indépendant du volume, ses variations thermiques sont d'autant plus rapides que le volume est petit (cf (23)). La figure II.10 en donne une illustration.

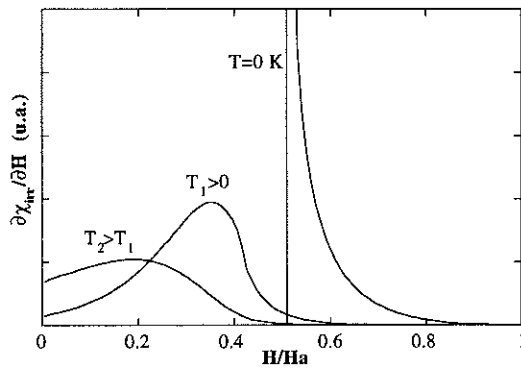


Figure II.10.

Distribution de champs de retournement $\chi_{irr}(H)$ (cf § 2.1.a) calculées à différentes températures dans le cas d'une distribution de volumes lognormale. La décroissance du champ de retournement avec la température est donnée par (23).

2.1.b.2) Relaxation et distribution des barrières d'énergie

Le formalisme des distributions de barrières d'énergie est plus général, et il permet de décrire les mécanismes de relaxation. En premier lieu, notons que dans les systèmes réels, la décroissance temporelle de l'aimantation n'est pas exponentielle

(comme prévu par le modèle simple présenté auparavant), mais le plus souvent logarithmique:

$$M(t) = M_0 - S \cdot \ln(t) \quad (27)$$

S est la "viscosité magnétique" ou "vitesse de relaxation logarithmique".

Dans une assemblée de particules indépendantes, chacune possède une barrière ΔE et relaxe en $\exp(-t/\tau(\Delta E))$ (cf équation (13)). Ces barrières sont a priori différentes, avec une distribution $\rho(\Delta E)$. La dépendance temporelle de l'aimantation totale peut alors s'écrire, pour $H=0$:

$$M(t) \propto \int_0^\infty e^{\frac{-t}{\tau(\Delta E)}} \cdot \Delta E \cdot \rho(\Delta E) \cdot d\Delta E \quad (28)$$

Pour simplifier, nous considérons seulement la partie dépendante du temps. De plus, pour rester cohérent avec les notations des paragraphes précédents, $\rho(\Delta E)$ à la dimension de $1/\Delta E$. Par conséquent, l'intégrand contient un terme ΔE , qui représente le "poids" respectif des différentes particules (ΔE est proportionnel au volume). Certains auteurs considèrent pour leur part $\rho(\Delta E)$ sans dimension, d'où des expressions différentes de (28).

$\tau(\Delta E)$ est donné par la loi d'Arrhénius, et décroît en exponentielle de la barrière ΔE . L'approximation usuelle consiste à remplacer $\exp(-t/\tau(\Delta E))$ par une fonction coupure de telle façon que:

$$M(t) \propto \int_{\Delta E_c}^\infty \Delta E \cdot \rho(\Delta E) \cdot d\Delta E \quad \text{avec} \quad \Delta E_c = k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (29)$$

On suppose donc que les particules dont la barrière est plus petite que ΔE_c atteignent l'équilibre avant la mesure.

Cette expression montre que toutes les mesures de relaxation effectuées dans le même protocole à différentes températures s'ajustent sur une courbe maîtresse fonction de la variable ΔE_c . Cela permet une détermination du paramètre τ_0 , et on peut ainsi accéder directement à la distribution $\Delta E \cdot \rho(\Delta E)$. Cette loi d'échelle s'applique très bien à la relaxation de l'aimantation thermorémanente (voir par exemple [Labarta 93, Iglesias 95] et chapitre IV).

La viscosité magnétique S s'écrit directement:

$$S = \frac{\partial M}{\partial \ln(t)} = \frac{\partial M}{\partial \Delta E_c} \frac{\partial \Delta E_c}{\partial \ln(t)} = k_B \cdot T \cdot \Delta E_c \cdot \rho(\Delta E_c) \quad (30)$$

A basses températures, si l'on suppose $\Delta E \rho(\Delta E)$ constante, S est proportionnelle à T . Par ailleurs, pour une distribution de barrières en $1/E^\alpha$, si $\alpha=2$, la relaxation est indépendante de la température. Ce plateau peut être interprété à tort comme la signature d'un effet tunnel de l'aimantation [Barbara 92].

En présence d'une distribution des champs de retournement $g(H_0)$, liée par exemple à la désorientation des particules, l'expression (28) doit s'écrire sous la forme [El Hilo 90]:

$$M(t, H) \propto \int_H \int_0^\infty e^{\frac{-t}{\tau(\Delta E)}} \cdot \Delta E \cdot \rho(\Delta E) \cdot g(H_0) \cdot d\Delta E \cdot dH_0 \quad (31)$$

Les conséquences de cette distribution de champs de retournement sur les mesures de relaxation [Barbara 93] ont été étudiées en détail par Sampaio au cours de sa thèse [Sampaio 94].

II.2.2) Interactions

Dans le cas d'assemblées de particules diluées, en dessous du seuil de percolation, les interactions sont de nature essentiellement dipolaire. Comme ces interactions sont à longue portée, il est difficile de les modéliser analytiquement de façon exacte. Leur étude fait l'objet d'efforts importants, tant du point de vue théorique qu'expérimental.

2.2.a) Signatures expérimentales

La plupart des études expérimentales montrent que la température de blocage T_B augmente sous l'effet des interactions. Toutefois, une référence [Mørup 94] présente un résultat contraire: la température de blocage de particules de maghémite en solution (mesurée par spectroscopie Mössbauer) semble augmenter quand la concentration diminue.

Par ailleurs, dans la plupart de ces études, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss dans le régime superparamagnétique:

$$\chi(H, T) \approx \frac{d.M_S^2.V^2}{3.k_B.(T - \theta_p)} \quad (32)$$

Le signe de θ_p est lié à la nature des interactions (ferro ou antiferromagnétiques), et sa valeur absolue reflète leur importance.

Le temps de relaxation à champ nul peut en général s'exprimer sous la forme d'une loi de Vogel-Fulcher:

$$\tau \approx \tau_0 . e^{\frac{\Delta E_0}{k_B.(T - T_0)}} \quad (33)$$

où ΔE_0 est la barrière d'énergie en l'absence d'interaction. T_0 reflète la nature et l'importance des interactions. Cette expression, valide pour $T \gg T_0$, a d'abord été proposée pour expliquer les phénomènes de relaxation dans les verres de spins ([Tholence 80] et [Shtrikman 81]), avant d'être utilisée pour décrire les systèmes de particules magnétiques.

Pour relier T_0 et θ_p à des paramètres connus du système, tels que le volume des particules, l'aimantation à saturation ou la concentration, plusieurs modèles sont proposés dans la littérature.

2.2.b) Faibles interactions

Les modèles permettant d'estimer les grandeurs T_0 et θ_p sont très différents. Dans le premier cas, l'effet des interactions peut être introduit comme une perturbation qui s'ajoute à la barrière d'énergie propre de chaque particule ΔE_0 : $\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E_i$. Par contre, θ_p est mesurée dans le régime superparamagnétique, dans lequel l'équilibre thermodynamique est atteint, et où la notion de barrière n'a plus de sens. Dans ce cas, il convient de calculer la susceptibilité selon les règles de la physique statistique.

2.2.b.1) Susceptibilité dans le régime superparamagnétique

La première approche passe par l'approximation du champ moyen local H_l . On écrit alors que la susceptibilité suit une loi de Curie par rapport à H_l :

$$M \propto \frac{M_S.V}{3.k_B.T.H_l} \quad (34)$$

Pour déterminer la susceptibilité par rapport au champ appliqué, il faut expliciter H_l . On peut utiliser l'approximation du champ de Lorentz ou du champ de réaction d'Onsager (voir par exemple [Herpin]). Dans le cas le plus simple de l'approximation de Lorentz, le champ local s'écrit: $H_l = H - N.M + (4\pi/3).M$, avec N le coefficient de champ démagnétisant "macroscopique" de l'échantillon et M son aimantation moyenne par unité de volume (ce champ est supposé homogène dans l'échantillon). On vérifie alors que la susceptibilité par rapport au champ appliqué suit une loi de Curie-Weiss:

$$\theta_p = d \frac{M_s^2 \cdot V}{3 \cdot k_B} (4 \cdot \pi / 3 - N) \quad (35)$$

avec V le volume des particules et d la concentration. L'approximation d'Onsager conduit à une expression semblable. Ces modèles introduisent une relation entre θ_p et la forme macroscopique de l'échantillon. Dans le cas d'une couche mince ($N=0$ dans le plan et 4π en perpendiculaire), θ_p doit changer de signe. Ce résultat a été observé expérimentalement [Dormann 95].

L'approximation du champ moyen local repose sur l'hypothèse d'un milieu continu, qui ne peut être appliquée pour décrire la contribution de l'environnement proche (i.e. à l'intérieur de la sphère de Lorentz). Brown a calculé cette contribution en considérant uniquement les interactions entre paires de particules voisines [Brown 67]. Ainsi, une assemblée de n particules (de même moment magnétique μ) est représentée par $n/2$ paires. De plus, la distance R entre deux particules d'une paire est constante (supérieure à leur diamètre), et les particules sont supposées ponctuelles. Si on choisit une paire, orientée de façon quelconque par rapport au champ, on peut calculer son énergie libre, pour une configuration donnée de l'aimantation des deux particules. La fonction de partition de cette paire est alors obtenue en calculant la moyenne statistique sur toutes les configurations de l'aimantation. La susceptibilité totale est obtenue en sommant les contributions des $n/2$ paires, c'est à dire en calculant la moyenne sur toutes les orientations relatives de l'axe des paires et du champ.

A la limite des hautes températures ou des faibles interactions, quand $\mu^2/R^3 \ll k_B T$, le développement de la susceptibilité en puissance de $1/T$ s'écrit $A/T + B/T^3$. Dans ces approximations, l'effet de l'environnement proche intervient donc en $1/T^3$; l'approximation du champ moyen local est donc correcte jusqu'à l'ordre $1/T^2$. A basses températures ($\mu^2/R^3 \gg k_B T$), la susceptibilité s'écrit:

$$\chi = \frac{2 \cdot n \cdot \mu^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{k_B \cdot T \cdot R^3}{\mu^2} \right) \quad (36)$$

Ainsi, quand T tend vers 0, le système est équivalent à une assemblée de $N/2$ entités de moment (2μ) . Ce modèle, bien que très simplifié, donne une image physique du problème. Il montre que les fluctuations thermiques ont pour effet de réduire l'importance des interactions. L'approximation du couplage par paires limite évidemment sa validité à des systèmes très dilués. Quand la concentration augmente, la formation d'agrégats impliquant plusieurs particules devient plus probable.

Des calculs basés sur les mêmes approximations ont été effectués par plusieurs auteurs (par exemple [Chantrell 83, El-Hilo 92a]). El Hilo et al. ont également étudié ce modèle en présence d'une distribution de volume.

2.2.b.2) Contribution des interactions à la barrière d'énergie

Shtrikman et Wolfarth [Shtrikman 81] ont proposé une approche simple: deux particules, identiques et avec des axes d'anisotropie parallèles, interagissent via un champ H_i , considéré comme un champ statique. Sans champ appliqué, et au premier ordre en H_i , la barrière s'écrit $\Delta E = K \cdot V + H_i \cdot M_S \cdot V$ (l'interaction est supposée de type ferromagnétique). Pour prendre en compte les fluctuations thermiques, H_i est en fait remplacé par sa moyenne statistique et dans la limite des faibles interactions, il devient:

$$\langle H_i \rangle = H_i \cdot \tanh \frac{H_i \cdot M_S \cdot V}{k_B \cdot T} \approx \frac{H_i^2 \cdot M_S \cdot V}{k_B \cdot T} \quad (37)$$

Le temps de relaxation à champ nul peut alors s'exprimer selon la loi de Vogel-Fulcher et T_0 s'écrit:

$$k_B \cdot T_0 = \frac{(H_i \cdot M_S \cdot V)^2}{K \cdot V} \quad (38)$$

Ce calcul est valable à champ nul et pour $KV \gg k_B T_0$, soit dans la limite des faibles interactions.

Si on considère maintenant n premiers voisins, à une distance R , le champ d'interaction entre deux voisins s'écrit $H_i \approx M_S \cdot V / R^3 \approx M_S \cdot d$ (d est la concentration volumique). La barrière totale est la somme des contributions des n voisins et finalement:

$$k_B \cdot T_0 \approx \frac{(M_S^2 \cdot V)^2}{K \cdot V} \cdot n \cdot d^2 \quad (39)$$

Notons que Dormann et al. [Dormann 88] ont développé un calcul plus complet, basé sur le même principe.

2.2.c) Plus fortes interactions: percolation magnétique

Quand les interactions augmentent, on ne peut plus considérer une simple perturbation à la barrière propre à chaque particule. Shtrikmann et Wolfarth [Shtrikmann 81] proposent de réécrire la loi d'Arrhénius avec deux modifications:

i) Le volume V des particules est remplacé par un "volume de corrélation", supérieur au volume d'une particule et dépendant de la température, qui s'écrit:

$$V_{\text{eff}} \approx \frac{V \cdot T_0}{d \cdot (T - T_0)} \quad (40)$$

ii) La constante d'anisotropie K est moyennée sur ce volume. Dans le cas d'orientations aléatoires des axes d'anisotropie des particules, elle devient:

$$K_{\text{eff}} = \frac{d \cdot K}{N_{\text{particules}}^{1/2}} = d \cdot K \cdot \left(\frac{V}{d \cdot V_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \quad (41)$$

Cette renormalisation du volume élémentaire impliqué dans les mécanismes de relaxation va servir de base à la plupart des modèles appliqués aux échantillons concentrés, au dessus du seuil de percolation.

2.2.d) Simulations numériques

Pour conclure cette discussion sur le rôle des interactions dans les systèmes dilués, rappelons quelques résultats obtenus par simulation numérique [Ferre 95a]. Le système modèle est une assemblée de moments ponctuels, disposés au hasard (compte tenu d'un volume d'exclusion) et interagissant entre eux par un couplage dipolaire. Le calcul, effectué à température nulle, sans anisotropie, met en évidence un maximum du champ coercitif pour une concentration volumique comprise entre 15% et 30%.

Pour de faibles concentrations, il apparaît un ordre dipolaire local à courte portée, impliquant essentiellement des paires de dipôles. Cette organisation par paires résulte des fluctuations importantes de la distance entre proches voisins; en fait, on peut considérer que chaque particule possède un seul premier voisin. Pour cette raison, les interactions entre paires sont peu importantes. Ces simulations confirment donc l'hypothèse utilisée dans les modèles présentés plus haut.

Quand la concentration augmente, le nombre de proches voisins tend vers deux, ce qui favorise la formation de lignes de dipôles. Enfin, pour des concentrations volumiques supérieures à environ 15%, le nombre moyen de voisins dépasse trois; l'apparition de structures en triangles entraîne une frustration de l'interaction dipolaire, et une brisure de l'ordre dipolaire local. Cela s'accompagne d'une chute du champ coercitif. Les mêmes calculs effectués en prenant en compte une anisotropie aléatoire mettent en évidence un seuil critique, dépendant de la concentration: au delà de cette valeur critique, le comportement s'ajuste bien avec le modèle de Stoner et Wolfarth car les interactions dipolaires deviennent négligeables devant l'anisotropie.

II.3) Matériaux nanocristallins: anisotropie aléatoire

Au delà du seuil de percolation, un contact physique existe entre les grains et il faut envisager l'existence d'interactions d'échanges qui s'ajoutent aux interactions dipolaires. Contrairement aux matériaux polycristallins, qui sont constitués de grains assez gros, le rapport entre la surface et le volume est élevé dans le cas de nanoparticules. On s'attend donc à ce que les interactions d'échange soient importantes et induisent des corrélations entre particules; la méthode consistant à calculer les propriétés macroscopiques à partir de moyennes sur le comportement d'un grain, en introduisant éventuellement le rôle des voisins comme une perturbation à la barrière d'énergie, n'est plus pertinente. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, dans le cas d'interactions dipolaires, ces corrélations induisent une renormalisation du volume d'activation, qui n'est plus celui d'une seule particule, mais d'un agrégat dont les dimensions dépendent à la fois de l'anisotropie et des interactions.

Considérons maintenant le cas d'un empilement aléatoire compact de nanoparticules, que l'on peut analyser selon les modèles de "l'anisotropie aléatoire", développés à l'origine pour l'étude des alliages amorphes.

II.3.1) Genèse du modèle de l'anisotropie aléatoire

En 1973, Harris, Plischke et Zuckermann [Harris 73] ont suggéré que dans les alliages amorphes à base de terres rares, le désordre structural pouvait induire une anisotropie locale aléatoire et affecter les propriétés du matériau. Dans leur formulation, le terme d'anisotropie de l'hamiltonien au site i s'écrit sous la forme $D_i \cdot (\vec{S} \cdot \vec{n})^2$, où $\vec{n}$ est un vecteur unitaire dont la direction varie aléatoirement de site à site. Le principal résultat de leurs travaux, à partir d'un calcul de champ moyen, est la prédiction d'une diminution de la température de Curie et de l'aimantation à saturation.

En 1975, Imry et Ma [Imry 75] ont démontré que l'influence d'un champ aléatoire (et donc d'une anisotropie aléatoire) agissant sur un ensemble de spins ferromagnétiques est beaucoup plus fondamentale car il détruit l'ordre à longue distance. Qualitativement, l'analogie avec un mouvement Brownien permet de représenter le mécanisme: le long d'un trajet dans le matériau, l'aimantation subit des forces aléatoires locales, qui induisent une déviation progressive de la direction moyenne. Cet effet s'amplifie et, à longue distance, la mémoire de l'orientation initiale est perdue. Les corrélations de l'aimantation

décroissent en exponentielle de la distance. On définit ainsi les "domaines d'Imry et Ma" comme l'ensemble des spins encore corrélés par l'échange.

Notons que dans ce modèle, les paramètres d'anisotropie et d'échange sont constants: la seule source de désordre provient des directions d'anisotropie.

II.3.2 Résultats du modèle

3.2.a) Premiers résultats

En 1977, Callen, Liu et Cullen [Callen 77] ont calculé les cycles d'hystérésis de systèmes à anisotropie aléatoire selon une méthode de champ moyen. Le minimum de l'énergie est calculé pour chaque site. L'aimantation totale est ensuite obtenue en moyennant sur toutes les directions d'anisotropie. Dans la limite d'une forte anisotropie aléatoire, les nanocristallites s'orientent indépendamment. Ainsi, l'aimantation rémanente tend vers $M_r/M_s=0.5$, et la loi d'approche à la saturation est en $1/H^2$.

Si l'anisotropie est faible devant les interactions, cette minimisation locale n'est plus correcte. Alben, Becker et Chi [Alben 78] ont suggéré un calcul basé sur les corrélations spatiales de l'aimantation. Ils supposent que l'aimantation tourne graduellement sur de longues distances; ainsi, la longueur de corrélation magnétique, R_f , est supérieure à celle des axes d'anisotropie, R_a (R_a est le diamètre moyen des grains dans le cas d'un matériau nanocristallin).

L'anisotropie moyenne sur le volume $(R_f)^3$ résulte des fluctuations de l'anisotropie locale et s'écrit $\langle K \rangle = K \cdot (R_f/R_a)^{-3/2}$ (cf § 2.2.c). Par ailleurs, R_f est aussi la longueur d'échange, c'est à dire la distance sur laquelle l'aimantation tourne de 180° . Elle dépend de $\langle K \rangle$ via l'expression classique $R_f = (A/\langle K \rangle)^{1/2}$. A partir de ces deux équations, on obtient:

$$\langle K \rangle \approx \frac{K^4}{A^3} \cdot R_a^6 \quad \text{et} \quad R_f \approx \frac{A^2}{K^2 \cdot R_a^3} \quad (42)$$

Notons que dans les matériaux nanocristallins, la coercivité est dominée par des mécanismes de déplacement de parois (à la différences des systèmes de particules diluées pour lesquels le comportement collectif résulte de la moyenne des retournements individuels des particules). Toutefois, la largeur de paroi est toujours plus grande que les dimensions moyennes de particules nanométriques, et le retournement se produit selon un processus de nucléation. Ainsi, les variations thermiques du champ coercitif peuvent être modélisées de la même façon que précédemment, par un mécanisme d'activation agissant sur le volume élémentaire $(R_f)^3$.

Les relations (42) montrent l'intérêt d'utiliser des nanocristallins comme matériaux doux; en effet, le champ coercitif (proportionnel à $\langle K \rangle$) doit varier comme le carré du volume des cristallites, et donc décroître drastiquement quand on réduit leur dimension. Au contraire, la susceptibilité initiale est proportionnelle à $1/\langle K \rangle$ et augmente pour les petites tailles. Un bon accord a été obtenu expérimentalement pour le matériau nanocristallin FeCuNbSiB [Herzer 90]; lorsque les tailles de grains varient de 100 à 10nm, le champ coercitif est réduit de 4 ordres de grandeur, et la perméabilité augmentée dans les mêmes proportions.

3.2.b) Développements de Chudnovsky

En 1982, Chudnovsky et Serota [Chudnovsky 82] ont montré que la structure magnétique dépend de l'importance relative de l'anisotropie aléatoire et de l'échange. Le paramètre clé s'écrit:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{15}} \cdot \frac{K \cdot R_a^2}{A} \quad (43)$$

Dans le cas d'une forte anisotropie aléatoire ($\lambda > 1$), les particules s'orientent quasiment indépendamment, et le traitement de minimisation locale de Callen et al. peut être appliqué.

Dans l'autre limite ($\lambda < 1$), trois types de comportements différents sont obtenus selon la valeur du champ appliqué (voir par exemple [Chudnovsky 88]):

1) A champ faible, lorsque l'aimantation est nulle, on a l'état "verre de spins corrélé" (Correlated Spin Glass), pour lequel la longueur de corrélation magnétique R_f s'écrit:

$$R_f = \frac{60 \cdot \pi}{\int C(x) \cdot d^3x} \cdot \left(\frac{A}{K} \right)^2 = \frac{R_a}{\lambda^2} \quad C(x) = e^{-x/R_a} \quad (44)$$

$C(x)$ caractérise les corrélations des directions d'anisotropie, et doit vérifier les relations suivantes: $C(0)=1$ et $C(\infty)=0$. Elle est en général choisie exponentielle, mais le choix d'une autre expression ne modifie pas qualitativement les résultats.

Dans cet état CSG, les corrélations de l'aimantation sont isotropes et R_f est supérieure à R_a en raison de l'échange. Quand λ tend vers 1, R_f tend vers R_a et on retrouve la situation de particules quasiment indépendantes.

2) Quand on applique un champ, l'énergie nécessaire pour aligner les moments sur la longueur R_f est $A/(R_f)^2$, équivalente à l'énergie Zeeman apportée par un champ H_S tel que:

$$H_S = \frac{A}{M_S \cdot R_f^2} \quad (45)$$

Ainsi, sous un champ de l'ordre de H_S , l'aimantation est presque complètement alignée sur la direction du champ, mais il subsiste des déviations locales à la direction moyenne en raison de l'anisotropie aléatoire. Dans cet état, dit "ferromagnétique à axes erratiques" ("Ferromagnet with Wandering Axes" ou FWA), le désordre est caractérisé par la fonction de corrélation des composantes transverses de l'aimantation, qui décroît en exponentielle avec une longueur caractéristique dépendant du champ:

$$R_H \approx R_a \cdot \sqrt{\frac{H_{co}}{2 \cdot H}} \quad \text{où } H_{co} \text{ s'écrit} \quad H_{co} = \frac{2 \cdot A}{M_S \cdot R_a^2} \quad (46)$$

Pour H variant de H_S à H_{co} , R_H décroît de R_f à R_a , et la loi d'approche à la saturation prend la forme:

$$\frac{M_S - M}{M_S} = \frac{R_H}{2 \cdot R_f} \propto \frac{1}{\sqrt{H}} \quad (47)$$

3) A champs forts ($H > H_{co}$), la longueur de corrélation transverse tend vers R_a et tout se passe comme si l'échange était faible; le système se comporte comme une assemblée de volumes élémentaires $(R_a)^3$ indépendants. On retrouve la loi classique d'approche à la saturation obtenue avec le modèle de champ moyen (régime "Mean Field"):

$$\frac{M_S - M}{M_S} = \frac{1}{15} \cdot \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \quad (48)$$

Il peut être utile de connaître la forme exacte de $C(x)$ car cela permet d'obtenir l'expression de la loi d'approche à la saturation dans toute la gamme de champs; en effet, selon Chudnovsky [Chudnovsky 89]:

$$\frac{M_S - M}{M_S} = \frac{K^2 \cdot R_H}{30 \cdot A^2} \int_0^\infty e^{-x/R_H} \cdot x^2 \cdot C(x) \cdot dx \quad (49)$$

On peut calculer facilement les expressions correspondant aux cas simples où $C(x)$ est une exponentielle ou une fonction créneau.

Dans le cas d'un empilement aléatoire de particules non maclées, $C(x)$ est proche d'une fonction créneau qui s'annule quand x est supérieur au diamètre moyen des grains. Toutefois, les résultats sont peu affectés par le choix de $C(x)$, et une fonction exponentielle donne une bonne approximation [Filippi 91].

Remarquons que des expressions identiques de la loi d'approche à la saturation ont été obtenues dès 1982 par Ignatchenko et al. [Ignatchenko 1982], par un calcul dans l'espace de Fourier.

3.2.c) influence d'une orientation préférentielle: anisotropie cohérente

La présence d'une anisotropie cohérente éventuelle K_c (une texture partielle, par exemple) peut restaurer l'ordre ferromagnétique à longue portée. De ce fait, il ne suffit plus d'une anisotropie aléatoire infinitésimale pour atteindre un état CSG, mais une valeur minimale donnée par [Chudnovsky 88]:

$$\lambda > \lambda_c^{1/4} \quad \text{avec} \quad \lambda_c = \frac{K_c \cdot R_a^2}{A} \quad (50)$$

Dans ce cas, l'anisotropie cohérente peut se traiter comme un champ appliqué constant $H_{ac} = 2 \cdot K_c / M_s$; on la traduit alors simplement par une translation du champ appliqué.

3.2.d) Influence de la température

Les résultats présentés jusque là sont rigoureusement valables à température nulle. Cependant, ils peuvent s'appliquer dans une large mesure à des températures suffisamment basses pour que les fluctuations thermiques restent faibles. Dans ce cas, il suffit de prendre en compte la variation de l'anisotropie et de l'aimantation à saturation du matériau.

II.4) Quelques spécificités des nanoparticules

II.4.1) Variations thermiques de l'aimantation d'une particule

L'aimantation d'une nanoparticule ferromagnétique isolée dépend de la température, même si cet effet est faible devant les fluctuations thermiques globales responsables du superparamagnétisme. Néanmoins, l'observation d'une dépendance de l'aimantation à saturation en $C_{3/2} \cdot T^{3/2}$ (similaire à la loi de Bloch des matériaux ferromagnétiques massifs) a été rapportée par plusieurs auteurs, en particulier dans le cas de nanocristaux de fer [Xiao 87, Gangopadhyay 92a]. Cette variation particulière conduit à penser qu'il existe des ondes de spin comme dans le massif, même pour d'aussi petites tailles.

Le préfacteur $C_{3/2}$ est en général supérieur à celui mesuré sur les matériaux massifs correspondants (un ordre de grandeur pour des particules de fer de diamètre inférieur à 50 Å). Cette différence est associée à des effets de surface ou de taille finie.

Les fluctuations des moments de surface sont plus importantes que dans le massif, en raison de la baisse de coordination. Des mesures effectuées sur une couche mince amorphe ont confirmé la décroissance thermique plus rapide de l'aimantation de surface, toujours selon une loi en $T^{3/2}$ [Pierce 82]. Pour des nanoparticules, la proportion des atomes de surface est élevée, et cet effet peut être important.

La taille finie des particules introduit une coupure dans la relation de dispersion des ondes de spin, et donc un gap d'énergie ΔE : en effet, la demi longueur d'onde de l'état excité de plus basse énergie, $\lambda_c/2$, est limitée par la taille du grain (de diamètre d). Si l'on suppose la relation de dispersion identique à celle du massif ($E=D \cdot k^2$, avec D la constante de raideur des ondes de spin), ΔE s'écrit

$$\Delta E = D \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda_c} \right)^2 = D \cdot \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \quad (51)$$

Avec $D=280 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$ (valeur du fer massif), $\Delta E=12.8 \text{ K}$ pour une particule de 50 Å de diamètre, et $\Delta E=80 \text{ K}$ pour 20 Å de diamètre. Pour des dimensions nanométriques, cet effet peut donc être important.

Des calculs numériques ont été effectués par Hendriksen et al. [Hendriksen 93] en vue d'évaluer plus précisément ces effets de taille finie. Ces simulations mettent en évidence un profil d'aimantation non uniforme dans l'agrégat, et confirment la décroissance plus rapide de l'aimantation de surface. Elles indiquent une réduction de la température de Curie T_c , prévisible étant donnée la réduction de la coordination effective.

De plus, l'aimantation moyenne des agrégats décroît en loi de puissance à basses températures ($T < 0.25T_c$): $M(T) = M_0 \cdot (1 - C_\alpha \cdot T^\alpha)$. L'exposant α ne semble pas dépendre de la structure, et varie comme l'inverse du diamètre de l'agrégat, entre 1.5 (à la limite d'un diamètre infini) et 3 (pour un diamètre de l'ordre de deux distances interatomiques). Au contraire, le préfacteur C_α dépend faiblement des dimensions, et est plus sensible à la structure, à travers la coordination effective.

En conclusion, l'aimantation moyenne de nanoparticules doit varier plus lentement que celle du massif à basse température (effet du gap). Au contraire, elle doit décroître plus rapidement à haute température (réduction de la coordination effective et donc de la température de Curie).

II.4.2) Effets de surface

Dans les systèmes à dimensions réduites, comme les couches ultraminces ou les nanoparticules, une proportion importante des atomes est en surface (cf Figure II.11), et possède donc un environnement différent de celui du massif: baisse de la coordination dans le cas d'une surface libre, couplage avec un matériau différent dans le cas d'une interface. Dans ce paragraphe, nous présentons quelques résultats concernant l'anisotropie de surface, avant de nous intéresser au cas particulier de l'anisotropie d'échange et de discuter l'influence de ces effets sur le retournement de l'aimantation.

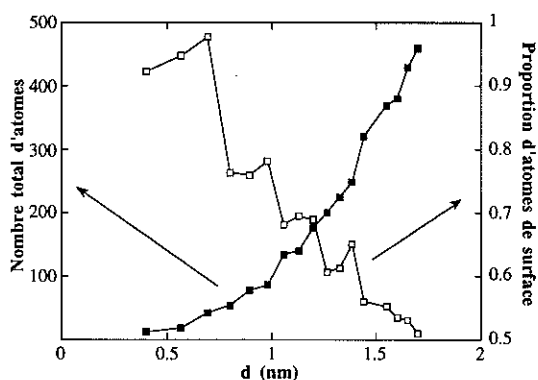


Figure II.11.

Variations de la proportion d'atomes de surface en fonction du diamètre d'une sphère de cobalt fcc (d'après [Dimitrov 95]).

4.2.a) Anisotropie de surface

Des anisotropies de surface importantes ont été mises en évidence dans le cas des couches minces, avec dans certains cas l'apparition d'une direction de facile aimantation perpendiculaire à la couche en dessous d'une épaisseur critique (malgré l'anisotropie de forme) [Bruno 89]. La constante effective d'anisotropie d'un film mince peut alors se décomposer phénoménologiquement en deux termes:

$$K^{eff} = K_v^{eff} + \frac{2 \cdot K_s^{eff}}{e} \quad (52)$$

avec V et S le volume de la surface de la couche, K_v la contribution volumique (magnétocristalline et forme) et K_s (par unité de surface) la contribution de la surface. K_s peut prendre des valeurs positives (favorisant l'aimantation perpendiculaire au plan) ou négatives selon les cas, et valoir de l'ordre de 1 erg/cm^2 . Ramenée par atome, cette énergie d'anisotropie est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'un ferromagnétique cubique massif.

Bødker et al. [Bødker 94] ont montré que la relation (52) est vérifiée dans le cas de particules de fer; K_{eff} varie comme l'inverse du diamètre des particules. Les valeurs de K_v sont proches de celle du massif, alors que la contribution de surface K_s vaut 0.1 erg/cm^2 (valeur dix fois inférieure à celle d'un film de même composition). Par des arguments évidents de symétrie, l'anisotropie moyenne de surface d'une sphère idéale devrait être nulle; la contribution de la surface ne peut que résulter de déviations à la géométrie idéale, et par conséquent, on s'attend effectivement à ce qu'elle soit fortement réduite par rapport à l'anisotropie locale.

4.2.b) Anisotropie d'échange

Les surfaces des nanoparticules sont très réactives, et il est courant qu'elles s'oxydent partiellement ou totalement. Sauf dans le cas d'une oxydation totale, le problème se ramène considérer un noyau non oxydé ferromagnétique recouvert d'une couronne d'oxyde antiferromagnétique (modèle classique de type "Core-Shell"). L'interaction d'échange ferro-antiferromagnétique résultante a des conséquences spectaculaires sur le comportement observé. Elle donne lieu à une "anisotropie d'échange" comme rapporté pour la première fois en 1956 par Meiklejohn et Bean [Meiklejohn 56] sur des particules de cobalt partiellement oxydées. Ces auteurs ont montré que les cycles d'hystérésis mesurés à basse température (inférieure à la température de Néel de l'oxyde) après refroidissement sous champ sont décalés dans la direction opposée à celle du champ de refroidissement. Au contraire, si le matériau est refroidi en champ nul, les cycles sont symétriques.

Pour expliquer ce mécanisme dans le cas d'une couche mince, Néel [Néel 67] a proposé un modèle que nous allons présenter brièvement.

Une couche de matériau ferromagnétique d'aimantation $\vec{M}$ et d'épaisseur e est recouverte d'une fine couche d'oxyde. Cette dernière possède un moment résultant par unité de surface $\vec{S}$ en raison de sa faible épaisseur (et donc de la non compensation des deux sous réseaux antiferromagnétiques) et se comporte comme un ferromagnétique dur.

L'énergie d'interaction par unité de surface s'écrit: $E = -A \cdot \vec{M} \cdot \vec{S}$ (A est la constante moyenne de couplage).

Au dessus de la température de Néel T_N de l'oxyde, ce dernier est paramagnétique et n'agit pas significativement sur la couche. Par contre, lorsqu'on refroidit en dessous de T_N , la couche d'oxyde s'aimante sous l'effet du champ fictif $A\vec{M}$, pour acquérir une certaine aimantation $\vec{S}_a$ (aimantation anhystérétique thermique). Lorsqu'on applique un champ magnétique pour retourner la couche ferromagnétique, le champ coercitif H_{c1} mesuré est la somme du champ coercitif "intrinsèque" H_c et du champ H_{ex} créé par l'oxyde sur la couche:

$$H_{c1} = H_c + H_{ex} \quad \text{et} \quad H_{ex} = \frac{A}{e} S_a \quad (53)$$

Lorsque l'aimantation de la couche se retourne, le champ fictif subi par l'oxyde varie de AM à $-AM$, et son aimantation résultante devient $S_a - \Delta S_a$ (ΔS_a pouvant varier de 0 à $2S$). Par ailleurs, lors du retournement (supposé uniforme) l'aimantation M passe par une position perpendiculaire à la couche et l'oxyde subit un cyclage en champ perpendiculaire $0 \rightarrow AM \rightarrow 0$. Son aimantation peut alors conserver une composante perpendiculaire ΔS_p (l'ordre de grandeur de ce terme dépend du rapport S_a/S , et s'annule quand ce rapport tend vers 1). Finalement, M est soumis à un champ perpendiculaire H_p , et le champ de retournement de la couche devient:

$$H'_{c1} = H_c - \frac{A}{e} (S_a - \Delta S_a) - H_p \quad \text{avec} \quad H_p \approx \frac{A}{e} \Delta S_p \quad (54)$$

H_p peut s'exprimer de façon plus exacte en prenant en compte l'angle de rotation de l'aimantation M hors du plan de la couche juste avant le retournement.

Pour des champ supérieurs, le champ vu par l'oxyde s'inverse à nouveau, et son aimantation devient $S_a - \Delta' S_a$. La composante perpendiculaire n'est pas modifiée, car le cyclage est le même et les variations de l'aimantation perpendiculaire sont réversibles. Le champ nécessaire pour retourner encore une fois M s'écrit alors:

$$H_{c2} = H_c + \frac{A}{e} (S_a - \Delta' S_a) - H_p \quad (55)$$

Lors des cyclages successifs, l'aimantation de l'oxyde varie de façon réversible lors des différents retournements, et ce modèle simple ne prévoit plus de modifications des champs coercitifs observés. L'expérience a pourtant démontré un rétrécissement lent des cycles ultérieurs [Schlenker 67], interprété par Néel comme issu de mécanismes de bascules et de reptation.

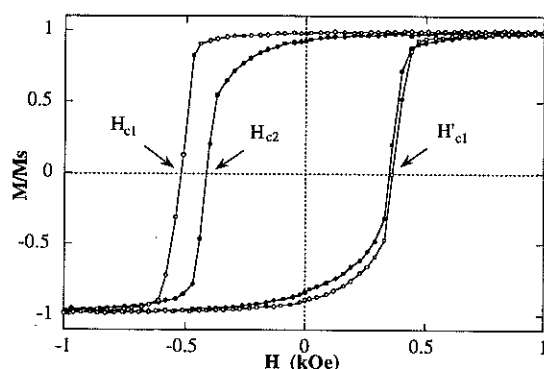


Figure II.12.

Illustration des trois champs coercitifs décrits dans le modèle de Néel. Ces deux cycles d'hystérésis sont mesurés successivement à 10 K, après refroidissement sous un champ de 10 kOe, sur une assemblée compacte de nanoparticules de fer (cf chapitre III).

Comme illustré sur la figure II.12, ce modèle décrit très bien les mesures que nous avons effectuées sur des nanoparticules, malgré la différence de géométrie.

4.2.c) Retournement non uniforme

Dans les calculs classiques de micromagnétisme, les modes de retournement inhomogène de l'aimantation sont peu probables pour des dimensions nanométriques (voir par exemple [Cullity]). Cependant, ces calculs sont faits en considérant une anisotropie uniforme, et l'existence de fortes inhomogénéités d'anisotropie dans la nanoparticule (et en particulier l'existence d'une anisotropie locale importante en surface) peut entraîner un retournement non cohérent de l'aimantation, même si l'épaisseur de paroi semble grande devant le diamètre. Dimitrov et Wysin [Dimitrov 94 & 95] ont par exemple calculé les cycles d'hystérésis de particules ferromagnétiques soumises à une anisotropie uniaxiale d'axe normal à la surface. Quand le rapport de l'anisotropie et de l'échange est élevé, leurs simulations montrent des cycles très particuliers, présentant des sauts d'aimantation correspondant au retournement de groupes de spins en surface. Toutefois, étant donnée la forte énergie d'échange dans les métaux 3d, une anisotropie de surface raisonnable (de l'ordre de 1 erg/cm²) ne peut induire un tel comportement.

Finalement, mentionnons le cas des nanoparticules ferrimagnétiques. Depuis 1971 [Coey 71], de nombreuses expériences ont montré que l'aimantation ne sature pas jusqu'à très fort champ. Cet effet est issu de la désorientation des spins de surface ("spin canting"), en raison de la baisse de coordination.

Plus récemment Kodama et al. [Kodama 96] ont observé la persistance de variations irréversibles de l'aimantation de nanoparticules de ferrite de nickel jusqu'à des champs très élevés: la relaxation est non négligeable sous un champ de 70 kOe, une hystérésis thermomagnétique existe à basses températures dans le protocole ZFC-FC sous 70 kOe, et les courbes d'aimantation restent irréversibles jusqu'à H=160 kOe. L'anisotropie nécessaire pour expliquer ces mesures devrait être 400 fois celle du massif.

Comme de plus, les cycles d'hystérésis à basses températures après refroidissement sous champ sont décalés, les auteurs expliquent ces mesures par un désordre des moments de surface des grains, qui est gelé à basses températures dans un état du type verre de spins. Ainsi, les variations irréversibles à champ fort ne proviennent pas du renversement de particules complètes, mais de changements de configuration des spins de surface.

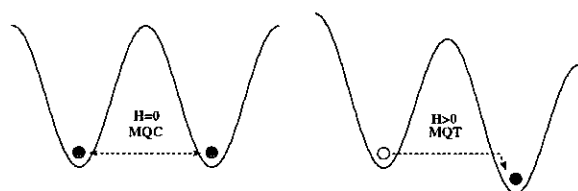
II.4.3) Effet tunnel

L'effet tunnel est une propriété bien connue des objets quantiques: par exemple, des électrons peuvent traverser une barrière de potentiel, même si l'énergie disponible n'est pas suffisante pour un franchissement classique "par-dessus" la barrière. Ce phénomène est utilisé par exemple dans la microscopie à effet tunnel (STM) où le courant tunnel entre une pointe et l'échantillon donne le signal de mesure.

Pour des objets macroscopiques, la cohérence quantique est perdue et la probabilité tunnel tend vers zéro. A la frontière entre ces régimes quantiques et classiques, la situation n'est pas bien connue. Ainsi, la mise en évidence d'effets quantiques sur des variables macroscopiques fait l'objet d'une recherche intense. Jusqu'à présent, les jonctions Josephson et les SQUID restent les meilleurs exemples d'un tel phénomène. Cependant, les systèmes magnétiques nanoscopiques sont d'excellents candidats pour de telles études [Leggett 95], et depuis plusieurs années, une activité intense s'est orientée vers la recherche d'effets quantiques de l'aimantation .

Une abondante littérature existe sur le sujet, tant du point de vue théorique qu'expérimental (voir par exemple [Stamp 92] pour la théorie, [Barbara 97a] pour une revue des résultats expérimentaux, ou encore [Gunther]).

Les deux types d'effets habituellement considérés sont la cohérence quantique macroscopique (MQC) et l'effet tunnel de l'aimantation (MQT). Ces deux situations sont schématisées sur la figure II.13.



*Figure II.13.
Schéma illustrant les conditions
d'observation d'effets tunnel de
l'aimantation.*

La plupart des études sont orientées vers le MQT, car les conditions expérimentales d'une MQC sont difficiles à réunir: en effet, le moindre champ parasite ou une perturbation due à l'environnement suffit à détruire la cohérence. Awschalom et al. ont effectué des mesures de susceptibilité et de bruit magnétique sur des particules de

ferritine [Awschalom 92, Gider 95]. En dessous de 0.2 mK, dans un champ extérieur parasite infime (<1 nT), ils ont observé une fréquence de résonance, en bon accord avec un mécanisme de MQC.

Les études sur le MQT sont plus nombreuses. La mise en évidence expérimentale de ce phénomène passe en général par des mesures de relaxation à basse température sur des assemblées de particules. Comme on l'a vu précédemment, la viscosité magnétique S (i.e. le taux de franchissement d'une barrière d'énergie) dépend de la température dans le régime classique, et doit donc s'annuler à $T=0$. L'existence d'un MQT entraîne une saturation de ce taux de retournement vers une valeur non nulle en dessous d'une température critique T_c (cf Figure II.14).

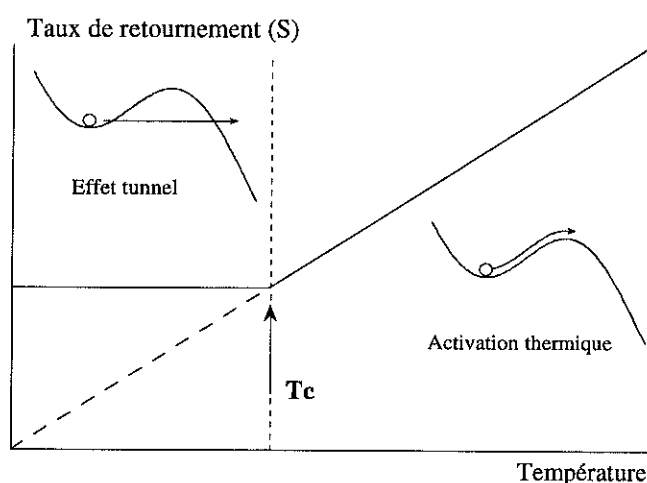


Figure II.14.

Schéma illustrant les deux régimes de relaxation: au dessus de T_c , l'activation thermique est dominante. En dessous de T_c , le mécanisme de relaxation par effet tunnel entraîne la saturation du taux de retournement vers une valeur non nulle.

Si de nombreuses mesures de plateaux dans la courbe $S(T)$ à basses températures ont été rapportées dans la littérature (par exemple [Tejada 95]), il semble néanmoins difficile de les considérer sans équivoque comme une signature du MQT. La plupart de ces expériences ne sont pas réalisées à suffisamment basses températures: la présence de distributions de barrières peut engendrer une saturation du taux de relaxation, et donner l'illusion d'un effet tunnel (cf paragraphe II.2.1 et [Sampaio]). Par ailleurs, d'autres mécanismes, comme des avalanches et des surchauffes locales [Ferre 95b], peuvent aussi entraîner une saturation du taux de relaxation.

Pour éliminer les incertitudes causées par les distributions, la recherche expérimentale de l'effet tunnel de l'aimantation s'oriente dans deux directions prometteuses. La première consiste à mesurer une particule isolée, par exemple par la technique des micro-SQUIDS [Wernsdorfer 97b]. La seconde passe par l'étude de cristaux d'agrégats moléculaires, comme par exemple Mn12-ac (cf chapitre V et [Thomas 96]), exempts de toute distribution. Ces derniers résultats ont mis en évidence de nouvelles signatures des effets quantiques de l'aimantation, dans le cas d'un

macrospin $S=10$: la quantification du cycle d'hystérésis, des oscillations du temps de relaxation et de la température de blocage avec le champ appliqué. Ces effets quantiques sont observés jusqu'à des températures élevées (6 K environ) [Lionti 97], et le temps de relaxation dépend fortement de la température. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer ce nouveau mécanisme de résonance quantique macroscopique assistée par la température. Nous les discuterons dans le chapitre V.

II.5 Conclusion

Nous avons présenté les différents modèles utiles pour décrire les propriétés de systèmes de nanoparticules. Dans un premier temps, nous avons utilisé l'approximation du macrospin pour décrire les propriétés d'une particule isolée (ou d'une assemblée de particules identiques et indépendantes) en fonction du champ magnétique et de la température, selon les modèles classiques de Stoner et Wolfarth et de Néel-Brown. Par la suite, nous avons introduit l'effet des distributions et des interactions, qui sont indispensables pour analyser le comportement de la plupart des systèmes réels. Enfin, nous avons décrit quelques propriétés particulières des nanoparticules, pouvant également affecter les résultats expérimentaux: la décroissance thermique de l'aimantation dans ces systèmes de petite taille, les effets induits par la surface, et finalement, les effets quantiques.

Chapitre III

Assemblées de particules au-dessus du seuil de percolation

Au-dessus du seuil de percolation, une assemblée de particules se rapproche d'un matériau continu nanocristallisé. Nous présentons ici l'étude de systèmes modèles, des films minces formés d'empilements compacts de nanocristallites de métaux de transition.

III.1) Caractéristiques des échantillons	58
III.2) Aimantation spontanée	60
III.2.1) Aimantation spontanée à basse température: effet de l'oxydation	60
III.2.2) Variations thermiques de l'aimantation	61
III.3) Effets de forme et de texture - anisotropie aléatoire	65
III.3.1) Echantillons de fer	65
III.3.2) Echantillons de cobalt	72
III.3.3) Echantillons de nickel	76
III.3.4) Origine de l'anisotropie cohérente	81
III.4) Mécanismes de retournement de l'aimantation	83
III.4.1) Hystérésis thermomagnétique	83
III.4.2) Retournement de l'aimantation à basse température	86
III.4.3) Variations thermiques du champ coercitif	93
III.5) Conclusion	99

III.1) Caractéristiques des échantillons

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont élaborés par la méthode LECBD (cf chapitre II §1.1.c.2). Nous avons étudié les cas de couches de fer, de cobalt et de nickel déposées dans différentes conditions. La table III.1 regroupe les caractéristiques principales des échantillons, ainsi que la nomenclature utilisée.

Echantillon	Température dépôt	Substrat	Epaisseur (Å)	Diamètre moyen (Å)
Fer (cubique centré, densité d=60% à 65% du massif)				
Fe(RTb)	300 K	Saphir	930±70	55
Fe(RTc)	300 K	Verre	1000±200	nc
Fe(NTa)	77 K	Saphir	950±40	35
Fe(NTb)	77 K	Saphir	1050±150	35
Cobalt (cubique faces centrées, densité d=60% à 65% du massif)				
Co(RTb)	300 K	Silicium	480±100	25 à 30
Co(RTc)	300 K	Silicium	700±100	"
Co(NTa)	77 K	Saphir	1100±100	"
Co(NTb)	77 K	Silicium	500±100	"
Co(NTc)	77 K	Saphir	1200±200	"
Nickel (cubique faces centrées, densité d=60% à 65% du massif)				
Ni(RTa)	300 K	Silicium	1500±100	35 à 40
Ni(RTc)	300 K	Silicium	700±100	"
Ni(NTb)	77 K	Silicium	700±100	"
Ni(NTd)	77 K	Saphir	950±50	"

Table I. Descriptif des échantillons et nomenclature utilisée.

Les mesures d'épaisseur sont obtenues à partir de trois méthodes (microbalance à quartz, RBS et dektak). On observe une forte dispersion des mesures, probablement liée au mauvais état de surface et aux inhomogénéités d'épaisseur des couches.

Le diamètre moyen des grains est mesuré dans un premier temps par microscopie à transmission sur des films de faible épaisseur (de telle façon que les particules soient isolées) déposés sur membranes de carbone [Tuillon 95]. L'étude a montré qu'à l'exception du fer, la température de dépôt (300 K ou 77 K) ne conditionne pas les dimensions moyennes des particules. De plus, cette taille ne dépend pas de l'épaisseur des couches. Dans un second temps, pour les couches épaisses, l'analyse des pics de diffraction des rayons X confirme que la taille des particules est inférieure à 50 Å. La

nature du substrat affecte légèrement les résultats: les substrats cristallins (silicium et saphir) semblent favoriser la coalescence des agrégats incidents.

Finalement, mentionnons la question du vieillissement des échantillons. Les films, recouverts d'une couche protectrice de carbone, ont été conservés en dessiccateur. Dans ces conditions, les propriétés mesurées n'ont pas évolué significativement au cours de cette étude.

III.2) Aimantation spontanée

Pour tous ces échantillons, on n'observe pas de transition vers un état superparamagnétique jusqu'à température ambiante, indiquant l'existence de fortes interactions.

III.2.1) Aimantation spontanée à basse température: effet de l'oxydation

La figure III.1 montre l'aimantation spontanée M_S des échantillons, mesurée sur les cycles d'hystérésis à 10 K. En pratique, à la saturation, l'aimantation décroît linéairement avec le champ en raison de la contribution diamagnétique du substrat. L'extrapolation à $H=0$ permet de déterminer M_S . L'erreur engendrée par la mesure est négligeable devant l'incertitude sur l'épaisseur des couches.

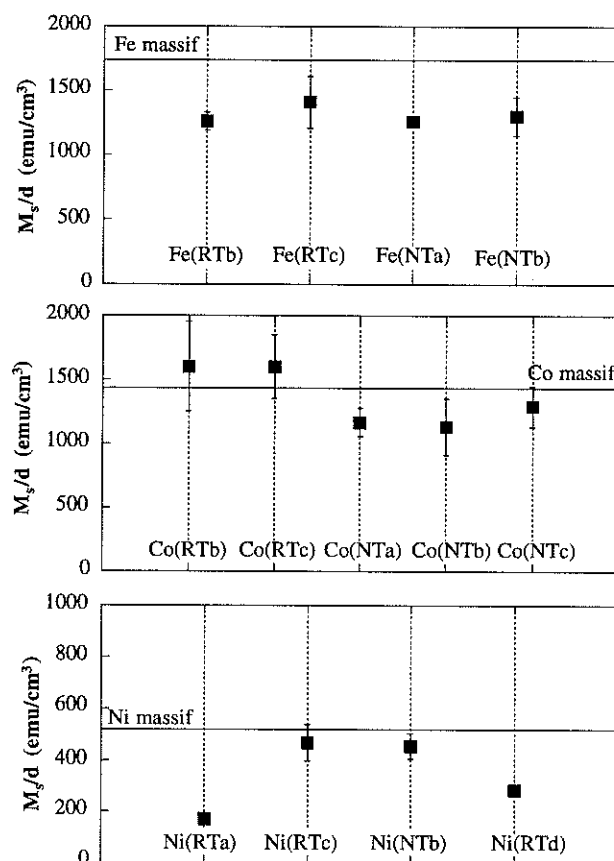


Figure III.1. Aimantation spontanée à 10 K, pour les échantillons de fer, cobalt, et nickel. Les valeurs représentées sont normalisées à la densité du massif.

Pour tous les échantillons de fer, l'aimantation est réduite significativement par rapport au massif, indiquant la présence de couches d'oxyde en surface des grains. Des mesures de spectroscopie Mössbauer ont permis de montrer que ces dernières sont composées d'un mélange de phases Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Perez 95].

En première approximation, l'aimantation totale mesurée M_S/d (ramenée à la densité du massif) s'écrit simplement en fonction des aimantations M_b et M_{ox} du matériau massif et de l'oxyde de surface, du volume total V de la particule et du volume du coeur non oxydé V_c :

$$\frac{M_S}{d} = \frac{M_b \cdot V_c + M_{ox} \cdot (V - V_c)}{V} \quad (1)$$

L'épaisseur de la couronne d'oxyde est alors de l'ordre de 2.5 Å en supposant une surface composée de Fe_3O_4 (aimantation spontanée $M_{ox}=418 \text{ emu/cm}^3$), et de 3.5 Å si la surface est non magnétique. Par conséquent, il apparaît que l'oxydation des particules concerne un à deux plans atomiques en surface, en très bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature pour des particules de fer [Gangopadhyay 92].

Les mesures effectuées sur les échantillons de cobalt et de nickel sont nettement plus dispersées; néanmoins, pour les couches qui ont le meilleur état de surface (et donc une incertitude sur l'épaisseur minimale), l'oxydation est également limitée à un ou deux plans atomiques à la surface des grains. Les quelques cas où l'aimantation mesurée est supérieure au massif ne semblent pas significatifs. Par contre, dans le cas du nickel, les échantillons Ni(RTa) et Ni(NTd) possèdent une aimantation nettement réduite par rapport au massif, correspondant à une oxydation sur environ 70% du rayon.

III.2.2) Variations thermiques de l'aimantation

L'aimantation spontanée décroît avec la température, et comme on l'a vu au chapitre II, l'allure de cette dépendance peut donner des informations sur les interactions d'échange.

2.2.a) Expression utilisée pour l'ajustement des mesures

Les courbes d'aimantation en température, mesurées sous des champs compris entre 10 et 20 kOe, peuvent être correctement décrites à l'aide du modèle des ondes de spins. Pour avoir un bon accord dans toute la gamme de mesure, il est toutefois nécessaire de prendre en compte la décroissance thermique de la constante de raideur des ondes de spins: $D(T)=D_0 \cdot (1-D_2 \cdot T^2)$. Cette variation est introduite pour prendre en

compte les interactions entre ondes de spins (voir par exemple [Herpin]). Les mesures sont alors ajustées selon l'expression:

$$M(T) = M(0) \cdot \left(1 - C_{3/2} \cdot \left(\frac{T}{(1 - D_2 \cdot T^2)} \right)^{3/2} \right) \quad (2)$$

Les paramètres ajustables sont $M(0) \approx M_S$, la constante de Bloch $C_{3/2}$ et le terme D_2 . Le paramètre $C_{3/2}$ est relié à la constante de raideur des ondes de spins D_0 .

2.2.b) Echantillons de nickel

Pour les échantillons de nickel, à l'exception de Ni(RTa), les variations relatives d'aimantation entre 10 K et 300 K sont de l'ordre de 15%. Les courbes $M(T)$ sont bien ajustées avec les paramètres $C_{3/2} = 2.2 (\pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ et $D_2 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ (cf figure III.2). Dans le cas de l'échantillon Ni(RTa), l'aimantation est réduite d'environ 30% à 300 K; les paramètres ajustés sont alors $C_{3/2} = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ et $D_2 = 10^{-6} \text{ K}^{-2}$.

Dans la même gamme de températures, l'aimantation du nickel massif décroît d'environ 6% et l'ajustement des variations d'aimantation selon l'équation (2) conduit aux valeurs $C_{3/2} = 7.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ et $D_2 = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ (d'après [Cullity]). La constante $C_{3/2}$ est donc nettement supérieure à celle du massif.

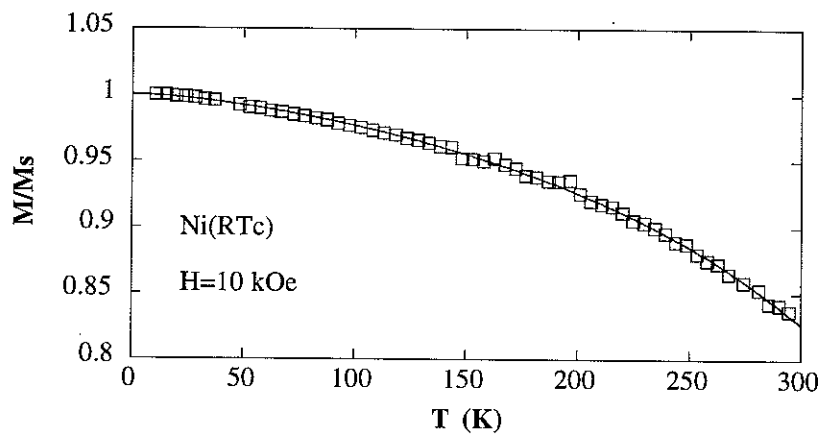


Figure III.2. Variations thermiques de l'aimantation de l'échantillon Ni(RTc). Les mesures sont ajustées selon l'expression (2) (ligne continue).

2.2.c) Echantillons de fer

L'aimantation des échantillons de fer varie d'environ 4% dans la même gamme de températures, au lieu de 2.5% pour le fer massif. La loi de Bloch modifiée permet également d'ajuster correctement les mesures (cf figure III.3).

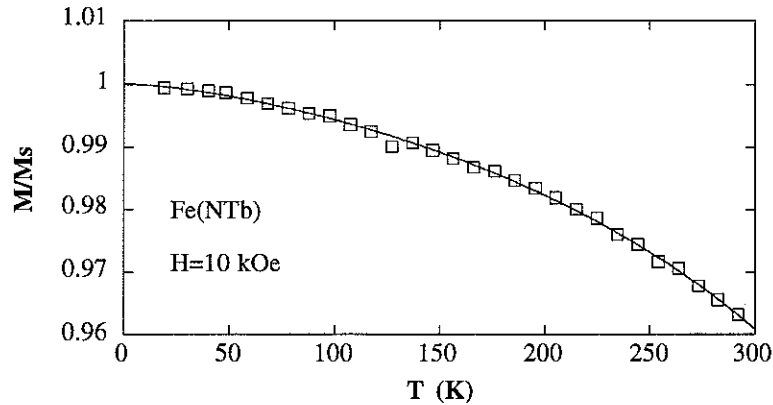


Figure III.3. Variations thermiques de l'aimantation de l'échantillon Fe(NTb). Les mesures sont ajustées selon l'expression (2) (ligne continue).

Pour les trois échantillons déposés sur saphir, les paramètres ajustés sont: $C_{3/2}=6.5 (\pm 1) 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ et $D_2=3 (\pm 1) 10^{-6} \text{ K}^{-2}$. La forte contribution paramagnétique du substrat de verre sur lequel est déposé l'échantillon Fe(RTc) empêche la mesure précise des variations de l'aimantation. Dans le cas du massif, le même ajustement dans la gamme 0 K-400 K conduit aux valeurs: $C_{3/2}=3.3 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ et $D_2=2.0 10^{-6} \text{ K}^{-2}$.

De la même façon que pour les échantillons de nickel, la constante de Bloch est supérieure à celle du massif.

2.2.d) Echantillons de cobalt

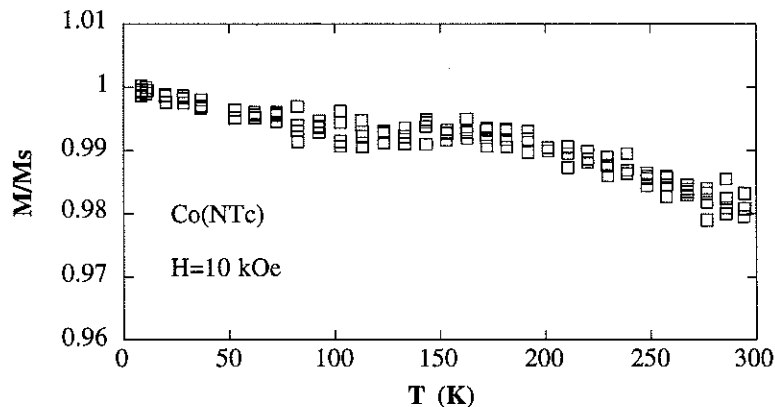


Figure III.4. Variations thermiques de l'aimantation de l'échantillon Co(NTc).

Les échantillons de cobalt ont un comportement différent. Les variations d'aimantation sont de l'ordre de 2%, comparables à celles du massif. Par contre, les courbes présentent une anomalie autour de 150 K (cf figure III.4), plus ou moins marquée selon les cas. Pour l'échantillon Co(NTa), elle subsiste jusqu'à des champs de l'ordre de 30 kOe. On ne peut donc plus ajuster l'ensemble des variations selon la loi de

Bloch. Toutefois, en considérant séparément les deux gammes de températures, on obtient $C_{3/2} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ ($C_{3/2} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ pour le cobalt massif).

2.2.e) Discussion

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour des matériaux amorphes ou nanocristallisés: la loi de Bloch des systèmes ferromagnétiques décrit correctement les mesures, mais la constante $C_{3/2}$ est supérieure à celle du massif correspondant, induisant une décroissance plus rapide de l'aimantation. Remarquons que dans la plupart des cas, $C_{3/2}$ est augmentée d'un facteur 2 à 4. Comme la constante d'échange A est proportionnelle à $(1/C_{3/2})^{2/3}$, l'échange n'est que faiblement réduit par rapport au massif.

Deux situations peuvent alors être envisagées:

- les grains ne sont pas couplés par les interactions d'échange.

Dans ce cas, les variations de l'aimantation proviennent des ondes de spins internes aux particules. L'augmentation de $C_{3/2}$ peut alors découler d'effets de surface [Pierce 82] ou de taille finie. Cette situation est toutefois peu probable, car les échantillons restent ferromagnétiques au moins jusqu'à la température ambiante. De plus, les constantes de Bloch rapportées dans la littérature pour des particules de fer isolées de dimensions similaires sont de l'ordre de $2 \text{ à } 4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$, nettement supérieures à nos résultats [Gangopadhyay 92, Xiao 87].

- les grains sont couplés par interactions d'échange.

Les fluctuations thermiques peuvent alors se propager dans l'échantillon, et les inhomogénéités d'échange aux interfaces doivent être prises en compte. En effet, à basse température, seules sont possibles les excitations de basse énergie, donc de grande longueur d'onde. Si ces longueurs d'onde sont supérieures aux dimensions moyennes des particules, les ondes de spin se propagent dans un milieu moyen, et la constante d'échange effective est réduite par les fluctuations [Lenge 86]. Comme l'échange effectif est proche de celui du massif, la qualité cristallographique des interfaces doit être bonne. On peut alors conclure que les couches d'oxyde entourant les cristallites sont discontinues, et recouvrent essentiellement les surfaces libres (et non les interfaces entre particules). Ce point est d'ailleurs confirmé par les mesures de transport effectuées sur ces échantillons, qui montrent qu'une part importante de l'oxydation est postérieure au dépôt [Perez 94].

III.3) Effets de forme et de texture - anisotropie aléatoire

Même s'ils sont composés de nanoparticules, de part leur forte densité, ces échantillons ont une géométrie de couches minces. En plus de l'anisotropie aléatoire propre à chaque particule, il faut envisager des phénomènes collectifs, comme l'anisotropie de forme, ou une éventuelle anisotropie cohérente résultant d'une texture partielle ou d'effets magnétoélastiques.

III.3.1) Echantillons de fer

3.1.a) Mesures perpendiculaires: anisotropie de forme

La figure III.5 présente les mesures d'aimantation effectuées à 300K, dans une direction proche de la perpendiculaire au plan des couches. Dans tous les cas, il s'agit d'une direction de difficile aimantation, mettant en évidence un effet de forme important.

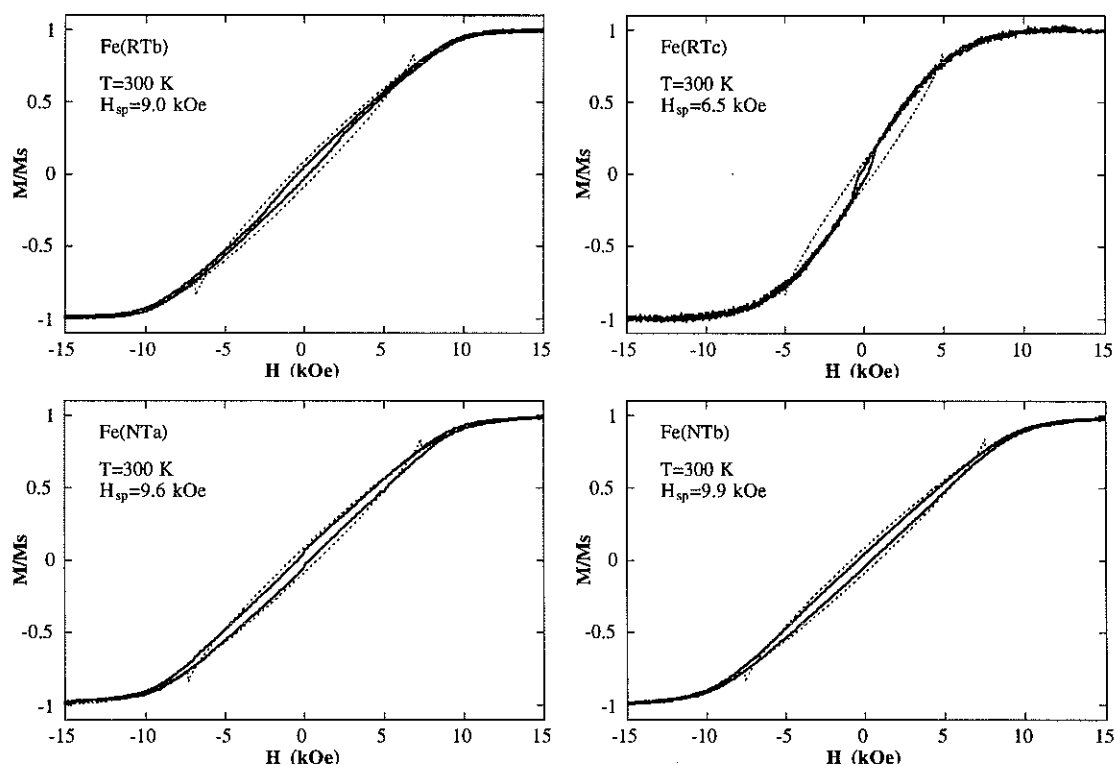


Figure III.5. Cycles d'hystérésis, mesurés à 300 K dans une direction proche de la perpendiculaire au plan des couches de fer (traits continus épais). Les courbes sont normalisées à l'aimantation à saturation à 300 K. Les traits pointillés montrent les ajustements selon le modèle de Stoner et Wolfarth.

Rappelons que pour une couche mince idéale, quand le champ est appliqué selon la direction perpendiculaire, l'aimantation varie par rotation cohérente hors du plan; la saturation est alors atteinte brusquement pour un champ d'anisotropie égal au champ démagnétisant $H_d = 4 \cdot \pi \cdot M_S$. La différence entre le champ de saturation en perpendiculaire H_{sp} et le champ démagnétisant permet alors de mettre en évidence une éventuelle anisotropie planaire ou perpendiculaire.

Pour déterminer H_{sp} , nous pouvons comparer nos mesures au modèle de la rotation cohérente (cf § II.1.2), moyennant certaines précautions. En premier lieu, il est nécessaire que l'échantillon soit monodomaine, et que l'anisotropie aléatoire soit petite devant l'effet de forme. Le modèle est donc plus adapté quand le champ est élevé, à l'approche à la saturation. Un second point important résulte d'une considération pratique: il est difficile d'appliquer le champ exactement selon la normale à l'échantillon. Pour une désorientation de quelques degrés, le comportement prévu par le modèle de Stoner et Wolfarth change rapidement, et en particulier, la saturation est atteinte pour un champ nettement supérieur au champ d'anisotropie. Il est donc nécessaire de prendre en compte une légère désorientation.

A partir des valeurs de l'aimantation rémanente, on peut estimer l'angle de désorientation entre le champ et la normale au plan des films, $\theta = \sin^{-1}(M_r/M_s)$, en supposant l'aimantation est uniformément dans le plan. Avec ces hypothèses, pour les mesures présentées sur la figure III.5, θ est de l'ordre de 2° à 4° . Cette valeur est sous estimée si l'aimantation n'est pas uniformément saturée dans le plan des couches, et surestimée si, au contraire, il existe une composante perpendiculaire. En pratique, pour la plupart des courbes, l'approche à la saturation est bien décrite par le modèle de Stoner et Wolfarth, en supposant une désorientation de l'ordre de 5° .

Pour les trois échantillons de fer déposés sur saphir, les champs de saturation sont de l'ordre de 9.5 kOe, proches du champ démagnétisant. De plus, l'accord entre les mesures et le modèle de rotation cohérente reste correct jusqu'à bas champ, dans la zone où les variations sont irréversibles.

L'échantillon Fe(RTc) présente un comportement différent. Le champ de saturation $H_{sp} = 6.5$ kOe est très inférieur au champ démagnétisant, laissant supposer l'existence d'une anisotropie perpendiculaire. Le modèle de rotation cohérente décrit parfaitement les courbes de désaimantation entre la saturation et un champ de l'ordre de 0.5 kOe, où se produit un renversement brutal de l'aimantation.

3.1.b) Mesures dans le plan des couches

La figure III.6 présente les cycles d'hystérésis mesurés dans le plan des couches de fer, à température ambiante.

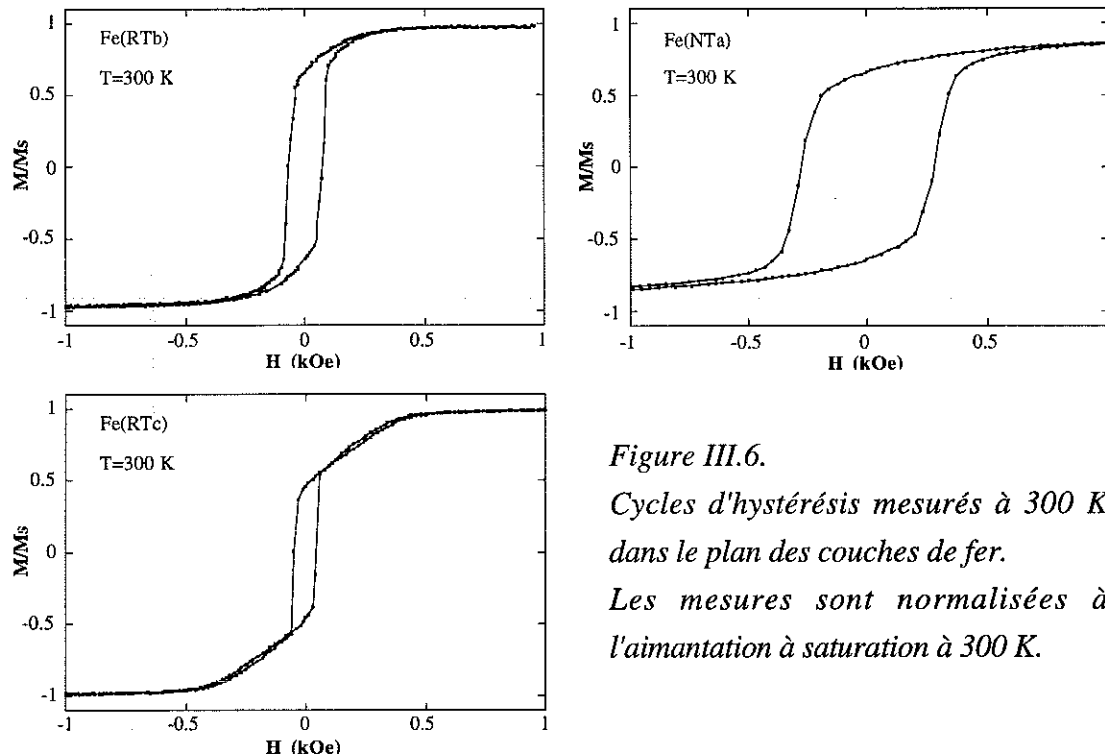


Figure III.6.

Cycles d'hystérésis mesurés à 300 K dans le plan des couches de fer.

Les mesures sont normalisées à l'aimantation à saturation à 300 K.

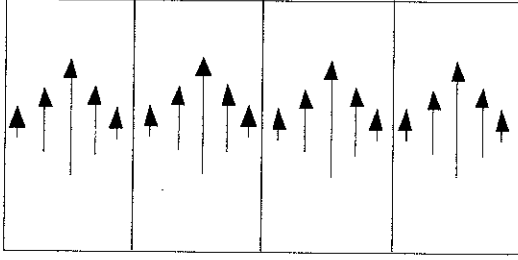
Remarquons que pour ces échantillons, les mesures sont indépendantes de l'orientation du champ dans le plan.

3.1.b.1) Anisotropie perpendiculaire

Le cycle d'hystérésis de l'échantillon Fe(RTc) présente une forme particulière: à partir de la saturation, l'aimantation décroît linéairement en fonction du champ, avant de se retourner brusquement au champ coercitif. Ce comportement est caractéristique d'une structure de domaines en bandes, générée sous certaines conditions dans le cas de couches minces à anisotropie perpendiculaire ($H_p = 2.K_p/M_s$).

Si H_p est inférieur au champ démagnétisant, la structure en domaine dépend de l'épaisseur e de la couche. Pour des épaisseurs importantes apparaît une structure à "flux fermé": les domaines sont perpendiculaires au film dans son épaisseur, et des domaines de fermeture parallèles au plan sont créés à la surface. Pour des épaisseurs plus faibles, mais néanmoins supérieures à une valeur critique e_c , la structure de domaines en bandes assure le meilleur compromis entre l'anisotropie de forme (qui tend à aligner l'aimantation dans le plan) et l'anisotropie perpendiculaire. Dans les domaines successifs, l'aimantation sort du plan, vers le haut ou vers le bas (cf figure III.7).

Aimantation dans le plan de la couche



Aimantation perpendiculaire à la couche

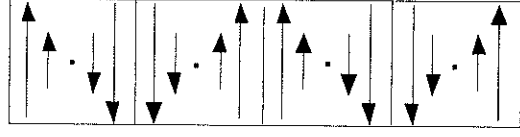


Figure III.7. Schéma de structure de domaines en bandes (modèle de Saïto)

Deux modèles permettent d'analyser quantitativement les cycles d'hystérésis. Le plus simple suppose que l'aimantation locale est toujours parallèle à la direction des domaines [Saïto 64]. Dans ce cas, les expressions de l'épaisseur critique e_c et du champ de saturation H_S en dessous duquel les domaines apparaissent sont:

$$e_c = 27 \cdot \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^2 \cdot \left(\frac{A \cdot M_S^4}{K_p^3} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad H_S = H_p \cdot \left(1 - \left(\frac{e_c}{e} \right)^{2/3} \right) \quad (3)$$

Connaissant le champ démagnétisant, le champ d'anisotropie perpendiculaire et le champ de saturation dans le plan, on peut a priori déterminer l'épaisseur critique d'apparition de la structure en bandes, et en déduire la constante d'échange A .

Dans le cas de notre échantillon, on a $H_p = 3.5$ kOe (soit $K_p = 1.4 \cdot 10^6$ erg/cm³), $H_S = 0.5$ kOe et $H_d = 10$ kOe. On calcule alors $e_c/e \approx 0.79$, dans la limite de validité du modèle ($e_c/e < 1$). La constante d'échange est alors $A \approx 10^{-6}$ erg/cm. Cette valeur, légèrement inférieure à celle du fer massif ($2.1 \cdot 10^{-6}$ erg/cm) semble tout à fait réaliste.

Le second modèle proposé pour décrire la structure de domaines en bandes [Murayama 66] introduit une oscillation des directions locales de l'aimantation dans le plan des couches, perpendiculairement aux domaines. Dans ce cas, les grandeurs H_S et e_c s'écrivent:

$$e_c = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{A}{K_p}} \quad \text{et} \quad H_S = H_p \cdot \left(1 - \frac{e_c}{e \cdot \sqrt{1 + H_p / H_d}} \right) \quad (4)$$

Appliqué à notre échantillon, ce modèle permet de calculer $e_c/e \approx 1$ (à la limite de validité du modèle). La constante d'échange est alors $A = 3.5 \cdot 10^{-6}$ erg/cm, légèrement supérieure à celle du massif.

Ces deux modèles donnent des résultats réalistes. La constante d'échange est de l'ordre de celle du fer massif, en accord avec les variations thermiques de l'aimantation à la saturation.

Remarquons finalement que ces valeurs sont quasiment indépendantes de la température.

3.1.b.2) Anisotropie aléatoire

Les échantillons Fe(RTb) et Fe(NTa) ne présentent pas d'anisotropie cohérente. De plus, la valeur élevée de l'aimantation rémanente mesurée dans le plan des couches (M_r/M_s vaut respectivement 0.65 et 0.68) indique qu'il faut prendre en compte l'échange entre particules. Le modèle de l'anisotropie aléatoire (cf § II.3.2) semble donc parfaitement adapté pour décrire les propriétés de ces échantillons.

La théorie prévoit la forme analytique des lois d'approche à la saturation dans différents cas. L'ajustement des courbes expérimentales peut alors permettre d'obtenir des informations quantitatives sur les constantes d'anisotropie et d'échange des échantillons.

Remarquons toutefois que ces courbes concernent de petites variations, de l'ordre de 10% de l'aimantation totale. De plus, dans cette gamme de champs élevés, le diamagnétisme du substrat est important. Pour le prendre en compte le mieux possible, nous avons ajusté les courbes jusqu'à 50 kOe, en ajoutant une composante linéaire en champ aux lois théoriques. La contribution diamagnétique est alors soustraite sur les figures III.8 et III.9. Les susceptibilités diamagnétiques déterminées par l'ajustement sont inférieures d'environ 15% aux valeurs théoriques calculées à partir de la masse du substrat. Cet écart peut provenir d'une petite composante de type paramagnétique (ou superparamagnétique) liée à l'oxyde de surface des grains.

La figure III.8 présente les courbes d'approche à la saturation mesurées sur les échantillons Fe(NTa) et Fe(NTb). Elles sont bien ajustées selon l'équation (47) du chapitre II (dans le régime intermédiaire du modèle de Chudnovsky, dit "FWA", dominé par l'échange entre particules), réécrites ici sous la forme:

$$\frac{M_s - M}{M_s} = \sqrt{\frac{\lambda^4 \cdot H_{co}}{8 \cdot H}} \quad \text{avec} \quad H_{co} = \frac{2 \cdot A}{M_s \cdot R_a^2} \quad \text{et} \quad \lambda^2 = \frac{R_a}{R_f} = \frac{2}{15} \cdot \left(\frac{K \cdot R_a^2}{A} \right)^2 \quad (5)$$

R_a est la longueur de corrélation des axes d'anisotropie (i.e. le diamètre moyen des grains, soit 35 Å pour ces deux échantillons), R_f la longueur de corrélation ferromagnétique en champ nul et H_{co} le champ au dessus duquel commence le régime champ moyen (dominé par l'anisotropie aléatoire).

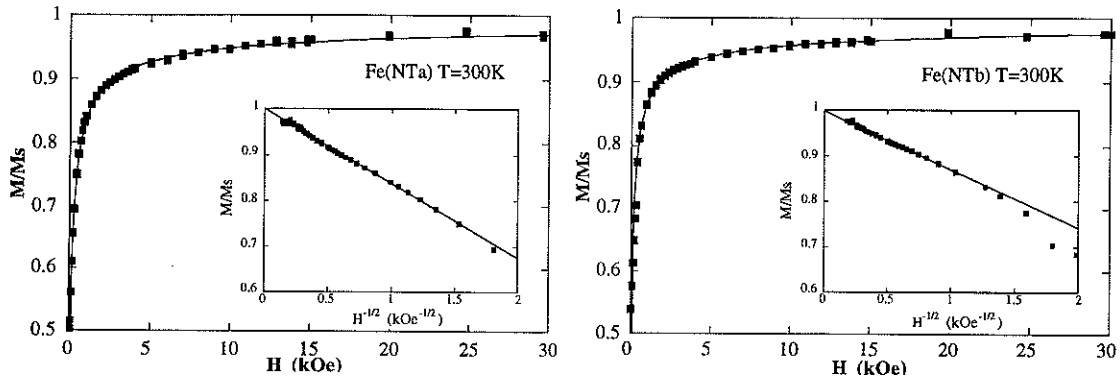


Figure III.8. Approche à la saturation à 300 K des échantillons Fe(NTa) et Fe(NTb). Les lignes continues représentent les ajustements selon l'équation (5). En insert sont tracées les courbes linéarisées $(M_S - M) / M_S$ en fonction de $1/\sqrt{H}$.

Le meilleur ajustement est obtenu pour $\lambda^4 \cdot H_{c0} = 0.21$ kOe pour Fe(NTa) et 0.14 kOe pour Fe(NTb). Ce paramètre comporte les deux inconnues du problème, A et K, qu'il n'est a priori pas possible de déterminer. Toutefois, en supposant que la constante d'échange est de l'ordre de celle du fer massif $A \approx 10^{-6}$ erg/cm (d'après les variations $M_S(T)$ et l'étude de Fe(RTc)), on peut calculer toutes les grandeurs du problème. On obtient $H_{c0} = 18$ kOe, soit $K = 7.3 \cdot 10^6$ erg/cm³ pour Fe(NTa) et $K = 6.6 \cdot 10^6$ erg/cm³ pour Fe(NTb). Ces valeurs, supérieures d'un ordre de grandeur par rapport à l'anisotropie du fer massif ($4.8 \cdot 10^5$ erg/cm³), sont tout à fait comparables aux résultats rapportés dans la littérature pour des systèmes de nanoparticules.

Ces résultats appellent trois remarques:

- Le paramètre λ vaut 0.33 et 0.3 pour les deux échantillons, et vérifie donc l'hypothèse ($\lambda < 1$) de faible anisotropie aléatoire à la base du modèle.

- Pour des champs supérieurs à $H_{c0} = 18$ kOe, on devrait observer le régime "champ moyen" prévu par le modèle, dans lequel l'écart à la saturation décroît comme $1/H^2$. En pratique, ce régime n'est pas observé expérimentalement, puisqu'au dessus de 18 kOe, les échantillons sont presque complètement saturés.

- Finalement, remarquons qu'à bas champ, l'aimantation est corrélée sur une longueur $R_f \approx 10 \cdot R_a$, de l'ordre de 35 nanomètres. Le volume élémentaire intervenant dans le retournement de l'aimantation comportent donc environ 1000 particules.

L'écart à la saturation de l'échantillon Fe(RTb) décroît comme l'inverse du champ (cf Figure III.9). Dans le cadre du modèle de l'anisotropie aléatoire, cette variation correspond au régime FWA dans le cas d'un système bidimensionnel [Chudnovsky 83]:

$$\frac{M_S - M}{M_S} = 1 - \frac{\lambda^2 \cdot H_{co}}{16 \cdot H} \quad (6)$$

Les notations sont définies plus haut. Avec $R_a = 55 \text{ \AA}$ (diamètre moyen des grains), en supposant $A \approx 10^{-6} \text{ erg/cm}$ (voir ci dessus), on calcule $H_{co} = 7.5 \text{ kOe}$, et l'ajustement conduit à $\lambda = 0.23$, soit $K = 2.1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$.

Cet ajustement prévu pour un cas bidimensionnel donne des résultats réalistes. Cependant, l'épaisseur de l'échantillon étant de l'ordre de $1000 \text{ \AA}$, ce comportement bidimensionnel semble difficile à expliquer. Pour contourner cette contradiction considérons l'argument suivant: le champ de changement de régime est faible, 7.5 kOe , mais de même que précédemment, l'échantillon est quasiment saturé pour cette valeur, et le régime champ moyen ne peut être observé. Par contre, on peut envisager une transition progressive entre les deux régimes, modifiant la loi en $1/\sqrt{H}$ prévue à bas champs dans un système 3D. Il est donc intéressant d'ajuster la courbe expérimentale selon une loi plus complète, prenant en compte les deux régimes. On a alors (en supposant une décroissance exponentielle des corrélations des directions d'anisotropie, cf § II.3.2 et [Filippi 91]):

$$\frac{M_S - M}{M_S} = 1 - \frac{\lambda^2}{2 \cdot \sqrt{H / H_{co}} \cdot (1 + \sqrt{H / H_{co}})^3} \quad (7)$$

En fixant $H_{co} = 7.5 \text{ kOe}$, la courbe est parfaitement ajustée pour $\lambda = 0.49$ soit $K = 4.4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Cette valeur est comparable à celles obtenues sur les deux échantillons présentés plus hauts. On a alors $R_f \approx 4 \cdot R_a$, soit un volume comportant 70 particules.

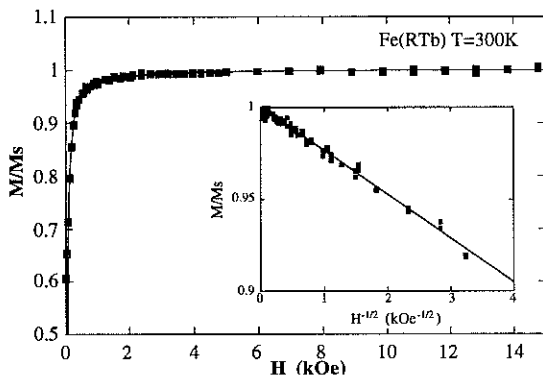


Figure III.9.

Approche à la saturation à 300 K pour l'échantillon Fe(RTb). La ligne continue représente l'ajustement selon l'équation (7). En insert est tracée la courbe linéarisée $(M_S - M) / M_S$ en fonction de $1/H$.

Jusqu'à environ 100 K, les courbes d'approche à la saturation sont peu modifiées. A plus basses températures, ce type d'analyse n'est plus possible, car les

variations d'aimantation restent irréversibles jusqu'à des champs élevés, pour lesquels les échantillons sont presque saturés. .

Pour conclure cette discussion, remarquons que les constantes d'anisotropie sont nettement supérieures à celle du fer massif, et qu'elles semblent augmenter quand la taille moyenne des particules décroît ($K \approx 7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ pour $R_a = 35 \text{ \AA}$ et $K \approx 4.4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ pour $R_a = 55 \text{ \AA}$). Ce comportement, rapporté par plusieurs auteurs, peut être attribué aux effets de surfaces . Dans notre cas, tout en ayant conscience de l'incertitude importante sur ces valeurs, on peut constater que le rapport des constantes d'anisotropie mesurées est proche de l'inverse du rapport des diamètres. Ce résultat est compatible avec une origine purement surfacique de l'anisotropie (cf § II.4.2). Ce terme de surface peut alors être estimé de l'ordre de 0.4 erg/cm^2 . Cette valeur est intermédiaire entre celles rapportées par Bruno, pour une surface de fer dans l'ultravide (1 erg/cm^2 [Bruno 89]), et par Bødker, pour des nanoparticules de fer enrobées de carbone (0.1 erg/cm^2 [Bødker 94]).

III.3.2) Echantillons de cobalt

3.2.a) Mesures perpendiculaires

La figure III.10 montre les mesures d'aimantation effectuées à 300 K sur les échantillons de cobalt, perpendiculairement au plan des couches. Les courbes sont ajustées selon le modèle de Stoner et Wolfarth, comme décrit précédemment.

Jusqu'à bas champ, la courbe de désaimantation est bien décrite par le modèle de rotation cohérente. Par contre, lors du retournement de l'aimantation, les mesures s'écartent de la courbe modèle. A l'exception de Co(RTb), pour lequel $H_{sp} = 4 \text{ kOe}$ (nous verrons par la suite que cet échantillon est fortement oxydé, et son aimantation à saturation est réduite), les champs de saturation sont de l'ordre de $H_{sp} = 10 \text{ kOe}$, légèrement supérieurs au champ démagnétisant ($\approx 9.5 \text{ kOe}$). Ces mesures suggèrent donc l'existence d'une anisotropie planaire.

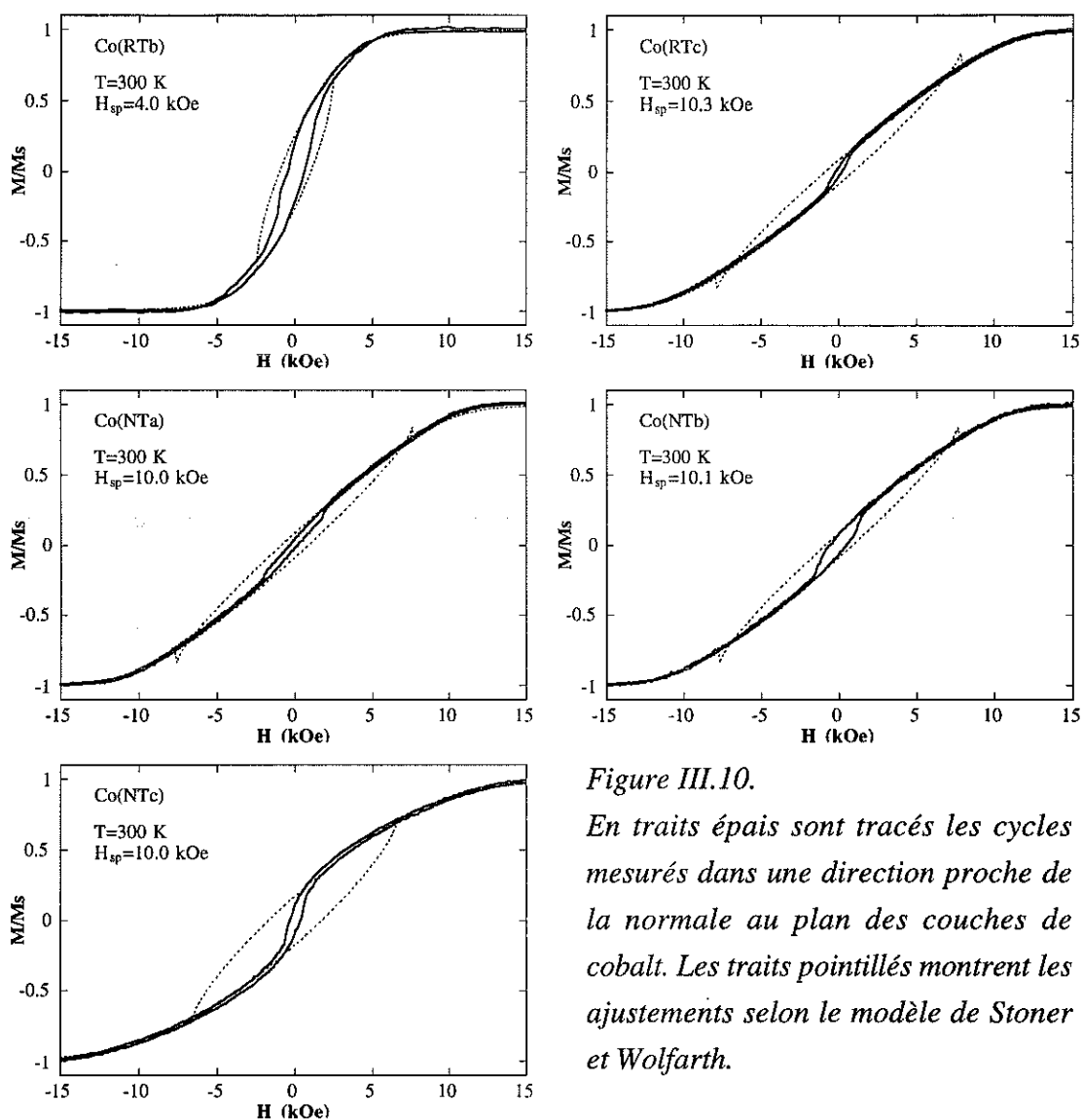


Figure III.10.

En traits épais sont tracés les cycles mesurés dans une direction proche de la normale au plan des couches de cobalt. Les traits pointillés montrent les ajustements selon le modèle de Stoner et Wolfarth.

3.2.b) Mesures parallèles: anisotropie cohérente

La figure III.11 présente les cycles d'hystérésis mesurés à 300K sur l'échantillon Co(NTa), pour un champ appliqué selon trois directions différentes dans le plan. On distingue nettement une direction de facile aimantation (choisie comme référence des angles) proche de laquelle le cycle d'hystérésis est quasiment rectangulaire. Au contraire, dans la direction perpendiculaire, on retrouve le cycle couché caractéristique d'une direction difficile.

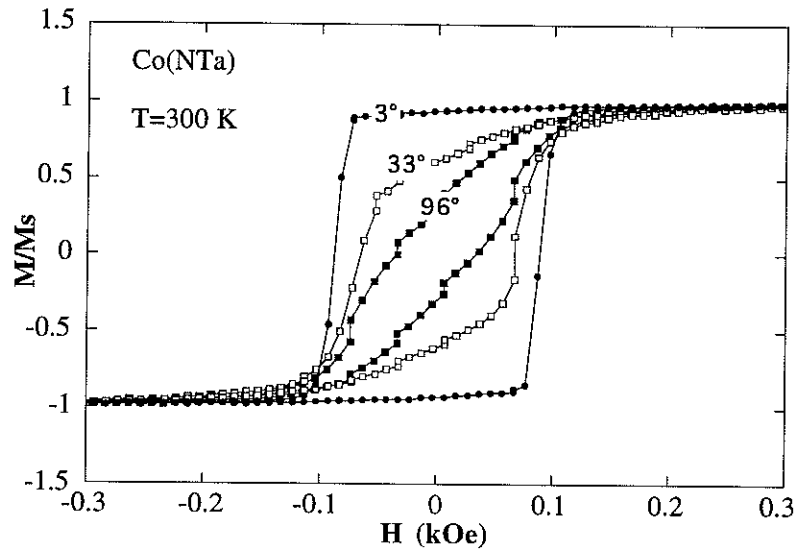


Figure III.11. Cycles d'hystérésis effectués à 300K sur l'échantillon Co(NTa), selon trois directions dans le plan de la couche.

Ces mesures confirment donc l'existence d'une anisotropie planaire uniaxiale dans le plan de la couche. Les variations angulaires du champ coercitif et de l'aimantation rémanente sont tracées en coordonnées polaires sur la figure III.12, et comparées au cas modèle d'une rotation cohérente.

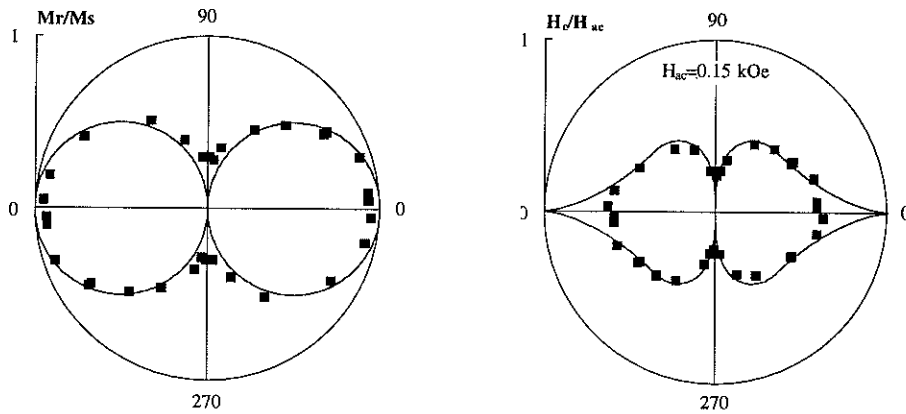


Figure III.12. Aimantation rémanente et champ coercitif de l'échantillon Co(NTa), à 300 K, tracés en coordonnées polaires en fonction de l'angle entre le champ appliqué et l'axe d'anisotropie cohérente dans le plan. Les traits continus illustrent le cas modèle d'une rotation cohérente.

On constate un bon accord global, permettant de déterminer le champ d'anisotropie cohérente $H_{ac}=0.15$ kOe. Les mesures diffèrent toutefois du modèle lorsque le champ est proche des directions facile et difficile. Dans le second cas, l'aimantation rémanente et le champ coercitif ne s'annulent pas. Ce point peut être

expliqué par une légère distribution des directions d'anisotropie cohérente, ou par le rôle de l'anisotropie magnétocristalline des particules, orientées aléatoirement.

Dans la direction facile, le champ coercitif est nettement inférieur à la valeur théorique attendue pour une rotation cohérente. L'échantillon se divise en domaines, comme illustré sur la figure III.13; ces deux images sont obtenues par microscopie à effet Kerr (avec l'aide d'Olivier Geoffroy), pour deux valeurs du champ appliqué selon l'axe facile. L'appareillage utilisé est un montage en V, dans une configuration longitudinale, sensible à l'orientation de la composante de l'aimantation dans le plan du film, et dans le plan d'incidence (soit le long du champ appliqué).

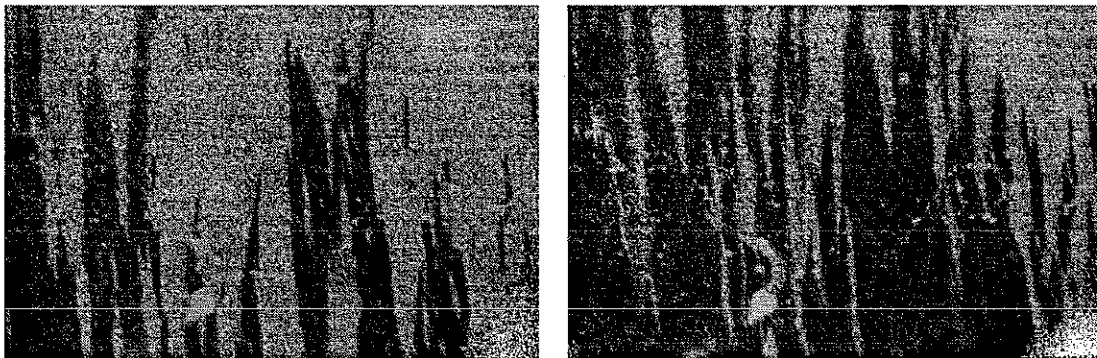


Figure III.13. Configuration en domaines de l'échantillon Co(NTa). Un centimètre correspond à une longueur de 200 microns. Les zones noires représentent les domaines où l'aimantation s'est retournée. L'image de gauche correspond donc à un champ inférieur au champ coercitif, l'image de droite à un champ supérieur.

Mis à part une légère désorientation, les domaines sont nucléés parallèlement au champ, indiquant clairement la nature uniaxiale de l'anisotropie cohérente. Le champ coercitif est lié au champ de nucléation de domaines inverses sur des défauts. Les parois peuvent alors se propager facilement, car à cette échelle, la nanostructure apparaît comme un milieu continu.

Les autres échantillons de cobalt présentent un comportement similaire, même si la dépendance angulaire apparaît moins clairement sur les mesures d'hystérésis. Par contre, des images de domaines comparables à celles présentées ci dessus ont été observées sur l'échantillon Co(RTc). Les champs d'anisotropie cohérente sont du même ordre de grandeur.

III.3.3) Echantillons de nickel

3.3.a) Mesures perpendiculaires

La figure III.14 montre les mesures d'aimantation effectuées à 300 K sur trois échantillons de nickel, en appliquant le champ perpendiculairement au plan des couches.

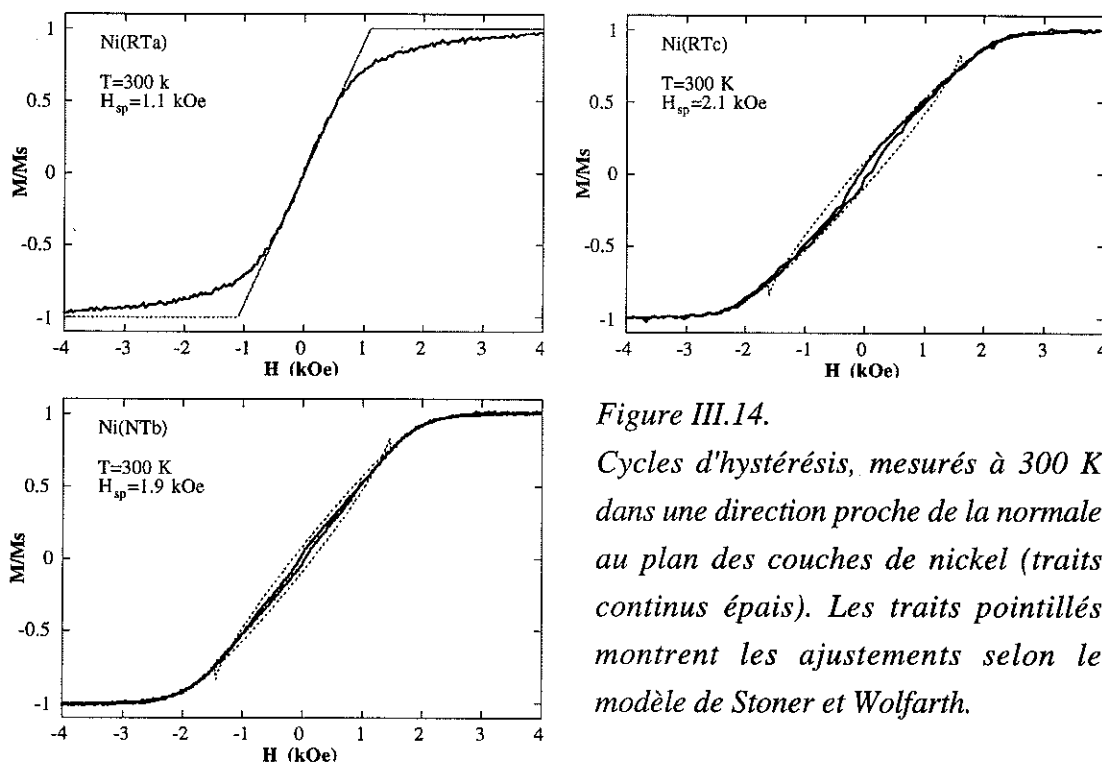


Figure III.14.

Cycles d'hystérésis, mesurés à 300 K dans une direction proche de la normale au plan des couches de nickel (traits continus épais). Les traits pointillés montrent les ajustements selon le modèle de Stoner et Wolfarth.

A l'exception de l'échantillon Ni(RTa), le modèle de Stoner et Wolfarth décrit bien les mesures.

L'échantillon Ni(RTa) présente un comportement atypique: la saturation est atteinte pour un champ de l'ordre de 4 kOe, soit 3.6 fois le champ d'anisotropie. L'approche à la saturation ne peut être décrite par une simple rotation cohérente.

Dans les deux autres cas, les champs de saturation sont nettement inférieurs au champ démagnétisant, indiquant une forte anisotropie perpendiculaire, de l'ordre de 1.1 kOe pour Ni(NTb), de 0.9 kOe pour Ni(RTc). Par contre, l'échantillon Ni(RTa) ne semble pas présenter d'anisotropie perpendiculaire conséquente.

Contrairement au cobalt, ces échantillons de nickel ne présentent pas d'axe d'anisotropie dans le plan.

3.3.b) Cas de l'échantillon Ni(NTb)

Dans un premier temps, intéressons nous à Ni(NTb), qui présente l'anisotropie perpendiculaire la plus forte à température ambiante. La figure III.15 présente les cycles d'hystérésis mesurés à 100 K et 300K dans le plan de la couche. La forte dépendance thermique apparaît de façon évidente. A 100 K, le cycle d'hystérésis présente la forme particulière déjà observée précédemment sur un échantillon de fer, caractéristique d'un axe d'anisotropie perpendiculaire. Par contre, à température ambiante, l'allure est très différente. Toutefois, la courbe de désaimantation présente une partie réversible linéaire en champ, confirmant que l'anisotropie perpendiculaire est encore présente. A partir de ces mesures, on peut donc déterminer l'évolution thermique du champ de saturation dans le plan, H_S .

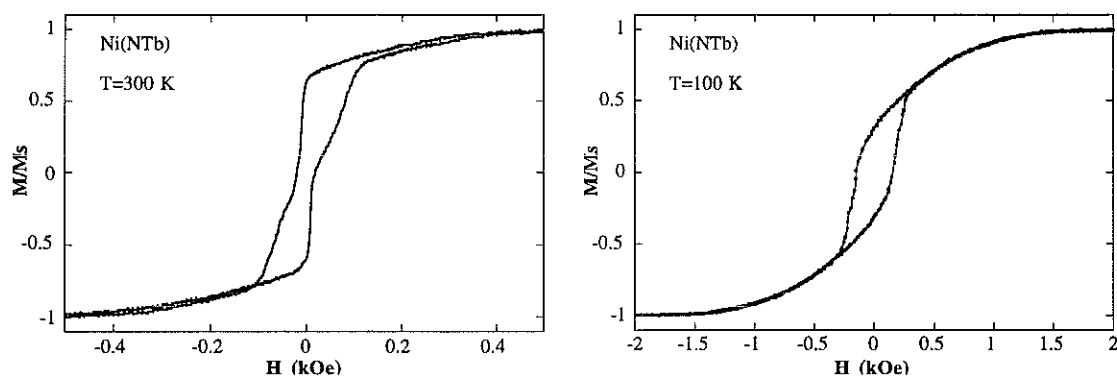


Figure III.15. Cycles d'hystérésis mesurés dans le plan de l'échantillon Ni(NTb), à 100 K et 300 K. Les mesures sont normalisées à l'aimantation à saturation pour chaque température.

L'évolution thermique du champ d'anisotropie perpendiculaire H_p peut être déterminée à partir des mesures d'aimantation effectuées à différentes températures en appliquant le champ selon la normale au plan de la couche. La figure III.16 présente un cycle d'hystérésis effectué à 100 K. Cette courbe, très différente de celle obtenue à 300 K (cf figure III.14), illustre la complexité du mécanisme de retournement de l'aimantation. L'ajustement selon le modèle de Stoner et Wolfarth, qui permet de mesurer le champ de saturation perpendiculaire H_{sp} , est tracé en pointillés. Notons que l'extrapolation à la saturation de la partie linéaire à bas champ donne une valeur complètement différente, car dans cette gamme, l'échantillon est divisé en domaines.

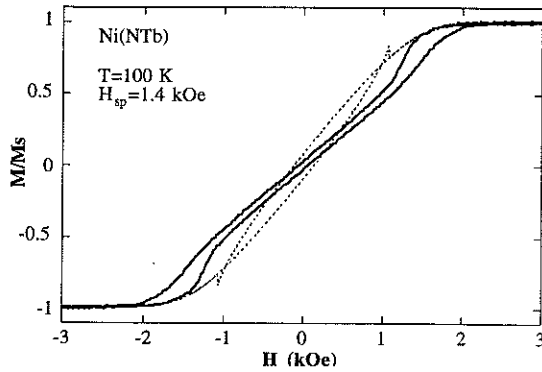


Figure III.16.

Hystérésis mesuré à 100 K dans une direction proche de la normale au plan de l'échantillon Ni(NTb). En trait pointillé est représenté l'ajustement selon le modèle de Stoner et Wolfarth.

La figure III.17 regroupe les variations thermiques du champ démagnétisant H_d , et des champs de saturation parallèle H_S et perpendiculaire H_{sp} . Le champ d'anisotropie perpendiculaire $H_p = H_d - H_{sp}$ est également représenté. Les variations de H_p et H_S apparaissent clairement corrélées: ces deux champs augmentent quand la température diminue, et la différence $H_S - H_p$ reste sensiblement constante.

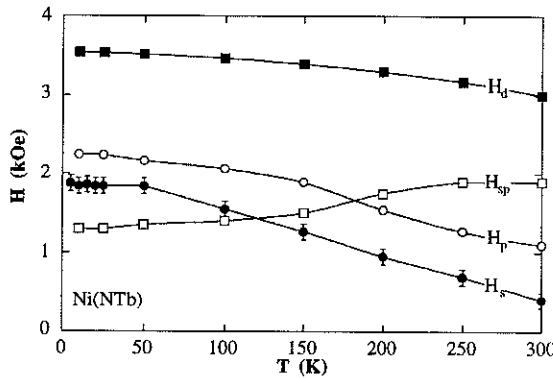


Figure III.17.

Evolution en température du champ démagnétisant H_d , des champs de saturation parallèle H_S et perpendiculaire H_{sp} , et du champ d'anisotropie perpendiculaire $H_p = H_d - H_{sp}$. Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

Tentons d'interpréter ces résultats à l'aide des modèles décrivant les structures de domaines en bande (cf § III.3.1.b.1). Le modèle de Murayama peut a priori être appliqué (le rapport e_c/e vaut 0.74 à 300 K et 0.2 à 10 K, et il est donc toujours inférieur à 1). La valeur de la constante d'échange A qui en dérive varie avec la température: $A \approx 10^{-7}$ erg/cm à 300 K, et $A \approx 2 \cdot 10^{-8}$ erg/cm à 10 K. Ces valeurs ne semblent pas réalistes; elles sont très faibles par rapport au massif ($A \approx 7 \cdot 10^{-7}$ erg/cm) et à celles déduites des variations de l'aimantation spontanée ($A \approx 3 \cdot 10^{-7}$ erg/cm). De plus, la forte dépendance en température ne peut être expliquée. Le modèle de Saito conduit à des valeurs encore moins raisonnables ($A < 10^{-8}$ erg/cm).

Aucun de ces modèles ne décrit correctement les mesures. La configuration en domaines est probablement plus complexe qu'une structure en bandes; on peut par exemple envisager des parois en vortex. La forme des cycles des figures III.15 (à 300 K, en champ parallèle) et III.16 (à 100 K, en champ perpendiculaire) est en effet très proche

de celle qui est obtenue par calcul numérique pour ce mécanisme de retournement de l'aimantation [Ferre 95]. Des cycles tout à fait similaires ont d'ailleurs été mesurés par Wernsdorfer sur des particules submicroniques de nickel et de cobalt [Wernsdorfer 96].

Avant de nous intéresser aux autres échantillons de nickel, remarquons que quand H_p est petit, la détermination du champ de saturation H_S sur les cycles d'hystérésis devient délicate; en effet, l'aimantation décroît très faiblement entre H_S et la rémanence.

On peut alors mesurer cette grandeur, avec une meilleure précision, à partir des courbes d'aimantation en température, pour des champs relativement faibles appliqués dans le plan. La figure III.18 en présente une illustration. L'aimantation est mesurée dans le protocole FC, sous un champ de 1.4 kOe. La courbe passe par un maximum à haute température, caractérisant l'augmentation du champ d'anisotropie perpendiculaire: quand la température diminue depuis 300 K, l'aimantation augmente puisque les fluctuations thermiques diminuent. Par contre, quand le champ d'anisotropie perpendiculaire devient supérieur au champ appliqué, l'aimantation commence à sortir du plan de la couche, et la valeur mesurée diminue. Au maximum, on a donc $H=H_S(T)$.

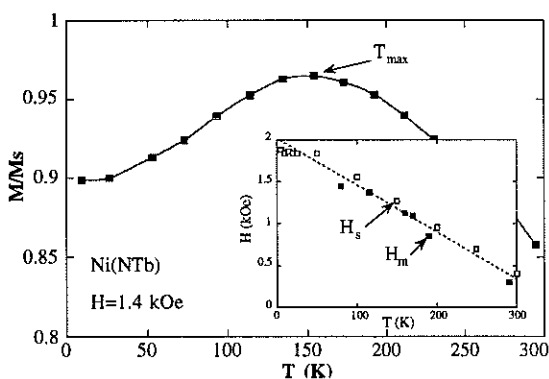


Figure III.18.

Aimantation de l'échantillon Ni(NTb) en fonction de la température. La courbe passe par un maximum à une température T_{max} dépendant du champ appliqué. L'insert montre la comparaison des variations $H_S(T)$ et $H(T_{max})$.

L'insert de la figure III.18 présente la courbe $H(T_{max})$, avec T_{max} la température pour laquelle la courbe $M(T)$ est maximum à H donné. Ces valeurs sont comparées aux champs de saturation obtenus sur les cycles d'hystérésis. L'accord entre les deux mesures est très bon.

3.3.c) Comparaison des propriétés des différents échantillons de nickel

La figure III.19 présente les cycles d'hystérésis mesurés à 50 K et 300 K sur trois autres échantillons de nickel. A température ambiante, la signature de l'anisotropie perpendiculaire n'apparaît pas (l'absence de saturation observée sur Ni(RTa) n'est pas liée à cet effet, mais plutôt aux fluctuations thermiques, la température de Curie de cet échantillon étant fortement réduite). A 50 K, on retrouve des comportements semblables à ceux décrits plus haut, montrant la présence de l'anisotropie perpendiculaire.

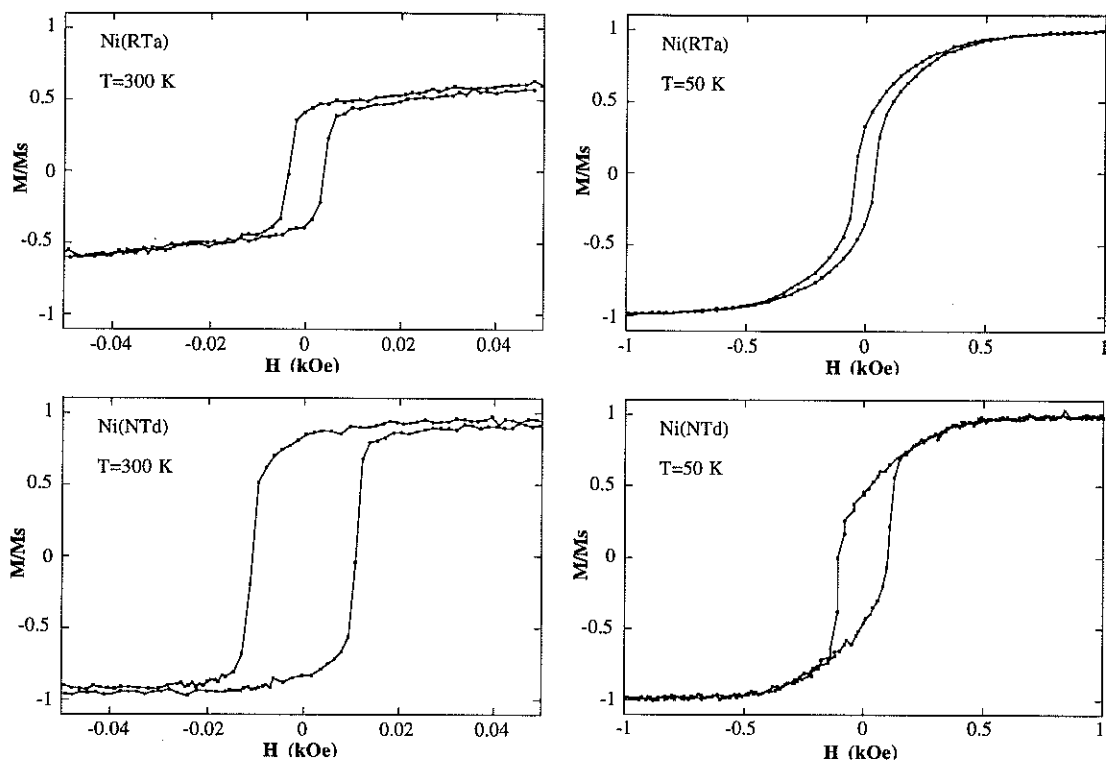


Figure III.19. Cycles d'hystérésis mesurés à 50 K et 300 K dans le plan, pour trois échantillons de nickel. Les courbes sont normalisées à l'aimantation à saturation à la température correspondante.

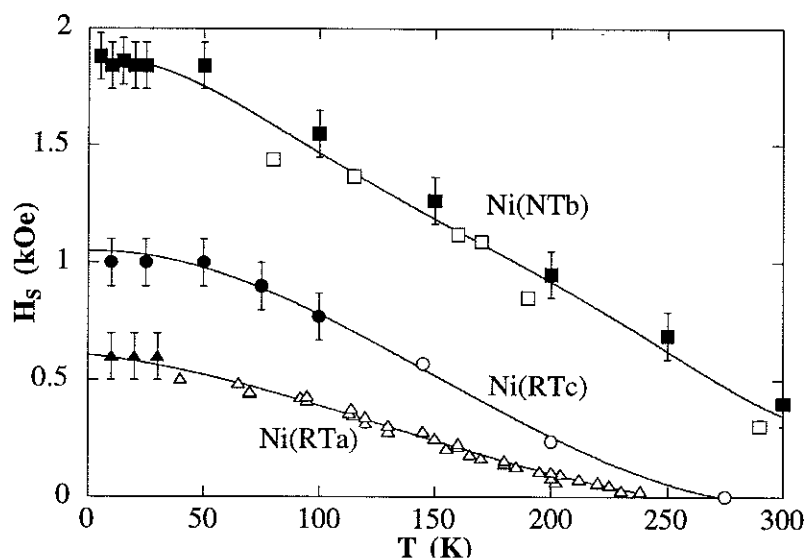


Figure III.20. Evolution thermique du champ de saturation H_S pour trois échantillons de nickel. Les points noirs sont mesurés à partir des cycles d'hystérésis, les points blancs à partir des courbes d'aimantation en température. Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

Pour comparer les variations thermiques du champ d'anisotropie perpendiculaire, nous avons tracé sur la figure III.20 le champ de saturation H_S pour trois échantillons. Les points sont mesurés sur les cycles d'hystérésis et à partir du maximum des courbes d'aimantation en température.

Pour ces trois échantillons, H_S suit des variations comparables; il augmente de façon linéaire quand la température décroît, avant de saturer quand la température est inférieure à environ 50 K.

III.3.4) Origine de l'anisotropie cohérente

Nous avons mis en évidence que ces échantillons peuvent posséder des directions d'anisotropie cohérentes dans le plan des couches, ou perpendiculaires, selon les cas.

Une anisotropie perpendiculaire a été observée sur tous les échantillons de nickel, et celui de fer déposé sur verre. Dans le cas du nickel, elle augmente quand la température diminue, et peut atteindre $3 \cdot 10^5$ erg/cm³ (soit champ d'anisotropie perpendiculaire $H_p \approx 2$ kOe). Au contraire, pour le fer, elle ne dépend pas de la température, et est de l'ordre de 10^6 erg/cm³.

Les échantillons de cobalt présentent une direction d'anisotropie dans le plan des couches. Le champ d'anisotropie cohérente est faible, de l'ordre de 0.15 kOe, soit une constante d'anisotropie de $5 \cdot 10^4$ erg/cm³.

Les trois échantillons de fer déposés sur saphir ne présentent pas d'anisotropie cohérente.

Remarquons que la température de dépôt ne semble pas corrélée à l'anisotropie cohérente. Une texture partielle des échantillons (par exemple une croissance colonnaire, à l'image du phénomène observé dans les dépôts par pulvérisation cathodique) pourrait expliquer ces comportements. Cependant, cela semble peu probable en raison de la technique de dépôt; de plus, les études de la structure des échantillons n'ont pas mis en évidence un tel effet.

Les couplages magnétoélastiques sont une explication plus convaincante. En effet des contraintes peuvent exister dans les couches; elles sont en général d'origine thermique (quand les coefficients de dilatation de l'échantillon et du substrat sont différents), ou intrinsèque, issue du mécanisme de croissance de la couche.

Sous l'effet d'une contrainte σ , supposée isotrope (compression pour $\sigma < 0$ et tension pour $\sigma > 0$), un échantillon de magnétostriction à saturation λ_S possède une anisotropie K_C telle que :

$$K_C = \frac{3}{2} \cdot \lambda_s \cdot \sigma \quad (8)$$

Cet effet est bien connu dans le cas de rubans amorphes ou nanocristallisés; il a en particulier pour conséquence de limiter les performances des matériaux doux.

Si K_C est négative, l'anisotropie est perpendiculaire à la couche. Au contraire, si K_C est positive, l'anisotropie est planaire. Notons que l'on peut envisager des contraintes anisotropes, issues d'une forme dissymétrique ou de la fixation du substrat lors du dépôt, qui conduisent à un axe de facile aimantation dans le plan [Betz 97].

Supposons a priori les valeurs de λ_s semblables à celles des métaux massifs ($-7 \cdot 10^{-6}$ pour le fer, $-34 \cdot 10^{-6}$ pour le nickel et $-15 \cdot 10^{-6}$ pour le cobalt, à température ambiante). Dans ce cas, l'axe d'anisotropie perpendiculaire observé sur les échantillons de nickel doit provenir d'une contrainte en tension. Comme le coefficient de dilatation du nickel est supérieur à celui des substrats de silicium, verre ou saphir, cette tension doit augmenter quand la température diminue, en accord avec les mesures. Pour l'échantillon Ni(NTb), déposé sur silicium, les contraintes atteignent 300 MPa à 300 K, et 600 MPa à 10 K. Ces valeurs semblent trop élevées pour de simples contraintes thermiques, et doivent plutôt avoir une origine intrinsèque.

Les échantillons de cobalt sont pour leur part soumis à des contraintes compressives de l'ordre de 200 MPa. Elles sont d'origine intrinsèque, puisque les dilatations induiraient des contraintes en tension.

Enfin, pour l'échantillon Fe(RTc), on estime les contraintes à 9 GPa. Cette valeur semble trop élevée, compte tenu de la nature du substrat (verre épais); l'anisotropie perpendiculaire doit avoir une autre origine.

III.4) Mécanismes de retournement de l'aimantation

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux mécanismes irréversibles de retournement de l'aimantation. Dans un premier temps, nous présenterons une étude de l'hystérésis thermomagnétique effectuée à partir des mesures d'aimantation en température sous faible champ appliqué. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur les problèmes de coercitivité.

III.4.1) Hystérésis thermomagnétique

Nous présentons ici les résultats des mesures d'aimantation en température sous faible champ appliqué, dans les protocoles ZFC (mesure après refroidissement sous champ nul) et FC (refroidissement sous le champ de mesure). Il est important de préciser que les échantillons restant aimantés jusqu'à température ambiante, le fait de refroidir sous champ appliqué nul (ZFC) ne signifie pas un refroidissement sous champ interne réellement nul.

4.1.a) Echantillons de nickel

Sur la figure III.21 sont présentés deux exemples représentatifs des échantillons de nickel. Nous avons déjà attribué le comportement non monotone de la courbe FC à l'accroissement du champ d'anisotropie perpendiculaire quand la température diminue. Dans les deux cas, on remarque qu'une hystérésis thermomagnétique apparaît en dessous d'une température T_i , délimitant la région d'irréversibilité.

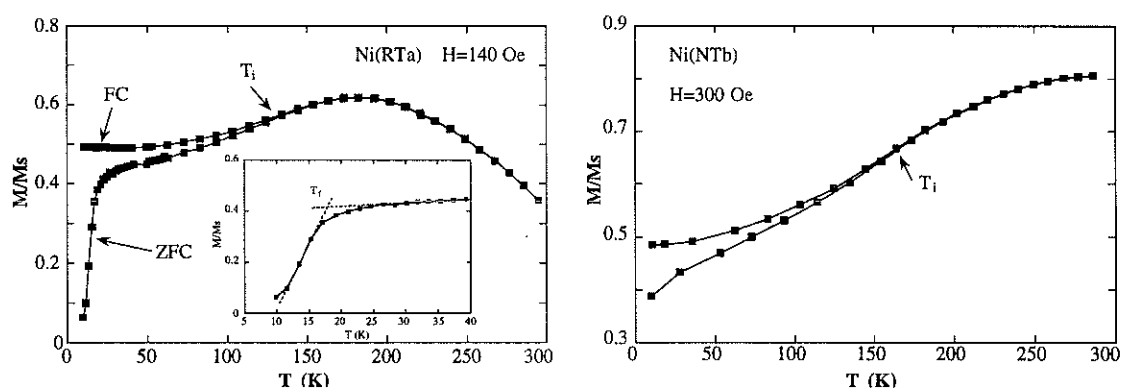


Figure III.21: Courbes d'aimantation en température, mesurées dans le protocole ZFC-FC sur deux échantillons de nickel. L'irréversibilité se manifeste à la température T_i . L'insert de la figure de gauche montre la transition apparaissant à T_i sur la courbe ZFC.

De plus, pour l'échantillon Ni(RTa), qui est fortement oxydé (figure de gauche), la courbe ZFC présente un point singulier à basse température: l'aimantation croît rapidement entre 10 K et 20 K, et nettement plus lentement aux températures supérieures. Ce type de variations est similaire au comportement observé sur les verres de spins réentrants. Cette transition à $T_f=20$ K indique un changement qualitatif des propriétés intrinsèques de l'échantillon. Sur l'échantillon Ni(NTb), moins oxydé, elle apparaît moins nettement, mais reste perceptible vers 20 K.

Ces deux températures diminuent rapidement avec le champ appliqué. La figure III.22 présente les courbes $H(T_i)$ et $H(T_f)$.

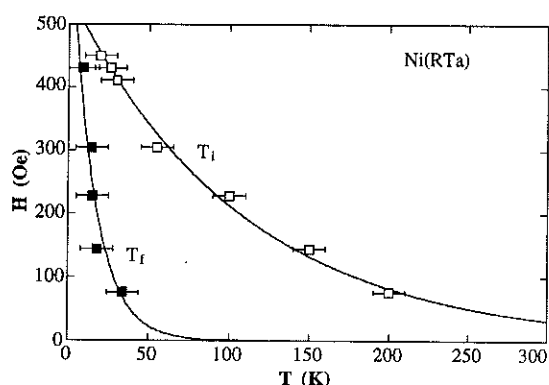


Figure III.22.

Lignes d'irréversibilité $H(T_i)$, et de transition "verre de spins réentrant" $H(T_f)$.

Les courbes sont ajustées par des exponentielles.

4.1.b) Echantillons de fer

Les échantillons de fer présentent un comportement similaire (Figure III.23). L'hystérésis thermomagnétique se manifeste à une température T_i dépendant du champ. Dans le protocole ZFC, l'aimantation croît rapidement à basse température jusqu'à T_f , puis les variations ralentissent entre T_f et T_i .

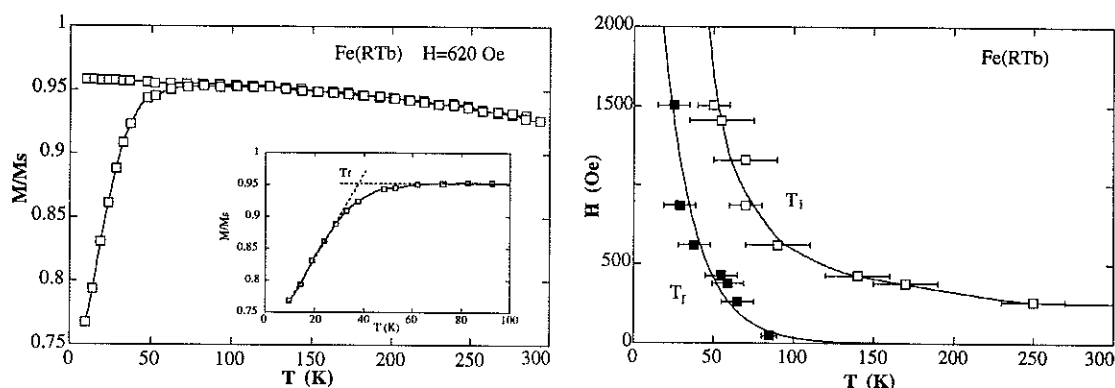


Figure III.23. A gauche, un exemple de courbe ZFC-FC de l'échantillon Fe(RTb). A droite, lignes d'irréversibilité et de transition "verre de spins réentrant". Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

4.1.c) Échantillons de cobalt

Le cas des échantillons de cobalt est intéressant, car ils présentent un axe d'anisotropie dans le plan à température ambiante. La figure III.24 présente les variations thermiques de l'aimantation de l'échantillon Co(RTa), dans les directions facile et difficile du plan.

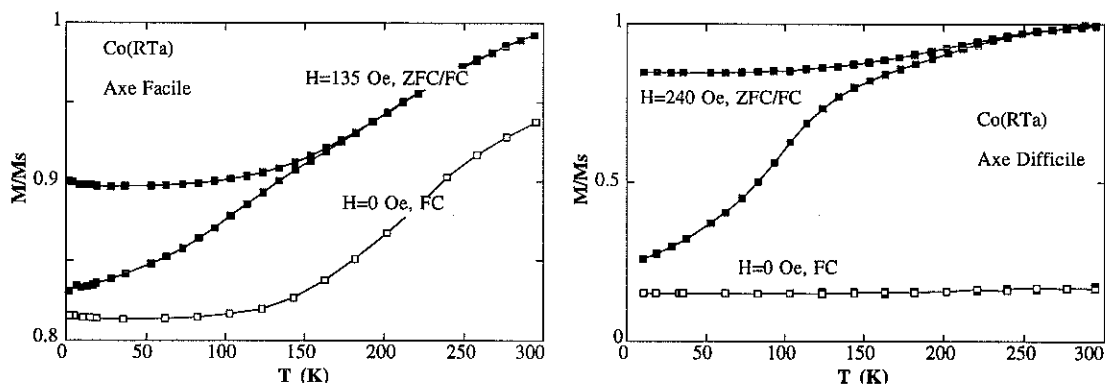


Figure III.24. En points noirs, courbes ZFC-FC mesurées sur l'échantillon Co(RTa), le long des directions facile du plan (à gauche) et difficile (à droite). En points blancs sont tracées les mesures effectuées lors du refroidissement sous champ nul.

Il faut noter que dans le protocole FC, l'aimantation diminue quand la température décroît, et ce indépendamment de la direction du champ appliqué par rapport à l'axe d'anisotropie. Ainsi, au contraire des échantillons de nickel, ce comportement ne peut être attribué à l'augmentation de l'anisotropie cohérente.

Par ailleurs, dans la direction facile, après refroidissement sous champ nul, l'aimantation reste élevée à basse température (de l'ordre de 80% de M_S). Au contraire, dans la direction difficile, l'aimantation résultante à basse température est quasiment nulle après ZFC. Par conséquent, les courbes mesurées sous champ, en température croissante après ZFC, sont très différentes. Dans la direction difficile, on retrouve un comportement semblable à celui décrit pour les échantillons de fer et de nickel, avec une transition de type verre de spin réentrant à $T_f=150$ K et la température d'irréversibilité $T_i=170$ K.

Finalement, signalons que l'aimantation thermorémanente, dans la direction facile, présente un minimum à 150 K, confirmant l'existence d'une transition du type verre de spins réentrant à cette température.

4.1.d) Conclusion

Ces mesures mettent en évidence le caractère complexe des propriétés de ces échantillons à basse température et bas champ.

Dans un premier temps, l'apparition d'une hystérésis thermomagnétique, à une température T_i dépendant du champ et du matériau, montre qu'il existe de multiples états métastables. Ainsi, alors qu'à haute température, les propriétés de ces échantillons se rapprochent de celles de couches minces ferromagnétiques, on retrouve à basse température des caractéristiques semblables à celles de systèmes de nanoparticules ou de verres de spins.

Dans un second temps, une seconde transition apparaît à T_f . Cette transition est le signe d'un changement qualitatif des propriétés intrinsèques, favorisant des configurations magnétiques désordonnées. Nous allons maintenant montrer qu'elle est associée à la transition antiferromagnétique des couches d'oxyde à la surface des particules, qui, par le biais de l'anisotropie d'échange, entraîne une augmentation de l'anisotropie locale aléatoire des particules.

III.4.2) Retournement de l'aimantation à basse température

4.2.a) Effet de l'oxyde: anisotropie d'échange

4.2.a.1) Signature expérimentale de l'anisotropie d'échange

La figure III.25 montre deux cycles d'hystérésis mesurés successivement à 10 K sur l'échantillon Co(NTa), après un refroidissement depuis la température ambiante sous un champ positif de 10 kOe (protocole FC). Les cycles sont décalés vers les champs négatifs; de plus, les deux mesures successives sont différentes.

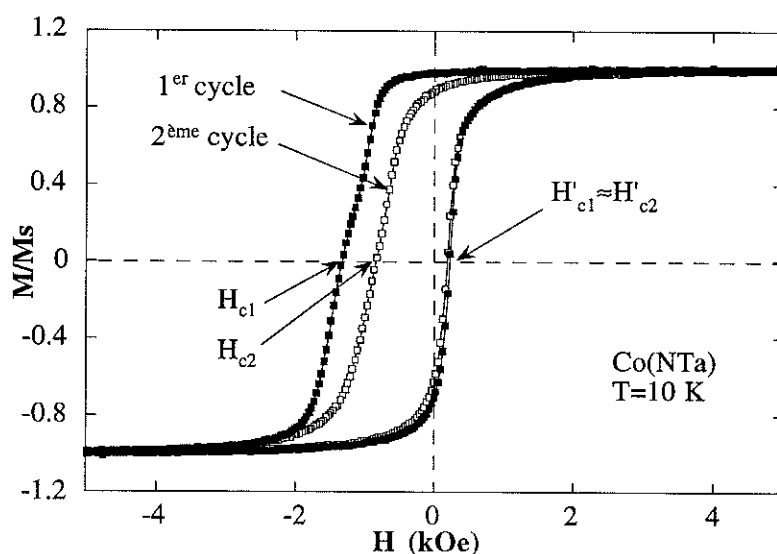


Figure III.25. Cycles d'hystérésis mesurés successivement à 10 K, sur la couche Co(NTa), après refroidissement sous un champ de 10 kOe.

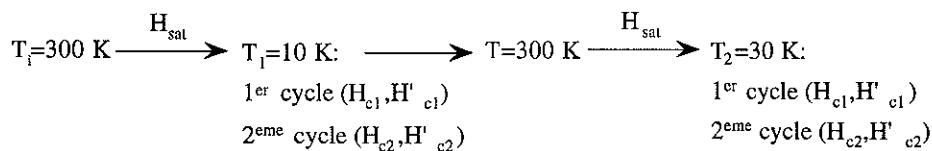
C'est la signature d'une anisotropie d'échange, conséquence d'un couplage ferro-antiferromagnétique entre le coeur des particules et l'oxyde de surface (cf II.4.2.b). Ainsi, en conservant les mêmes notations, on peut définir quatre valeurs, H_{c1} , H'_{c1} , H_{c2} et H'_{c2} , qui correspondent aux champs coercitifs des deux cycles d'hystérésis (comme nous définissons ces quatre valeurs positives, les champs coercitifs sont en fait $-H_{c1}$, H'_{c1} , $-H_{c2}$ et H'_{c2}). Comme prévu par le modèle de Néel, les champs H_{c1} et H_{c2} sont différents, alors que $H'_{c1} \approx H'_{c2}$. De plus, les cyclages ultérieurs ne modifient quasiment plus les courbes. Enfin, signalons que les mesures sont peu sensibles à la valeur du champ de refroidissement, ou à celle du champ négatif minimum appliqué lors des cyclages.

4.2.a.2) Protocoles de mesure

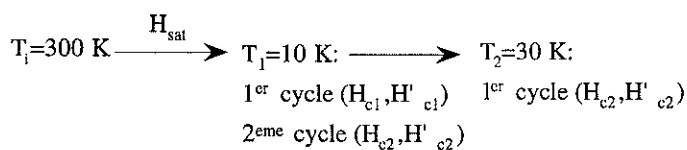
Les cycles d'hystérésis à basses températures dépendent donc de l'historique thermomagnétique de l'échantillon; il est ainsi nécessaire de contrôler parfaitement le protocole expérimental pour interpréter les variations thermiques de ces différents champs coercitifs.

Les échantillons possèdent une aimantation rémanente à température ambiante, et il est donc difficile d'effectuer un refroidissement sous champ interne réellement nul; en effet, même sans champ appliqué, on observe des cycles décalés. Nous avons donc choisi d'effectuer systématiquement les mesures dans un protocole FC, plus reproductible. Toutefois, l'obligation de réchauffer l'échantillon à température ambiante entre les différentes mesures à basses températures est très coûteuse en temps et en hélium. Pour cette raison, nous avons le plus souvent utilisé un protocole simplifié: l'échantillon est d'abord refroidi sous champ jusqu'à 10 K, puis le cycle d'hystérésis est parcouru deux fois successivement. Les autres isothermes sont alors mesurées dans l'ordre des températures croissantes.

Protocole FC



Protocole simplifié



Les mesures effectuées à 30 K avec ces deux protocoles sont présentées sur la

figure III.26. Les valeurs des champs coercitifs mesurés directement après FC sont très proches de celles obtenues par le protocole simplifié. Par la suite, nous supposons donc que ce dernier nous donne accès aux valeurs H_{c2} et H'_{c2} .

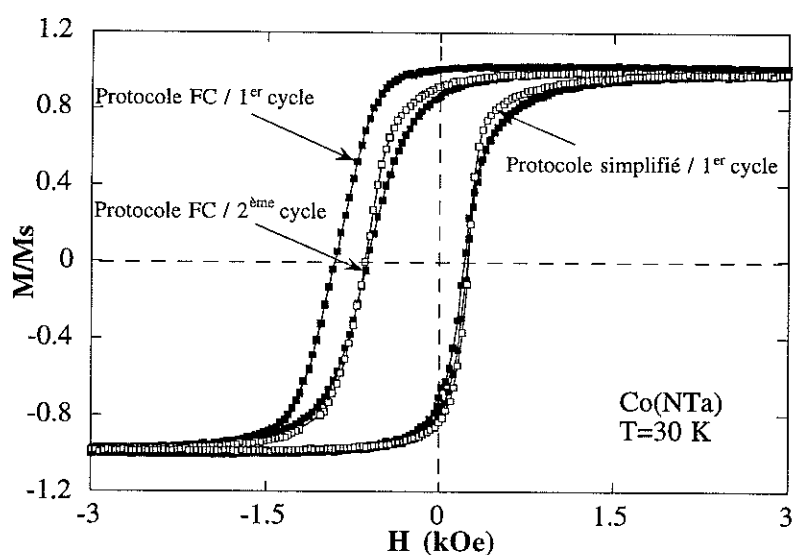


Figure III.26. Comparaison des cycles obtenus à 30 K sur l'échantillon Co(NTa), pour différents protocoles de mesure.

4.2.b) Cycles d'hystérésis à 10 K: échantillons de cobalt

4.2.b.1) Amplitude du décalage et de l'élargissement des cycles

Comme nous l'avons décrit précédemment, les échantillons sont refroidis sous champ jusqu'à 10 K, puis le cycle d'hystérésis est parcouru deux fois successivement, donnant accès à quatre valeurs du champ coercitif.

Pour le premier cycle après FC, les champs coercitifs sont H_{c1} et H'_{c1} , et on définit le décalage $\Delta H_1 = (H_{c1} - H'_{c1})/2$ et la demi largeur $\langle H_1 \rangle = (H_{c1} + H'_{c1})/2$. La table III.2 regroupe les résultats pour les échantillons de cobalt. L'importance de ce décalage et de l'élargissement des cycles dépend fortement de l'échantillon.

	H_{c1} (Oe)	H'_{c1} (Oe)	ΔH_1 (Oe)	$\langle H_1 \rangle$ (Oe)	$H_c(300K)$ Oe
Co(RTb)	3900	670	1615	2285	80
Co(RTc)	240	215	10	230	50
Co(NTa)	1400	190	605	795	65
Co(NTb)	1080	170	455	310	60
Co(NTc)	640	165	240	400	50

Table III.2. Valeurs des champs coercitifs mesurés après FC à 10K, après refroidissement sous champ, sur les différents échantillons de cobalt.

On constate la dispersion importante des valeurs de ΔH_1 et de $\langle H_1 \rangle$: entre les deux cas extrêmes, ΔH_1 varie de deux ordres de grandeur, et $\langle H_1 \rangle$ d'un ordre de grandeur. A titre de comparaison, à 300 K, le champ coercitif varie au maximum d'un facteur deux entre les différents échantillons.

Comme illustré sur la figure III.27, ces deux grandeurs sont clairement corrélées; ΔH_1 varie approximativement comme $\langle H_1 \rangle^2$.

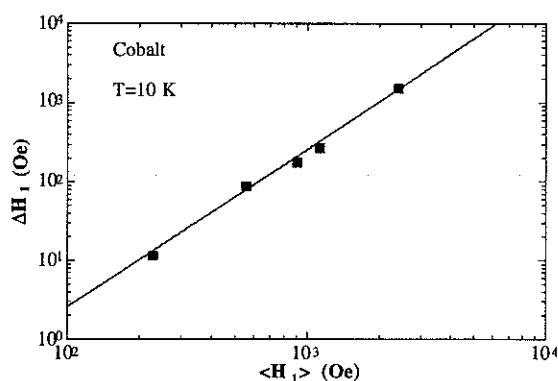


Figure III.27.

Relation entre le décalage ΔH_1 et la largeur $\langle H_1 \rangle$ des cycles d'hystérésis à 10 K, pour les cinq échantillons de cobalt.

4.2.b.2) Effet du degré d'oxydation

$\langle H_1 \rangle$ et ΔH_1 augmentent avec le taux d'oxydation des échantillons: de nouvelles mesures, effectuées à la fin de cette étude après avoir laissé l'échantillon Co(NTa) à l'air, ont montré une augmentation de respectivement 100 Oe et 30 Oe.

Il n'est malheureusement pas possible de déterminer directement le taux d'oxydation des différents échantillons à partir des mesures de l'aimantation à saturation, en raison de la forte incertitude sur le volume des couches. Par contre, les anomalies observées sur les courbes d'aimantation en température, dans le protocole FC (voir paragraphes § III.2.2 et III.4.1), apparaissent directement reliées au taux d'oxydation, et sont cohérentes avec les mesures d'hystérésis. A défaut d'une estimation quantitative du degré d'oxydation, on peut classer les échantillons dans l'ordre de l'oxydation croissante:

$$\text{Co(RTc)} < \text{Co(NTb)} < \text{Co(NTc)} < \text{Co(NTa)} < \text{Co(RTb)}$$

Les modèles décrivant l'anisotropie d'échange dans le cas de couches minces [Meiklejohn 57, Néel 67, Malozemoff 87] prévoient une variation du champ d'échange (ou du décalage) comme l'inverse de l'épaisseur de la couche ferromagnétique. Dans la configuration particulière de nanoparticules oxydées en surface, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde correspond évidemment à une diminution des

dimensions du coeur ferromagnétique non oxydé; nos résultats sont donc en accord qualitatif avec ces modèles.

Il est également intéressant de comparer nos résultats avec les données rapportées dans la littérature pour des nanoparticules de cobalt recouvertes d'une couche d'oxyde [Gangopadhyay 93]. Gangopadhyay et al. obtiennent une dépendance non monotone du décalage en fonction du diamètre moyen des particules; il croît jusqu'à 80 Å, puis décroît rapidement pour des dimensions supérieures. Le décalage présente une variation similaire. Pour expliquer ce comportement, les auteurs considèrent que les particules de petite taille sont complètement oxydées (donc antiferromagnétiques) et ne contribuent plus au décalage des cycles. Ainsi, quand le diamètre moyen décroît en dessous d'une certaine valeur (ou que l'épaisseur de la couche d'oxyde dépasse un seuil critique), l'augmentation de la fraction de particules antiferromagnétiques entraîne la diminution du décalage. Ce comportement apparaît toutefois pour un taux d'oxydation très supérieur à celui de nos échantillons.

4.2.b.3) "Dureté" magnétique de l'oxyde de surface

La comparaison des deux cycles effectués successivement à 10 K donne une information sur la "dureté" magnétique de l'oxyde: en effet, lors du retournement du coeur ferromagnétique des particules, le champ créé par ce dernier sur la couche d'oxyde change de signe (cf II.4.2.b); l'aimantation résiduelle de l'oxyde est donc modifiée. La table III.3 montre les rapports des largeurs $\langle H_2 \rangle / \langle H_1 \rangle$ et des décalages $\Delta H_2 / \Delta H_1$, dans l'ordre croissant du taux d'oxydation

	$\langle H_2 \rangle / \langle H_1 \rangle$	$\Delta H_2 / \Delta H_1$
Co(RTc)	0.92	0.65
Co(NTb)	0.69	0.65
Co(NTc)	0.76	0.69
Co(NTa)	0.66	0.55
Co(RTb)	0.28	0.16

Table III.3.

Effet du deuxième cyclage sur le décalage et l'élargissement des cycles d'hystérésis à 10 K des échantillons de cobalt.

En conclusion, le deuxième cyclage réduit d'autant plus la largeur et le décalage que l'échantillon est oxydé; ainsi, la couche d'oxyde devient plus "douce" quand son épaisseur augmente.

4.2.b.4) Distribution de champs de retournement

La figure III.28 montre la susceptibilité $\partial M/\partial H$ en fonction du champ, obtenue par différenciation des cycles d'hystérésis des échantillons de cobalt. Ces courbes illustrent les distributions de champs de retournement (en toute rigueur, la distribution de champs de retournement est proportionnelle à la susceptibilité irréversible, et non à la susceptibilité totale).

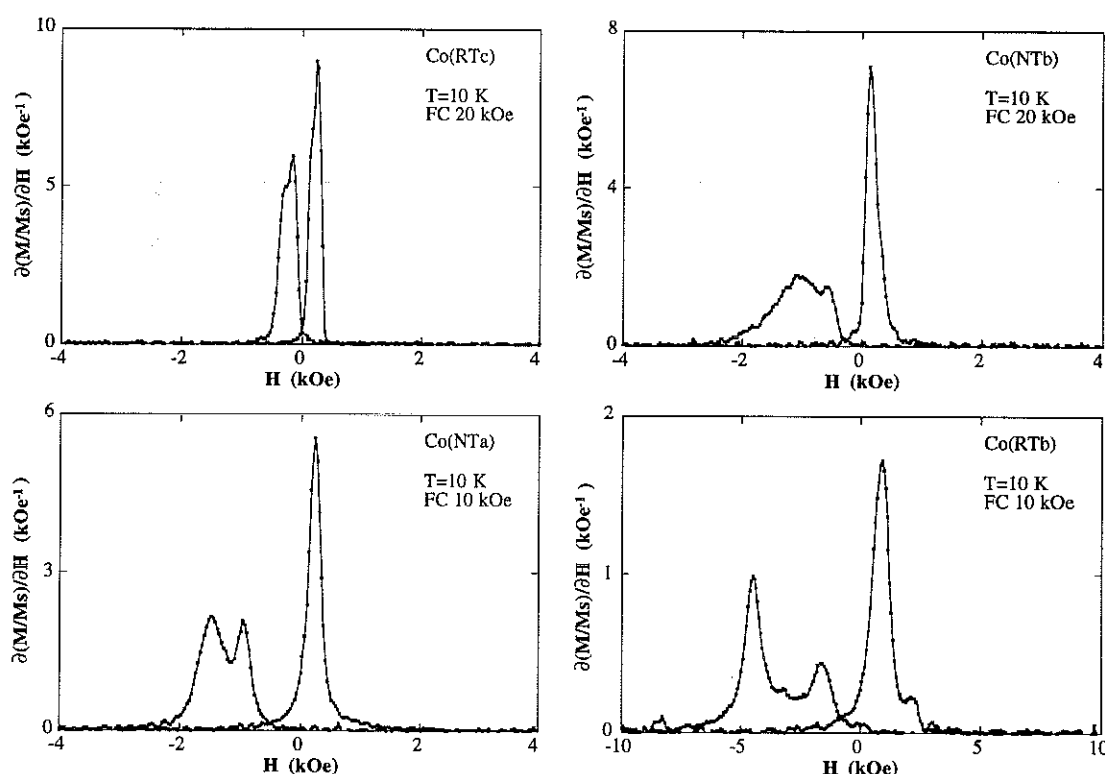


Figure III.28. Susceptibilité $\partial M/\partial H$ mesurée sur les cycles d'hystérésis à 10 K, après refroidissement sous champ, sur différents échantillons de cobalt.

On constate une nette évolution en fonction du degré d'oxydation. Pour l'échantillon le moins oxydé (Co(RTc)), les distributions de champs de retournement lors de la désaimantation $f(H_{c1})$ et de la réaimantation $f(H'_{c1})$ sont quasiment identiques, de forme gaussienne. Par contre, quand l'oxydation devient plus importante (échantillons Co(NTa) et Co(RTb)), la distribution $f(H_{c1})$ s'élargit considérablement. De plus, elle se dédouble: pour les deux échantillons les plus oxydés, deux pics très bien résolus apparaissent. L'évolution de la forme de la distribution $f(H'_{c1})$ est moins importante; sa largeur à mi hauteur reste de l'ordre de 250 Oe, sauf pour l'échantillon le plus oxydé Co(RTb).

Les mécanismes de retournement de l'aimantation sont donc fondamentalement modifiés par la présence de la couche d'oxyde à la surface des grains. Cette dernière joue le rôle de centre de piègeage, s'opposant à la désaimantation.

4.2.c) Cycles à 10 K: échantillons de fer et de nickel

Pour les échantillons de nickel (à anisotropie perpendiculaire), les cycles sont symétriques au dessus de 10 K. A plus basse température, l'effet de l'anisotropie d'échange est peu marqué. La figure III.29 présente les deux mesures successives effectuées sur l'échantillon Ni(RTc), à 10 K après refroidissement sous champ.

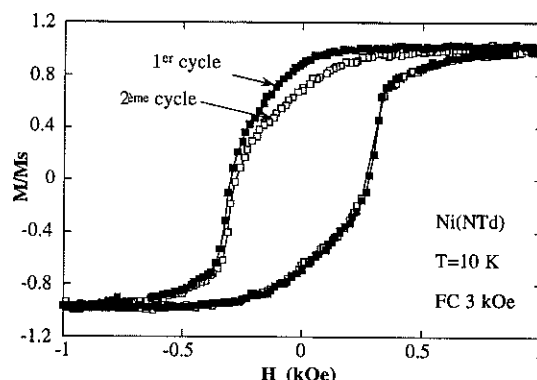


Figure III.29.

Les cycles sont quasiment symétriques: $\Delta H_1 = 10$ Oe, et $\Delta H_2 = 5$ Oe. Par contre, la courbe de désaimantation est différente entre les deux mesures, confirmant nettement la présence de l'anisotropie d'échange. De même que pour les échantillons de cobalt, la courbe de désaimantation est plus rectangulaire lors du premier cyclage après FC. Ainsi, dans ce cas, l'anisotropie d'échange se traduit seulement par une dissymétrie du cycle d'hystérésis, et non par un décalage.

L'effet de l'oxyde est plus important pour les échantillons de fer (à l'exception de Fe(RTc), caractérisé par une très forte anisotropie perpendiculaire, qui présente des cycles symétriques dans toute la gamme de mesures). La figure III.30 montre les cas de Fe(NTb) et Fe(RTb).

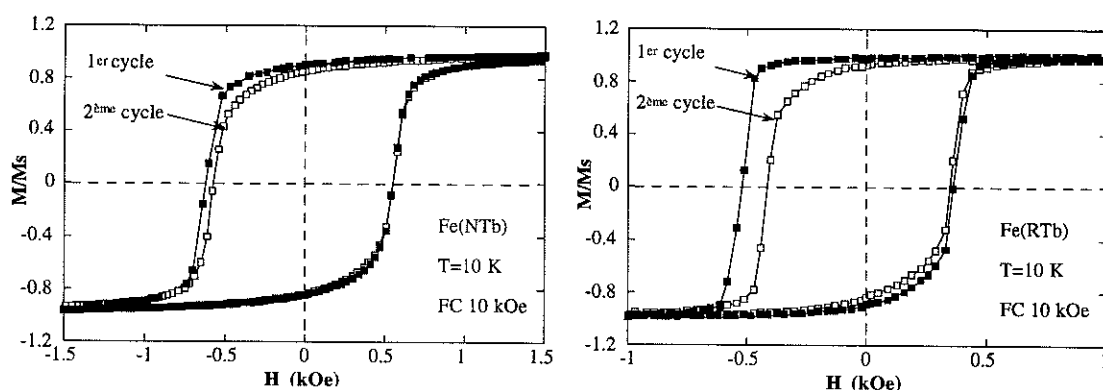


Figure III.30. Cycles d'hystérésis mesurés à successivement à 10 K, après refroidissement sous champ, pour deux échantillons de fer.

Le comportement est proche de celui des échantillons de cobalt. Les cycles sont légèrement décalés vers les champs négatifs; le décalage et la largeur diminuent lors du deuxième cyclage.

III.4.3) Variations thermiques du champ coercitif

4.3.a) Echantillons de cobalt

La figure III.31 présente les variations thermiques des quatre valeurs du champ coercitif définies au § 4.2.a, pour l'échantillon Co(NTa).

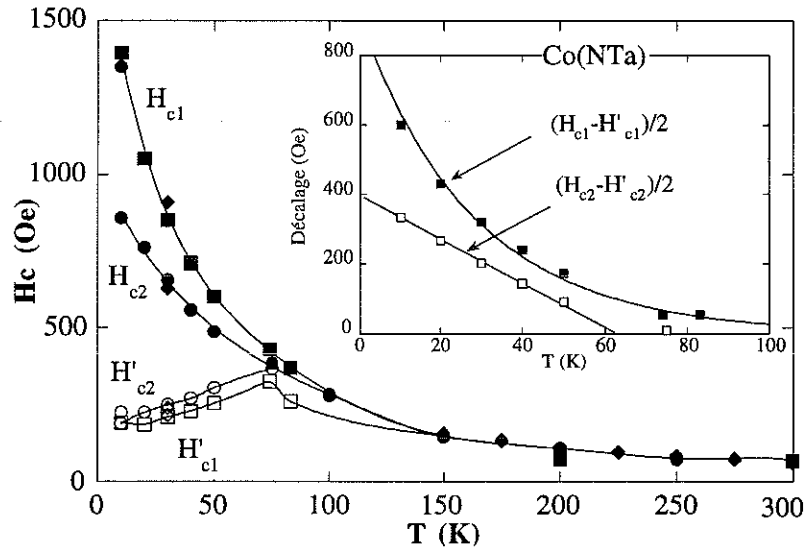


Figure III.31. Variations thermiques des quatre champs coercitifs de l'échantillon Co(NTa) définis sur la figure III.25. L'insert montre l'évolution du décalage.

Tout d'abord, notons que les variations des champs H_{c1} et H'_{c1} , mesurés lors du premier cycle après FC, sont semblables à celles des champs H_{c2} et H'_{c2} , mesurés sur le deuxième cycle.

Ces courbes mettent nettement en évidence un changement de régime associé à l'apparition de l'anisotropie d'échange. Pour des températures supérieures à environ 150 K, les cycles sont symétriques et reproductibles; le champ coercitif augmente peu quand la température décroît. Par contre, à plus basses températures, les cycles se décalent vers les champs négatifs et s'élargissent.

L'insert montre l'évolution thermique du décalage ΔH , dans les deux protocoles de mesure. Pour les premiers cycles après FC, $\Delta H_1 = (H_{c1} - H'_{c1})/2$, le décalage décroît en exponentielle de la température, et s'annule à environ 150 K. Pour les seconds cycles, $\Delta H_2 = (H_{c2} - H'_{c2})/2$ décroît linéairement et s'annule à 80 K environ.

Remarquons que le champ est appliqué selon un angle de 60° par rapport à l'axe d'anisotropie du plan (voir § 3.2.b). A basses températures, les champs coercitifs ne dépendent que faiblement de l'orientation.

Pour les quatre autres échantillons de cobalt, nous présentons seulement l'évolution thermique des champs coercitifs H_{c2} et H'_{c2} (Figure III.32). En insert est tracé le décalage soit $\Delta H_2 = (H_{c2} - H'_{c2})/2$

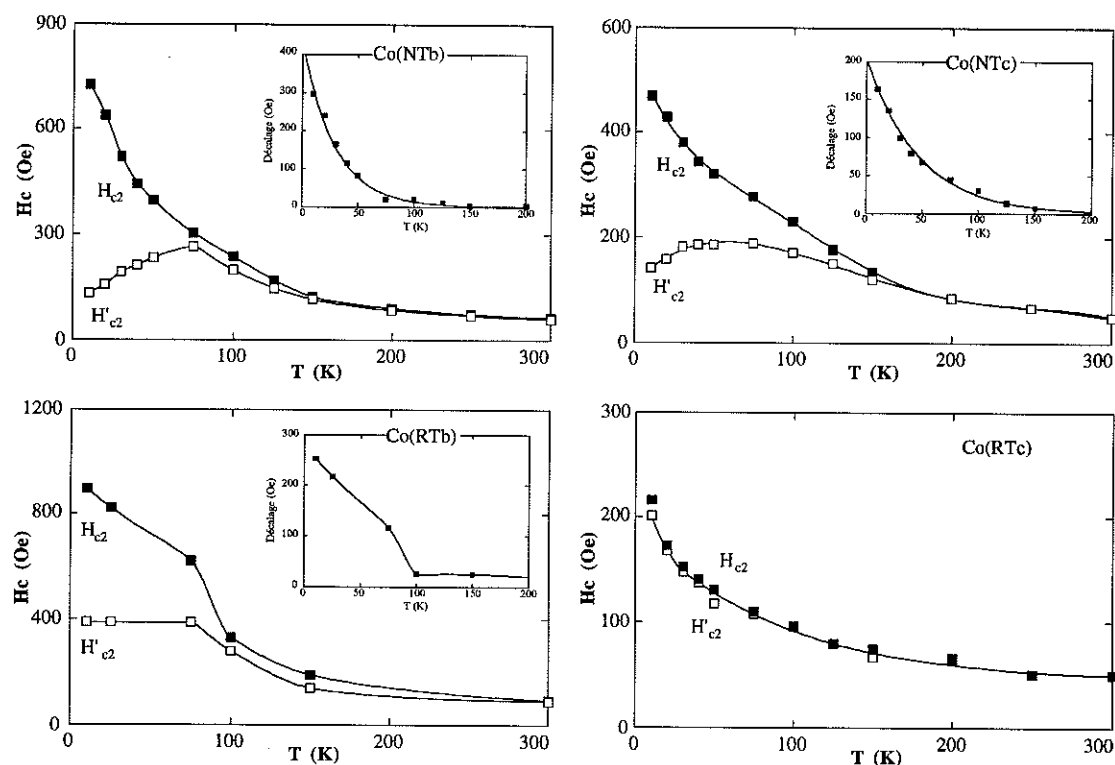


Figure III.32. Variations thermiques des champs coercitifs H_{c2} et H'_{c2} des échantillons de cobalt. En inserts sont tracés les valeurs du décalage des cycles.

Pour trois d'entre eux, le comportement observé est similaire à celui décrit précédemment: le décalage décroît en exponentielle de la température pour s'annuler à 150 K environ. L'échantillon Co(RTc) présente un cycle d'hystérésis symétrique jusqu'à 20 K, et la valeur du champ coercitif est nettement plus faible.

4.3.b) Échantillons de fer

Les champs coercitifs des échantillons de fer suivent des variations comparables, à cela près que le décalage des cycles apparaît à plus basses températures: environ 50 K pour Fe(RTb) et 30 K pour Fe(NTa) et Fe(NTb) (cf Figure III.32).

On peut remarquer que dans le cas de Fe(RTb), la dépendance thermique du champ coercitif est plus importante en dessous de 80 K, alors que les cycles sont encore symétriques. Le même comportement est observé sur l'échantillon Fe(RTc).

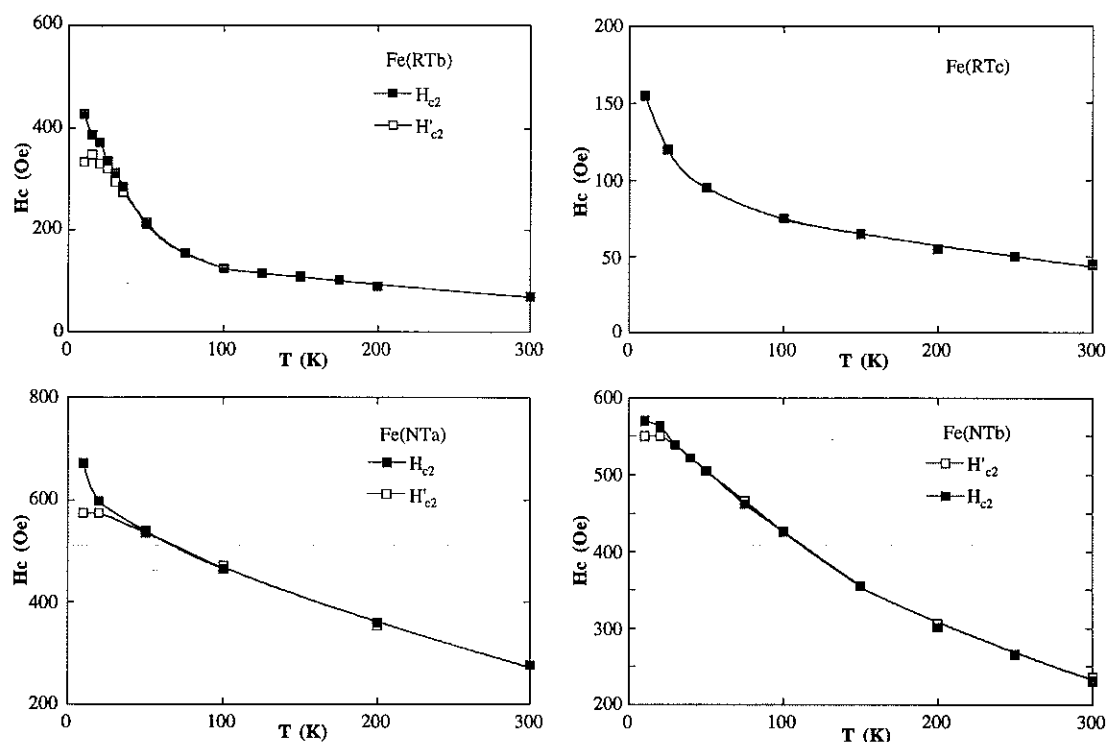


Figure III.33. Variations thermiques des champs coercitifs des échantillons de fer.

4.3.c) Echantillons de Nickel

Les mécanismes de retournement de l'aimantation des échantillons de nickel sont différents. Les cycles d'hystérésis ne présentent pas de signature de l'anisotropie d'échange au dessus de 10 K. De plus, l'anisotropie perpendiculaire induit une configuration en domaines particulière.

La partie gauche de la figure III.34 montre les variations thermiques du champ coercitif dans trois cas représentatifs.

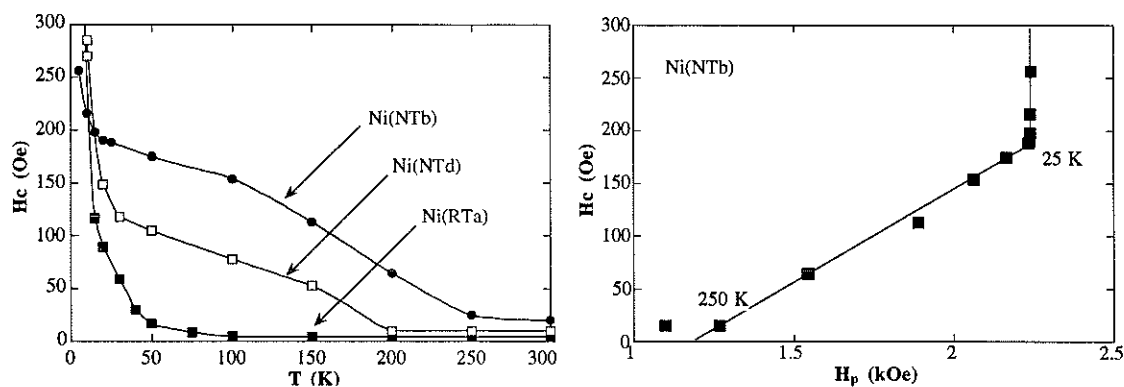


Figure III.34. A gauche sont tracées les variations thermiques du champ coercitif des échantillons de nickel. A droite, le champ coercitif de Ni(NTb) est représenté en fonction du champ d'anisotropie perpendiculaire.

Les courbes sont très différentes selon les échantillons. Pour Ni(RTa), qui présente la plus faible anisotropie perpendiculaire, H_c est quasiment constant entre 100 et 300 K. Par contre, en dessous de 50 K, il augmente rapidement quand la température décroît. Dans l'autre limite, pour Ni(NTb), qui présente une forte anisotropie perpendiculaire, l'allure des variations entre 30 K et 200 K est très différente de celles observées sur les échantillons de fer et de cobalt: les courbes présentent une concavité inversée. En dessous de 30 K, H_c croît rapidement, de façon analogue à l'échantillon Ni(RTa).

Pour comprendre le comportement de ces différents échantillons, il faut prendre en compte deux mécanismes complémentaires: l'activation thermique, et les variations du champ d'anisotropie perpendiculaire H_p . L'évolution de H_c en fonction de H_p est représentée sur la figure III.34 (à droite), dans le cas de l'échantillon Ni(NTb). Ce graphe met clairement en évidence deux régimes. Dans le premier (entre 30 K et 250 K), H_c est proportionnel à H_p . Au contraire, dans le second ($T < 30$ K), H_c augmente rapidement alors que H_p reste constant.

Ainsi, on peut conclure que les variations thermiques du champ coercitif des échantillons de nickel sont essentiellement dominées par les variations du champ d'anisotropie perpendiculaire au dessus de 30 K. A plus basse température, le rôle de l'activation thermique et de l'oxyde de surface devient prédominant.

4.3.d) Température d'apparition de l'anisotropie d'échange

La température d'apparition de l'anisotropie d'échange est donc de l'ordre de 150 K pour les échantillons de cobalt. Pour ceux de fer, selon les cas, elle est de 30 ou 100 K. Pour ces échantillons, ces températures correspondent aux anomalies observées sur les courbes d'aimantation en température (cf § III.4.1). Dans le cas du nickel, l'anisotropie d'échange a moins d'influence sur les cycles d'hystérésis. Toutefois, les variations thermiques de la susceptibilité et du champ coercitif montrent que l'effet de l'oxyde intervient à des températures comprises entre 20 et 50 K selon les cas.

Les modèles traitant des couplages ferro-antiferromagnétiques prévoient l'apparition de l'anisotropie d'échange en dessous de la température de Néel de la couche d'oxyde. Toutefois, l'étude de particules de cobalt passivées [Gangopadhyay 93] ou de bicouches Co(60 Å)/Co-Oxyde (20 Å) [Spagna 96] a montré que le décalage des cycles disparaît pour des températures comprises entre 100 et 150 K, nettement inférieures à la température de Néel du CoO massif (290 K). Gangopadhyay et al. proposent quatre possibilités pouvant expliquer ce comportement:

a) la température de Néel de l'oxyde de surface est réduite, en raison d'effets de taille finie

- b) l'oxyde de surface devient superparamagnétique.
- c) l'oxyde de surface devient magnétiquement doux.
- d) l'oxyde de surface est formé d'un mélange non stoechiométrique de CoO et de Co₃O₄. La température de disparition du décalage est comprise entre les températures de Néel des deux oxydes (290 K et 40 K respectivement).

Gangopadhyay et al. éliminent la première possibilité, arguant du fait que des particules de 60 Å de CoO ont une température de Néel de 270 K. Ils n'excluent pas les cas (c) et (d), mais la transition vers l'état superparamagnétique de l'oxyde leur semble l'explication la plus plausible.

Toutefois, des résultats récents obtenus par Ambrose et Chien [Ambrose 96] concluent à une réduction drastique de la température de Néel de couches mince de CoO, quand l'épaisseur devient inférieure à 40 Å environ. Par ailleurs, Van der Zaag et al. montrent que l'anisotropie d'échange de bicouches Fe₃O₄/CoO épitaxiées disparaît à des températures qui dépendent de l'épaisseur de la couche d'oxyde [Van der Zaag 96]. Le bon accord quantitatif entre leurs résultats et ceux de Spagna et al. avec les conclusions d'Ambrose et Chien tend à prouver que dans ce cas, l'anisotropie d'échange disparaît effectivement à la température de Néel de l'oxyde. Cependant, d'après ces références, la gamme de température 100-150 K obtenue pour nos échantillons correspondrait à des couches d'oxyde d'épaisseur 20 à 30 Å. D'après les mesures d'aimantation à la saturation, cette épaisseur est plutôt estimée de l'ordre de quelques angströms. Il faut d'ailleurs remarquer que dans ces références, les couches et interfaces métal-oxyde sont de haute qualité; le mécanisme mis en jeu peut être très différent de celui de particules oxydées a posteriori.

En supposant une peau d'oxyde de 3 Å d'épaisseur, recouvrant complètement les particules de diamètre 30 Å, on obtient une température de blocage superparamagnétique de 150 K pour une anisotropie de l'ordre de $7.5 \cdot 10^7$ erg/cm³, comparable à l'anisotropie du CoO massif ($1.1 \cdot 10^8$ erg/cm³ [Van der Zaag 96]). Cette interprétation semble donc possible.

Les deux dernières hypothèses (cas c et d) ne peuvent être exclues. Remarquons par exemple que les mesures d'absorption X effectuées sur ces échantillons ne mettent pas en évidence d'oxyde stoechiométrique [Tuaillon 95].

Pour les échantillons de fer, la diffraction des rayons X ainsi que la spectroscopie Mössbauer ont montré que la couronne d'oxyde entourant les particules est composée d'un mélange de phases Fe₃O₄ et γ -Fe₂O₃. Ces deux composés sont ferrimagnétiques dans l'état massif; le premier a une température de Curie $T_c=860$ K. Le second, instable, se transforme en α -Fe₂O₃ à 670 K (cette phase est antiferromagnétique avec une

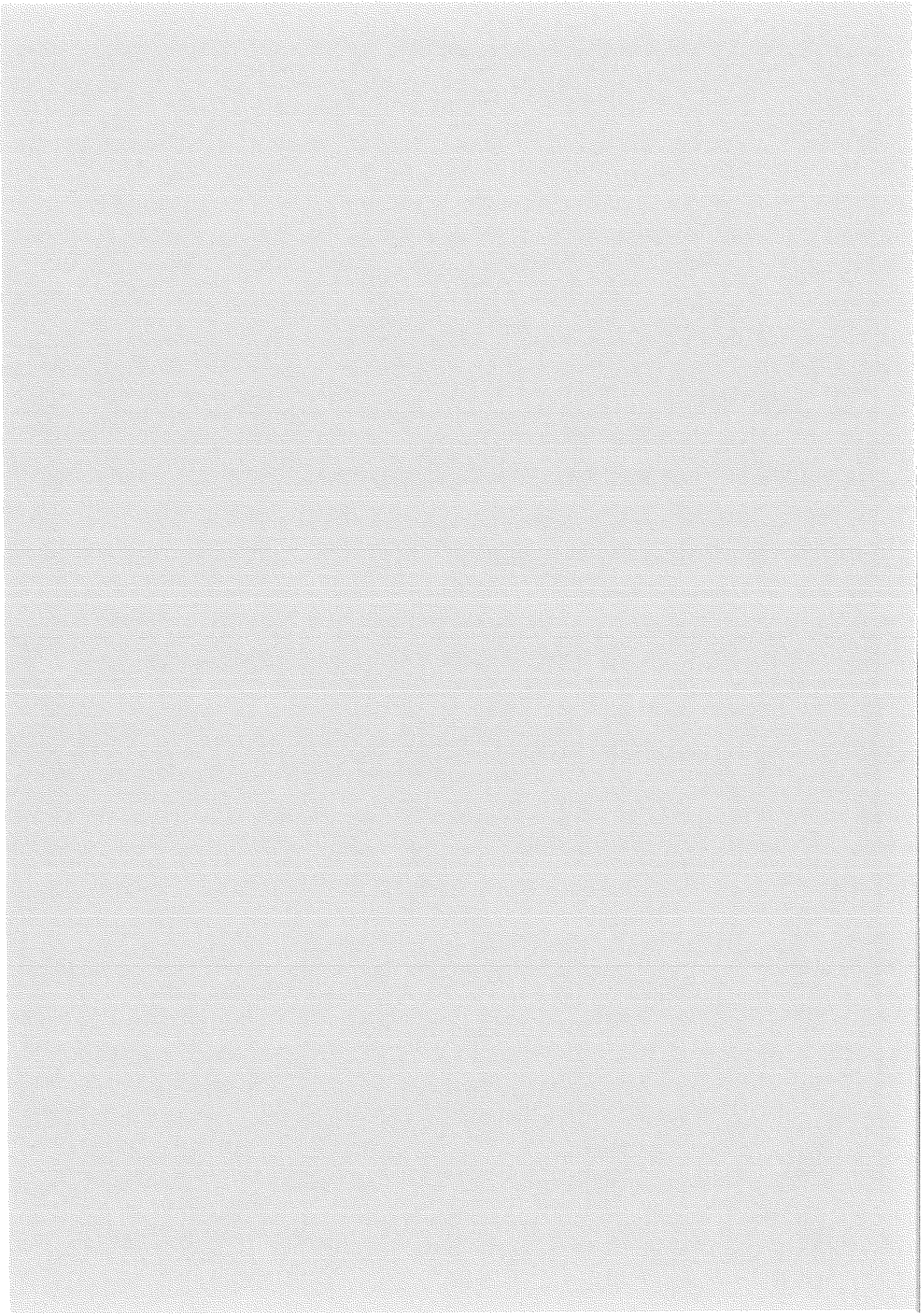
température de Néel de 950 K). Dans ce cas, les températures d'apparition du décalage des cycles sont donc beaucoup trop basses pour être expliquées par une réduction de la température d'ordre de l'oxyde. Si l'on fait l'hypothèse de la transition superparamagnétique de l'oxyde, en prenant $T_B=80$ K pour Fe(RTb) (température du changement de pente de la courbe $H_c(T)$), pour des particules de diamètre $d=55$ Å de diamètre et une couronne d'oxyde d'épaisseur $e=3$ Å, on obtient la constante d'anisotropie de l'oxyde de surface: 10^7 erg/cm³. Pour Fe(NTa) et Fe(NTb), avec $T_B=30$ K, $d=35$ Å et $e=3$ Å, on obtient exactement la même valeur de la constante d'anisotropie. Cette interprétation semble donc nettement plus réaliste.

III.5 Conclusion

Nous avons présenté l'étude des propriétés magnétiques de couches minces, formées d'empilements compacts de nanoparticules de fer, de cobalt et de nickel. Dans ces systèmes très concentrés, les particules sont en interactions d'échange.

Du fait de leur géométrie de couches minces, tous ces échantillons présentent un effet de forme important, qui tend à aligner l'aimantation dans le plan. Dans le cas du nickel et du cobalt, les mesures mettent en évidence des directions d'anisotropie cohérente, respectivement perpendiculaire et parallèle au plan des films. Ces anisotropies additionnelles sont d'origine magnétoélastique, liées aux contraintes induites lors du procédé d'élaboration. A une exception près, les échantillons de fer ne présentent pas d'anisotropie cohérente. Le modèle de l'anisotropie aléatoire, développé à l'origine pour les matériaux amorphes, permet de décrire parfaitement les courbes d'approche à la saturation à température ambiante. Cette analyse montre que l'anisotropie des particules est nettement supérieure à celle du fer massif. De plus, en raison de la compétition entre l'anisotropie aléatoire et l'échange, les domaines de corrélation ferromagnétique comportent seulement quelques centaines de particules.

Les mécanismes de coercivité des échantillons de fer et de cobalt sont fortement affectés par la présence de couches d'oxyde à la surface des grains. Au dessus d'une température critique, correspondant au blocage superparamagnétique de la couche d'oxyde, les cycles d'hystérésis sont symétriques, et le champ coercitif varie peu quand la température décroît. Par contre, à plus basse température, le couplage ferro-antiferromagnétique entre le coeur métallique des particules et la surface oxydée induit une anisotropie d'échange. Ainsi, les cycles d'hystérésis sont dissymétriques, et leur largeur augmente rapidement à basse température.



Chapitre IV

Assemblée de particules de cobalt dispersées dans un polymère

Ce chapitre est consacré à l'étude de nanoparticules de cobalt dispersées dans un polymère. Dans cet échantillon très dilué, les interactions sont peu importantes. Comme les particules ne sont pas identiques, les propriétés mesurées à l'échelle macroscopique sont interprétées en termes des distributions de taille, d'orientation et de champs de retournement.

IV.1) Présentation du composé	102
IV.2) Aimantation à saturation	103
IV.2.1) Exaltation du magnétisme	103
IV.2.2) Approche à saturation et aimantation spontanée	103
IV.3) Régime superparamagnétique	107
IV.3.1) Susceptibilité sous champ faible	107
IV.3.2) Isothermes	108
IV.4) Basses températures	110
IV.4.1) Aimantation rémanente	110
IV.4.2) Mécanismes de retournement	113
IV.4.3) Blocage superparamagnétique sous champ	117
IV.4.4) Rôle des interactions	121
IV.5) Conclusion	124

IV.1) Présentation du composé

Les échantillons présentés dans ce paragraphe ont été élaborés au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Décrivons brièvement la méthode de synthèse [Osuna 97].

Un précurseur organométallique, $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})^{12}$ en solution THF, est réduit sous 3 bars d'hydrogène à 360°C en présence d'un polymère, la polyvinylpyrrolidone (PVP). Au cours de la réaction, le complexe organométallique se transforme rapidement en nanoparticules. La solution est toutefois maintenue pendant 10 heures sous hydrogène pour permettre une réduction complète du précurseur. Finalement, l'addition de pentane permet de précipiter des paillettes noires, qui sont récupérées après filtrage et séchage.

Le rapport des masses de cobalt et de polymère est de 20% avant la réaction. Le produit obtenu est un colloïde comprenant 12.8 % ($\pm 0.1\%$) en masse de cobalt dilué dans le polymère. Cette proportion massique est déterminée par microanalyse chimique au service central d'analyse du CNRS (Vernaison).

Connaissant la densité du PVP (1 g/cm³) et du cobalt (8.9 g/cm³), la fraction volumique de particules est de l'ordre de 2%.

La microscopie électronique à transmission montre des particules bien dispersées, de forme sphérique et de diamètre moyen 20 Å. De plus, les clichés de microscopie mettent en évidence une structure inhabituelle: le coeur des particules semble cristallisé sous forme cubique centrée (cc). En surface, la maille est distordue et selon les cas, on observe des facettes bien cristallisées, ou des zones quasiment amorphes. Les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles confirment partiellement ces observations: les spectres ne peuvent être ajustés avec les structures hexagonale compacte et cubique faces centrées. Un meilleur accord est obtenu en supposant que 70% des particules ont une structure hexagonale, et 30% et une structure cubique centrée [Respaud 97].

La plupart des études effectuées sur des nanoparticules de cobalt ont mis en évidence une structure cubique faces centrées (voir par exemple chapitre III). La structure cubique centrée a été observée dans le cas de couches minces de cobalt épitaxiées sur de l'arséniure de gallium [Prinz 85], mais la raison de sa présence dans nos échantillons reste à élucider.

Pour les immobiliser, les paillettes de polymères sont mélangées à de l'huile de paraffine dans le porte-échantillon. Le composé n'est exposé à l'air que quelques minutes, lors de cette préparation.

IV.2) Aimantation à saturation

IV.2.1) Exaltation du magnétisme

Considérons l'aimantation mesurée au SQUID sous 70 kOe, à une température de 1.6 K, suffisamment basse pour que les fluctuations thermiques soient négligeables:

$$M(H=70\text{kOe})=177 (\pm 5) \text{ emu/g}_{\text{cobalt}}$$

soit un moment effectif par atome de cobalt:

$$\mu_{\text{atome Cobalt}}=1.87 (\pm 0.05) \mu_B.$$

Nous avons négligé la contribution du porte-échantillon, inférieure à 1% du signal à 70 kOe. De plus, signalons que la masse totale de cobalt est déterminée par simple pesée de l'échantillon, puisque la proportion de cobalt dans le polymère est connue avec précision (voir le paragraphe précédent).

L'aimantation à 70 kOe est donc nettement supérieure au moment de $1.7 \mu_B$ (166 emu/g) mesuré pour le cobalt massif dans ses phases habituelles hexagonale compacte et cubique faces centrées. Pour la phase cubique centrée, il existe peu de références dans la littérature. Toutefois, le moment par atome ne semble pas modifié [Bland 91, Liu 96].

Cette valeur anormalement élevée du moment par atome de cobalt semble donc être liée à la formation de nanoparticules.

IV.2.2) Approche à saturation et aimantation spontanée

La figure IV.1 montre l'approche à la saturation mesurée sous champ fort. Les résultats de magnétométrie SQUID (jusqu'à 70 kOe) sont complétés par une courbe obtenue en champs pulsés, jusqu'à 350 kOe.

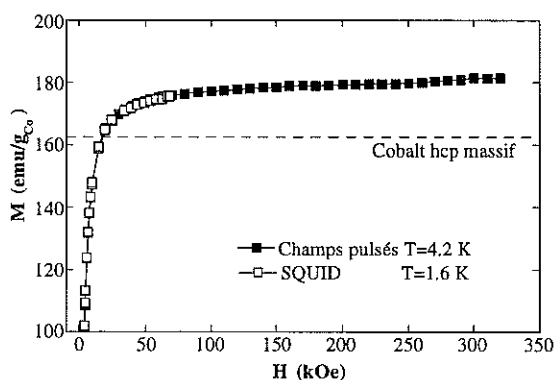


Figure IV.1.

Approche à la saturation pour une assemblée de nanoparticules de cobalt dispersées dans un polymère (PVP).

Les mesures sous champ pulsé ont été effectuées par M. Respaud au SNCMP à Toulouse.

Jusqu'à des champs de 350 kOe, l'aimantation ne sature pas. Au dessus de 100 kOe, les variations sont approximativement linéaires:

$$M(H) = M_{SHF} + \chi_{HF} \cdot H \quad \text{avec} \quad M_{SHF} = 175 \text{ emu/g}_{\text{cobalt}}$$

$$\text{et} \quad \chi_{HF} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ emu/g}_{\text{cobalt/kOe}}^{-1}$$

A plus bas champs, l'aimantation décroît rapidement. Comme les particules sont orientées de façon aléatoire, et sont quasiment indépendantes (étant donnée la faible concentration volumique), l'approche à saturation devrait pouvoir être ajustée selon la forme classique en $1/H^2$ (expression (20) du chapitre II). En fait, cette relation ne permet pas d'ajuster correctement les mesures, sauf si l'on suppose que l'aimantation spontanée augmente avec le champ. Finalement, la courbe d'aimantation est parfaitement décrite par l'expression suivante:

$$M(H) = M_S \cdot \left(1 - \frac{H_0}{H}\right) + \chi'_{HF} \cdot H \quad (1)$$

L'ajustement des mesures dans une gamme de champs comprise entre 5 et 350 kOe est excellent, et conduit aux valeurs:

$$M_S = 180 \text{ emu/g}_{\text{cobalt}} \text{ soit } \mu_{\text{atome Cobalt}} = 1.90 \mu_B$$

$$H_0 = 1.76 \text{ kOe}$$

$$\chi'_{HF} = 5.9 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}_{\text{cobalt/kOe}}^{-1}$$

L'aimantation spontanée M_S est supérieure d'environ 10% à celle du cobalt massif. La susceptibilité à fort champ χ'_{HF} est également plus élevée (pour le cobalt massif, elle est de l'ordre de $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}_{\text{cobalt/kOe}}^{-1}$ [Wolfarth]).

Signalons que pour des particules plus petites (18 Å de diamètre), élaborées par la même technique, ce comportement est encore plus accentué: le même ajustement conduit à un moment de $2 \mu_B$ par atome de cobalt, et une susceptibilité à champs forts de l'ordre de $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ emu/g}_{\text{cobalt/kOe}}^{-1}$ [Respaud 97].

La valeur élevée du moment moyen par atome est cohérente avec les résultats publiés dans la littérature sur des nanoparticules de cobalt élaborées par la technique des micelles inverses [Chen 94] ou des agrégats libres [Bucher 91, Billas 93&97]. Cette propriété spécifique aux systèmes de dimension mésoscopique est attribuée à l'exaltation du magnétisme de surface, causée par la baisse de coordination (voir par exemple [Erikson 92]).

L'allure de la courbe d'approche à la saturation est inhabituelle pour un système de particules dispersées. Dans un matériau polycristallin ou nanocristallin, une loi en $1/H$ peut être observée à relativement bas champ. Néel a interprété ce comportement en invoquant des inhomogénéités d'aimantation dans le matériau, provoquées par exemple par la présence de cavités non magnétiques [Herpin]. Par contre, dans le cas de nanoparticules, l'approche à la saturation est en général liée à la rotation réversible des moments vers la direction du champ, et suit une loi en $1/H^2$. Notons que cette variation ne dépend pas d'éventuelles distributions de volumes ou d'anisotropie.

Dans notre cas, la loi en $1/H$ traduit l'absence de saturation (abstraction faite de la variation linéaire) jusqu'à des champs de l'ordre de 80 kOe. Remarquons que Chen et al. rapportent un comportement similaire; les courbes d'aimantation mesurées à 2 K ne saturent pas jusqu'à 60 kOe (valeur maximale de leur expérience). De plus, les variations sont également décrites par une loi en $1/H$.

Un tel comportement pourrait provenir d'un effet de "spin canting", souvent observé pour des particules d'oxydes ferri ou antiferromagnétiques (cf chapitre II, §4.2.c). Toutefois, dans notre cas, une oxydation, même partielle, se traduit par une chute rapide de l'aimantation: après quelques heures d'exposition à l'air, l'aimantation des échantillons est réduite d'un facteur deux. Ainsi, étant donnée la valeur élevée du moment à saturation mesuré sur cet échantillon, l'oxydation doit être très limitée.

Pour éclaircir l'origine de la forme particulière de la courbe d'approche à la saturation, nous avons ajusté les mesures selon l'expression classique en $1/H^2$ (équation (20) du chapitre II), en supposant que l'aimantation spontanée varie avec le champ. La figure IV.2 montre la courbe obtenue.

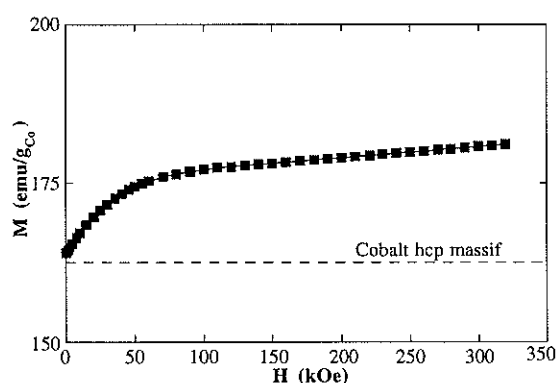


Figure IV.2.

Variations de l'aimantation spontanée par gramme de cobalt, en fonction du champ appliqué. Cette courbe est déduite de l'ajustement de l'approche à la saturation (présenté Figure IV.1) selon l'expression classique en $1/H^2$ (équation (20) du chapitre II).

Avec cet ajustement, la valeur de l'aimantation spontanée à champ nul est $M_S = 165 \text{ emu/g}_{\text{cobalt}}$ ($\mu_{\text{atome Cobalt}} = 1.75 \mu_B$) légèrement supérieure à celle du massif. Par contre, elle augmente rapidement sous champ appliqué. Le champ d'anisotropie est de l'ordre de $H_a = 13 \text{ kOe}$. Les mesures présentées par la suite seront normalisées à cette valeur de l'aimantation spontanée.

Une autre possibilité consiste à envisager que l'anisotropie varie avec le champ. En utilisant les valeurs de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité à fort champ obtenues par l'ajustement selon l'expression (1), on calcule alors la courbe $H_a(H)$ (cf Figure IV.3).

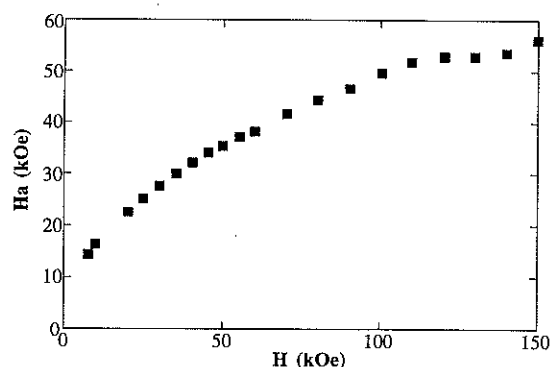


Figure IV.3.

Variations du champ d'anisotropie H_a en fonction du champ appliqué. Cette courbe est déduite de l'ajustement de l'approche à la saturation (présenté Figure IV.1) selon l'expression classique en $1/H^2$ (équation (20) du chapitre II).

En conclusion, les mesures mettent clairement en évidence l'exaltation du magnétisme dans ces nanoparticules de cobalt. La loi d'approche à la saturation n'est pas compatible avec un mécanisme de rotations réversibles de l'aimantation des particules. Elle suggère un processus plus complexe, pouvant résulter d'une augmentation de l'aimantation spontanée ou de l'anisotropie sous fort champ appliqué.

IV.3) Régime superparamagnétique

IV.3.1) Susceptibilité sous champ faible

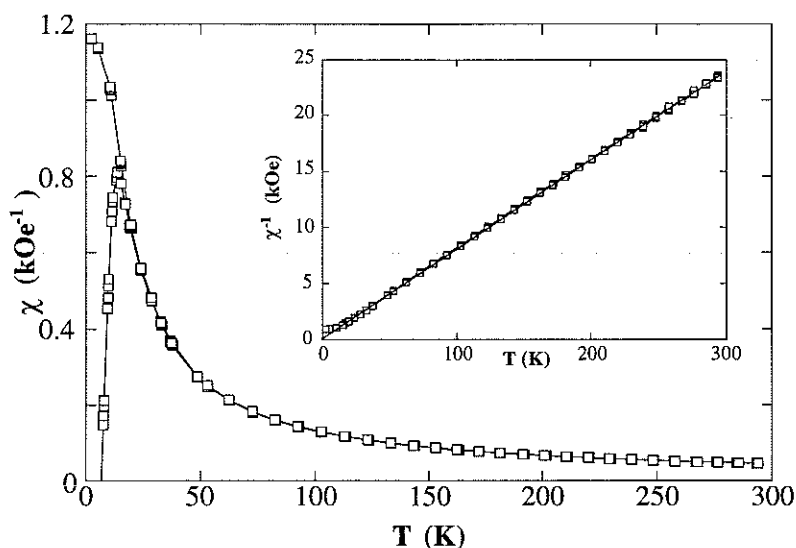


Figure IV.4. Susceptibilité réduite, mesurée sous un champ de 20 Oe dans le protocole ZFC-FC. L'insert montre la relation linéaire entre l'inverse de la susceptibilité FC et la température dans le régime superparamagnétique.

La figure IV.4 montre les variations de la susceptibilité réduite ($\chi=M/M_s/H$), mesurée à bas champ, dans le protocole ZFC-FC. Cette courbe présente l'hystérésis thermomagnétique caractéristique du blocage superparamagnétique d'une assemblée de particules peu distribuées en taille.

Aux plus basses températures, dans le protocole ZFC, la plupart des particules sont bloquées sur leurs axes d'anisotropie, dont les orientations sont aléatoires ; à champ nul, l'aimantation résultante est nulle, et la susceptibilité à bas champ est faible. Par contre, à plus hautes températures, les particules se débloquent progressivement pour s'aligner sur la direction du champ, conduisant à une augmentation de susceptibilité. Ce mécanisme est en compétition avec les fluctuations thermiques qui, au contraire, entraînent la diminution de la susceptibilité des particules superparamagnétiques. La courbe ZFC présente donc une dépendance en température non monotone, et passe par un maximum à $T_g=13.5$ K. Dans le protocole FC, à basses températures, l'aimantation des particules se bloque également sur les directions d'anisotropie, dans le demi hémisphère sélectionné par la direction du champ. L'aimantation résultante est donc non nulle.

L'hystérésis thermomagnétique apparaît à une température légèrement supérieure à T_g , montrant la faible dispersion en taille. En effet, si la distribution des volumes est étalée,

les particules se bloquent progressivement sur une large gamme de températures; dans ce cas, l'hystérésis thermomagnétique apparaît à une température nettement supérieure à T_g . Dans un premier temps, nous allons donc négliger l'effet de la distribution.

L'insert de la figure IV.3 présente l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. La dépendance est linéaire depuis la température ambiante jusqu'au blocage, et la courbe s'ajuste parfaitement selon une loi de Curie-Weiss:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2)$$

avec $C = 13.5 \pm 0.5 \text{ kOe}^{-1} \cdot \text{K}$ et $\theta_p = -1 \pm 2 \text{ K}$.

La constante de Curie C est directement reliée au moment μ par particule. En négligeant toute distribution, elle s'écrit $C = \mu / 3k_B$. On calcule alors la valeur du moment: $\mu \approx 600 \pm 30 \mu_B$ /particule.

Remarquons que l'accord avec la loi de Curie-Weiss est parfait jusqu'à 300 K, indiquant que le moment magnétique des particules n'évolue quasiment pas avec la température.

Par ailleurs, la température θ_p est basse, ce qui indique l'existence de faibles interactions et confirme l'absence d'agglomération des particules. De plus, θ_p est négative, laissant supposer que ces interactions sont de nature démagnétisantes. Toutefois, étant donnée leur peu d'importance, on peut les négliger dans une première approche.

IV.3.2) Isothermes

La figure IV.5 présente trois isothermes, tracées en fonction de la variable réduite H/T . A hautes températures (100 et 200 K), les mesures se superposent parfaitement sur une courbe maîtresse, comme prévu par le modèle du superparamagnétisme. Elles sont très bien décrites par une fonction de Langevin, avec un moment par particule $600 \mu_B$ (ligne continue sur la figure IV.5). La variation du moment avec le champ appliqué, déterminée dans le paragraphe précédent (cf figure IV.2) est prise en compte dans l'expression de la fonction de Langevin.

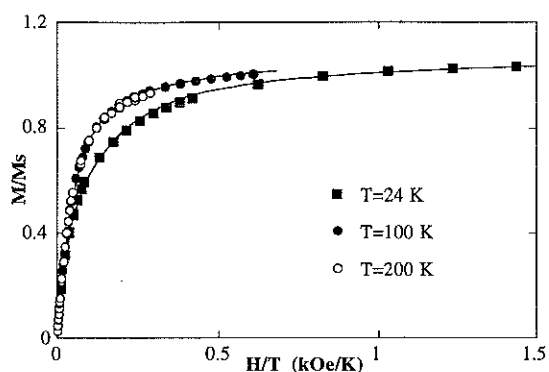


Figure IV.5

Isothermes mesurées à trois températures dans le régime superparamagnétique, tracées en fonction de la variable réduite H/T .

A 24 K, la loi d'échelle ne s'applique plus. Toutefois, si l'on prend en compte l'anisotropie des particules, la fonction de Langevin modifiée (cf chapitre II §II.1.4) permet d'ajuster correctement la mesure; la ligne continue tracée sur la figure IV.4 est calculée pour une énergie d'anisotropie $E_b = KV = 160$ K. Pour des particules sphériques de diamètre 20 Å, la constante d'anisotropie est de l'ordre de $K = 5 \cdot 10^6$ erg/cm³.

Les propriétés de l'échantillon à hautes températures sont bien décrites dans le cadre du superparamagnétisme. Le moment moyen par particule est de l'ordre de 600 μ_B à bas champ, et l'énergie d'anisotropie de 160 K. Notons que la distribution des volumes des particules est suffisamment étroite pour qu'il ne soit pas nécessaire de la prendre en compte pour analyser les mesures. De plus, les interactions entre particules sont faibles.

IV.4) Basses températures

Quand la température diminue, l'aimantation des particules se bloque sur leur direction d'anisotropie: les fluctuations thermiques ne sont plus suffisantes pour franchir la barrière d'anisotropie. En présence de distributions (de volumes ou de champ de retournement), les barrières d'énergie sont également distribuées. A basses températures, des particules bloquées et superparamagnétiques vont coexister. Ainsi, à la différence du régime superparamagnétique décrit ci dessus, même une distribution de barrières d'énergie étroite peut influencer considérablement les propriétés mesurées.

Dans le cas général, l'expression de la distribution de barrières E_b est complexe. Cependant, à champ nul, l'énergie de barrière s'écrit simplement $E_b=KV$. Si l'anisotropie ne dépend pas des dimensions des particules, la distribution est directement proportionnelle à la distribution de volumes. Nous allons donc dans un premier temps présenter l'étude de l'aimantation rémanente.

IV.4.1) Aimantation rémanente

4.1.a) Distribution des températures de blocage

La figure IV.6 représente les variations de l'aimantation rémanente $M_r(T)$, mesurées à chaque température après saturation de l'échantillon sous 60 kOe.

L'aimantation rémanente est proche de $M_S/2$ à température nulle, comme attendu pour une assemblée de particules désorientées à anisotropie uniaxiale. Au contraire, pour $T>15K$, les plus grosses particules de la distribution deviennent superparamagnétiques et M_r tend vers zéro.

L'insert de la figure IV.6 représente la courbe $1/T \cdot \partial M_r / \partial T$. Nous avons vu au chapitre II que si l'anisotropie ne dépend pas du volume des particules, cette grandeur est proportionnelle à la distribution des températures de blocage (identique aux distributions de barrières et de volume, à champ nul). La courbe est ajustée selon une distribution lognormale:

$$f(T_B) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot T_B \cdot \sigma} \cdot \exp \left(- \left(\ln \left(\frac{T_B}{T_{B0}} \right) \right)^2 \cdot \frac{1}{2 \cdot \sigma^2} \right) \quad (3)$$

Le meilleur ajustement est obtenu pour $T_{B0}=3.62$ K et $\sigma=0.73$. La valeur moyenne est alors donnée par $T_{Bm}=T_{B0} \cdot \exp(\sigma^2/2)= 4.7$ K. Cette valeur est nettement inférieure au

maximum de la courbe ZFC à $T_g=13.5$ K. En effet, dans ce cas, ce sont les plus grosses particules de la distribution qui dominent les variations; la détermination de la constante d'anisotropie à partir de T_g conduit généralement à une valeur largement surestimée. Ainsi, même si elle est très étroite, la distribution de barrières doit être prise en compte dans cette gamme de températures.

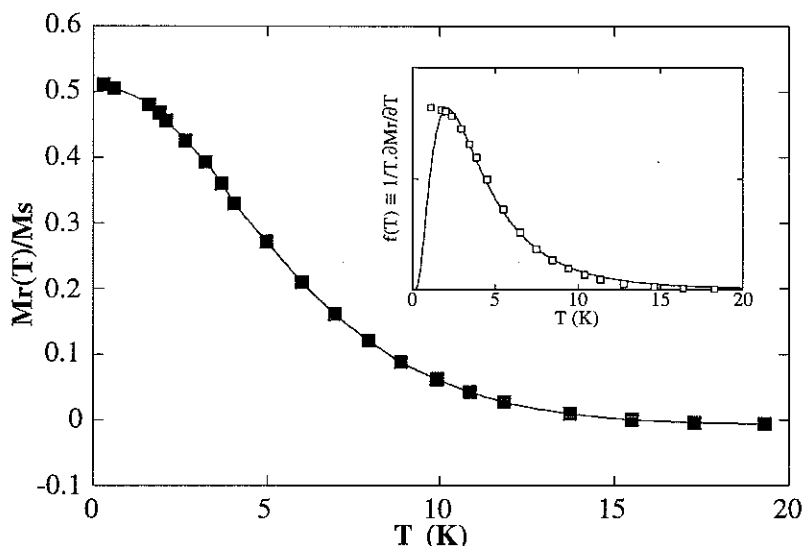


Figure IV.6. Variations thermiques de l'aimantation rémanente. Les mesures sont effectuées à chaque température après saturation sous un champ de 60 kOe. Les points à 0.3 et 0.6 K ont été mesurés sur le magnétomètre de C. Paulsen, au CRTBT. La dérivée $1/T \cdot \partial Mr / \partial T$ est tracée en insert.

4.1.b) Relaxation et distribution des barrières d'énergie

La relaxation de l'aimantation rémanente est mesurée selon le protocole suivant: l'échantillon est d'abord refroidi sans champ jusqu'à 1.6 K, puis saturé sous 60 kOe. Le champ est alors ramené à zéro pour effectuer la mesure, pendant environ 2 heures. Les autres traînages sont effectués de la même façon, dans l'ordre des températures croissantes.

La partie gauche de la figure IV.7 montre les traînages à trois températures. L'aimantation relaxe en logarithme du temps, et on peut déterminer la viscosité magnétique $S = \partial M / \partial \ln(t)$, représentée sur la partie droite. Il faut remarquer que S dépend de la température jusqu'à 0.3 K; la transition vers un éventuel régime quantique, avec une relaxation par effet tunnel, se produit donc à une température inférieure à 0.3 K.

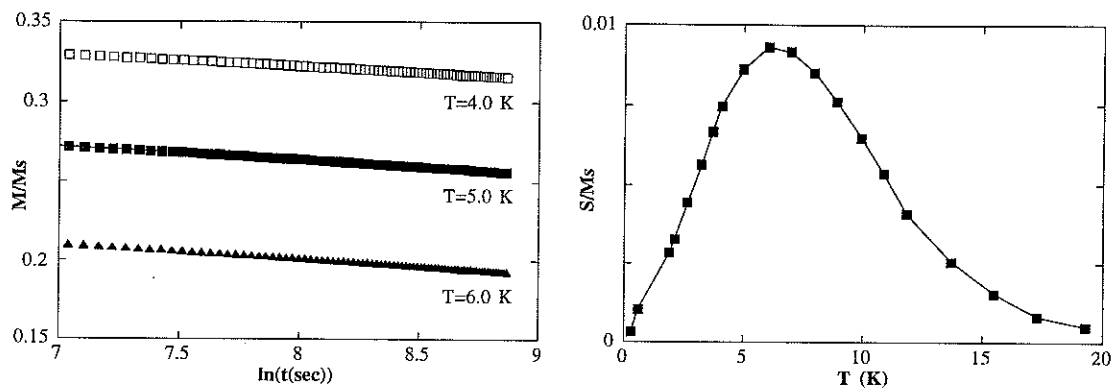


Figure IV.7. Sur la figure de droite, trois mesures de relaxation de l'aimantation rémanente sont tracées en fonction du logarithme du temps. La courbe de gauche montre les variations thermiques de la viscosité magnétique $S=\partial M/\partial \ln(t)$.

Dans le modèle de la relaxation par activation thermique, la courbe $S(T)$ reflète la distribution des barrières d'énergie (ou des températures de blocage): $S(T) \approx T^2 \cdot f(T)$ (cf chapitre II). S doit donc être proportionnelle à $T \cdot \partial M_r / \partial T \approx T^2 \cdot f(T)$. La figure IV.8 montre la comparaison entre ces deux courbes (normalisées arbitrairement à leur maximum). L'accord est excellent dans toute la gamme de température.

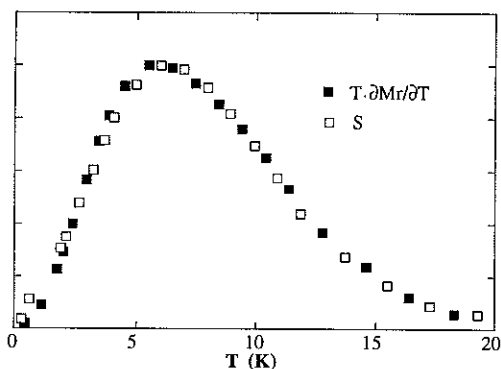


Figure IV.8

Comparaison des variations thermiques de S et de $T \cdot \partial M / \partial T$.

D'après le modèle, ces deux grandeurs sont proportionnelles.

Les deux courbes sont normalisées arbitrairement à leur maximum.

Pour conclure cette étude, nous présentons sur la figure IV.9 une loi d'échelle appliquée aux mesures de relaxation effectuées entre 1.6 K et 19 K: d'après le modèle présenté au chapitre II, les courbes à différentes températures se superposent sur une courbe maîtresse fonction de l'énergie d'activation thermique $E=k_B \cdot T \cdot \ln(t/\tau_0)$.

On constate un bon accord dans toute la gamme de températures, pour une valeur de $\tau_0=5 \cdot 10^{-12}$ sec.

A partir des valeurs de τ_0 , de la température moyenne de blocage, $T_{Bm}=4.7$ K et du temps caractéristique de la mesure (100 sec), la barrière d'énergie moyenne peut être calculée: $E_{bm}=k_B \cdot T_{Bm} \cdot \ln(t_{mes}/\tau_0)=145$ K. Ce résultat est en bon accord avec la valeur déterminée dans le régime superparamagnétique (160 K).

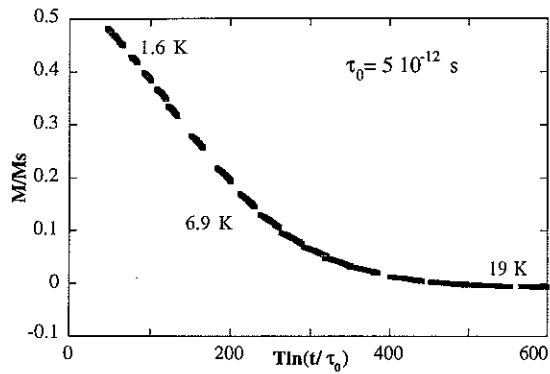


Figure IV.9.

Loi d'échelle regroupant les mesures de relaxation entre 1.6 K et 19 K. Les mesures sont tracées en fonction de la variable réduite $T \ln(t/\tau_0)$.

A champ nul, les mesures sont donc bien décrites par les modèles classiques d'activation thermique, en supposant l'anisotropie constante et en prenant seulement en compte la distribution des barrières d'énergie. Cette dernière peut être ajustée selon une fonction lognormale, avec une valeur moyenne $E_{bm}=145$ K ($T_{Bm}=4.7$ K) et un écart quadratique moyen $\sigma=0.7$.

IV.4.2) Mécanismes de retournement

4.2.a) Cycles d'hystérésis

La figure IV.10 présente les cycles d'hystérésis à quatre températures. Les mesures sont effectuées entre 60 et - 60 kOe. Dans ces conditions, les courbes sont indépendantes du protocole de refroidissement (ZFC ou FC).

Le champ coercitif et la largeur des cycles décroît rapidement quand la température augmente sous l'effet des fluctuations thermiques. Au contraire, la courbe de désaimantation dans le premier quadrant dépend faiblement de la température. Le champ de saturation nécessaire pour atteindre une variation réversible de l'aimantation est très élevé, de l'ordre de 30 kOe à 1.6 K, soit 15 fois le champ coercitif H_c . Dans le modèle de Stoner et Wolfarth, pour une assemblée de particules non orientées, l'aimantation varie de façon réversible pour $H > 1.6 \cdot H_c$ à température nulle, et pour des champs inférieurs à température finie (cf chapitre II).

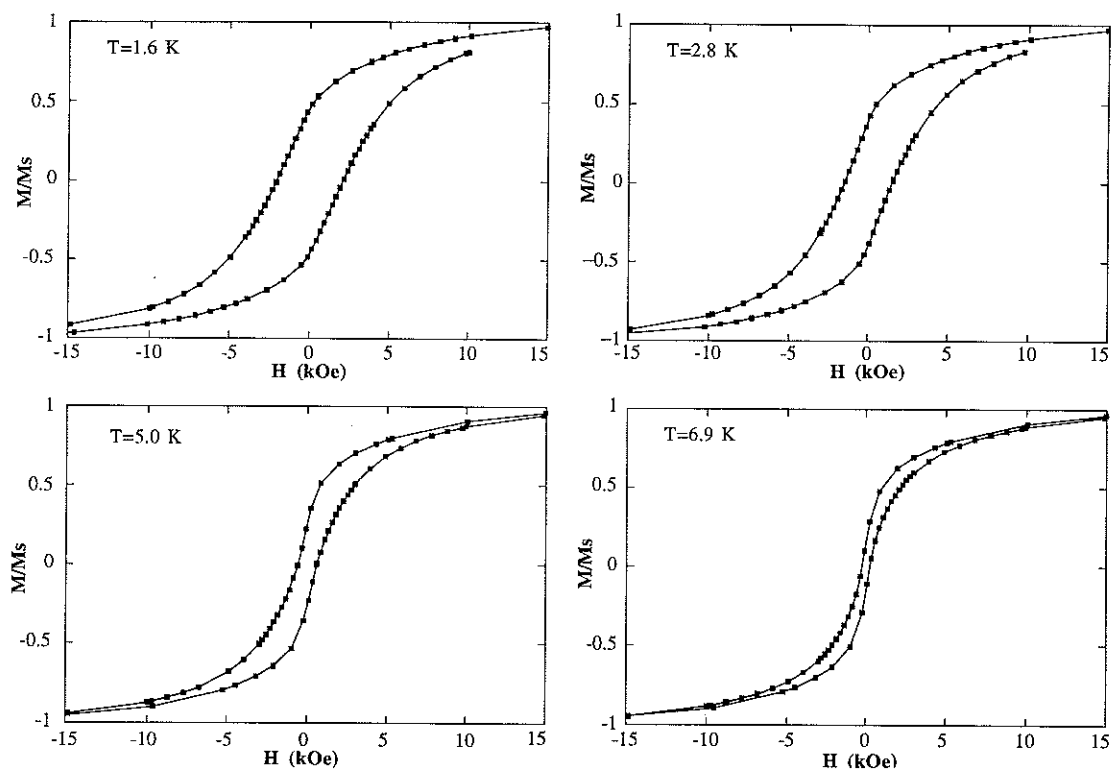


Figure IV.10. Cycles d'hystérésis mesurés à quatre températures.

Remarquons que dans cette gamme de température, des particules bloquées et superparamagnétiques coexistent. Ainsi, les cycles d'hystérésis présentés ci-dessus résultent à la fois des retournement irréversibles des particules bloquées, mais également de la contribution réversible des particules superparamagnétiques. Quand la température de mesure augmente, la proportion des particules superparamagnétiques augmente. Par conséquent, il n'est, par exemple, pas possible de décrire les variations thermiques du champ coercitif selon l'expression analytique simple (23) du chapitre II. L'étude de la susceptibilité irréversible va maintenant nous permettre de séparer les contributions des deux types de particules.

4.2.b) Distributions de champs de retournement

Les mesures des variations irréversibles de l'aimantation sont effectuées selon le protocole de désaimantation continue (DC): une fois la température de mesure stabilisée, l'échantillon est saturé sous un champ positif de l'ordre de 50 kOe. Il est ensuite désaimanté jusqu'à un champ négatif H , avant que l'on ramène le champ à zéro pour effectuer la mesure d'aimantation M_{DC} . La variation de M_{DC} en fonction de H est seulement déterminée par les particules qui ont subi une modification irréversible de leur aimantation entre le champ zéro et H . Par conséquent, seules les particules bloquées à la température de mesure participent à la mesure.

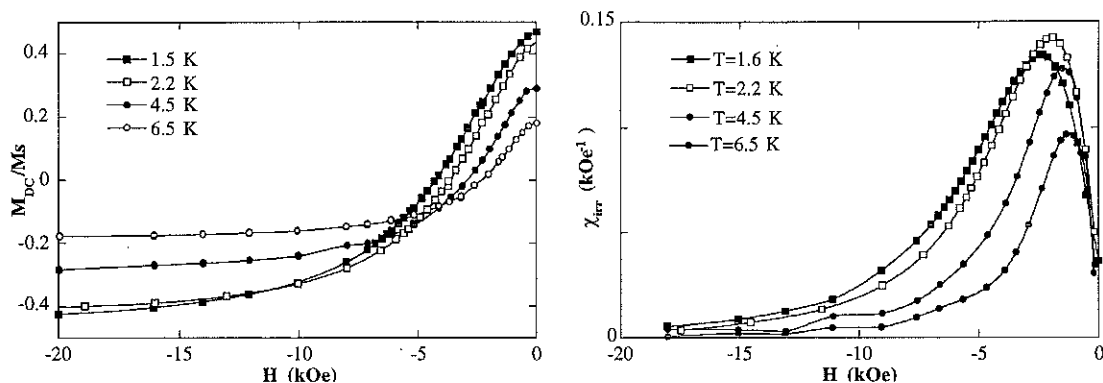


Figure IV.11. A gauche sont représentées les variations irréversibles de l'aimantation, mesurées dans le protocole DC à quatre températures. La figure de droite montre la susceptibilité irréversible réduite $\chi_{irr} = \partial M_{DC} / \partial H / M_S$.

La figure IV.11 (à gauche) montre les courbes obtenues à quatre températures. Les valeurs mesurées à $H=0$ et quand H tend vers l'infini correspondent à l'aimantation rémanente M_r étudiée auparavant.

La susceptibilité irréversible réduite, $\chi_{irr} = \partial M_{DC} / \partial H / M_S$, est présentée sur la figure de droite. Cette grandeur est proportionnelle à la distribution de champs de retournement des particules, c'est à dire à la proportion de l'aimantation totale qui se retourne au champ H .

Contrairement au cas de l'aimantation rémanente, il n'existe pas de relation simple permettant de déduire la proportion des particules qui se retournent à ce champ. En effet, à température finie, les conséquences de la désorientation et de la distribution de températures de blocage (ou de volume) sont convoluées (cf chapitre II). A titre de comparaison, la figure IV.12 montre les distributions de champ de retournement calculées numériquement dans le modèle de Stoner et Wolfarth, pour une orientation aléatoire des particules, avec la distribution de températures de blocage déterminée au paragraphe IV.4.1. L'anisotropie est supposée constante. Le calcul est effectué selon la méthode proposée par Pfeiffer [Pfeiffer 90a]: l'aimantation irréversible à $T=0$ est donnée par l'expression (21) du chapitre II. Le champ de retournement à température finie est déterminé pour chaque volume selon l'expression (23).

Qualitativement, les courbes calculées sont en accord avec l'expérience. Sous l'effet de la température, les distributions se décalent vers les bas champs. Toutefois, il n'est pas possible d'obtenir un accord quantitatif avec les hypothèses du calcul. En effet, les courbes mesurées ne s'annulent pas jusqu'à des champs élevés, confirmant les observations effectuées sur les cycles d'hystérésis. De plus, à bas champ, elles sont quasiment indépendantes de la température. Les distributions de champs de retournement mesurées ne peuvent être attribuées uniquement à l'effet de la désorientation.

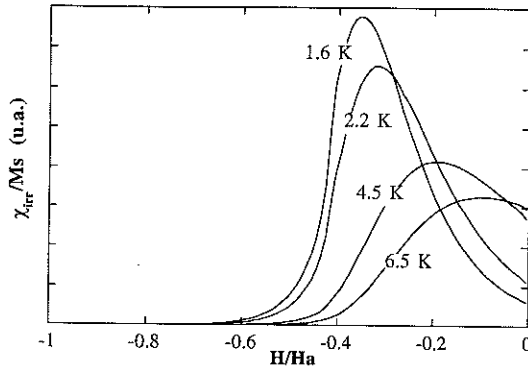


Figure IV.12.

Distributions de champs de retournement calculées dans l'hypothèse d'un retournement cohérent de l'aimantation, en utilisant la distribution de températures de blocage déterminée au § IV.4.1.

La figure IV.13 montre la susceptibilité irréversible calculée pour les températures de mesure, en supposant une distribution lognormale des champs de retournement à température nulle. Dans ce calcul, nous avons également fait l'hypothèse que cette distribution n'est pas corrélée à celle des températures de blocage, et négligé l'effet de la désorientation.

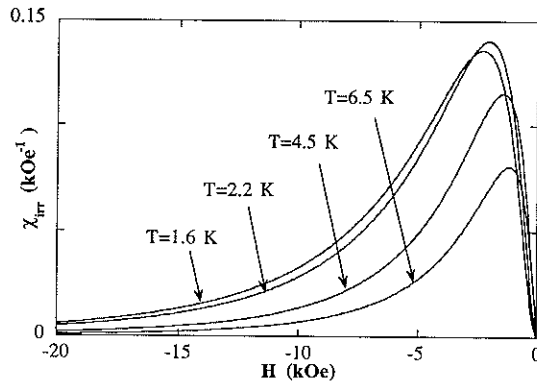


Figure IV.13.

Susceptibilité irréversible calculée en supposant une distribution lognormale de champs de retournement à température nulle.

Les courbes calculées reproduisent bien les mesures, pour une distribution log-normale centrée sur 8 kOe, avec une largeur $\sigma=0.83$.

4.2.c) Relaxation

Les mesures de relaxation sous champ sont effectuées selon le protocole décrit au paragraphe 4.1.b. De la même façon, l'aimantation relaxe en logarithme du temps, permettant de définir $S=\partial M/\partial \ln t$. Les courbes $S(H)$, normalisées à l'aimantation à saturation, sont tracées sur la figure IV.14.

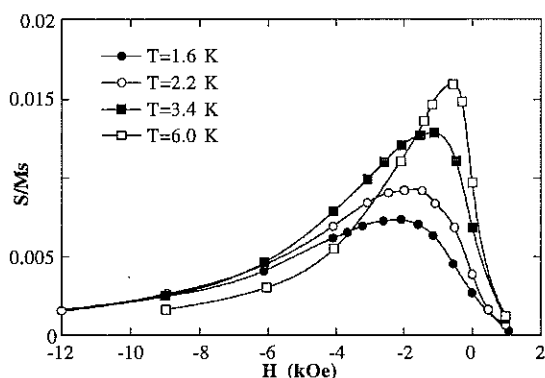


Figure IV.14.

Viscosité magnétique $S = \partial M / \partial \ln(t)$ mesurée en fonction du champ, à différentes températures.

Les courbes passent par un maximum, qui augmente avec la température alors qu'au contraire, le champ correspondant décroît. Ces deux aspects sont cohérents avec une relaxation par activation thermique.

Par contre, pour $H > 5$ kOe, la relaxation décroît lentement avec le champ, et elle est quasiment indépendante de la température quand $T < 4$ K. Ces mesures confirment donc les résultats précédents: des retournements irréversibles sont observés à champ fort. De plus, ils semblent indépendants de la température en dessous de 4 K.

IV.4.3) Blocage superparamagnétique sous champ

Nous avons vu au début de cette partie que la température T_g , correspondant au maximum de susceptibilité de la courbe ZFC, était de l'ordre de 13.5 K à bas champ. Cependant, cette température dépend du champ appliqué. En effet, dans le cas d'une assemblée de particules identiques, le pic de susceptibilité correspond simplement à la température de blocage, qui décroît sous champ, comme nous l'avons vu au chapitre II (cf Figure II.5). Par contre, pour un système présentant une distribution de volume, ce maximum de susceptibilité résulte d'un effet de moyenne, et ne peut être relié directement à la température de blocage.

L'étude des variations de T_g a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux depuis quelques années. Les comportements observés sont très divers. La plupart des auteurs rapportent une décroissance monotone de T_g quand le champ augmente [Söffge 81, El Hilo 92b]. Ce comportement semble a priori cohérent avec les variations de la température de blocage des différentes particules de la distribution. Toutefois, l'étude de particules de FeC diluées dans un liquide montre que T_g croît avec le champ [Linderoth 93, Hanson 95]. Enfin, dans plusieurs cas, les variations ne sont pas monotones: T_g croît à bas champs, puis décroît à plus forts champs (voir [Luo 91] dans le cas d'un ferrofluide, [Gider 96, Tejada 97, Sappey 97] pour des particules de ferritine).

4.3.a) Résultats expérimentaux

Nous présentons sur la figure IV.15 les variations de la susceptibilité avec la température, mesurée dans le protocole ZFC pour différentes valeurs du champ.

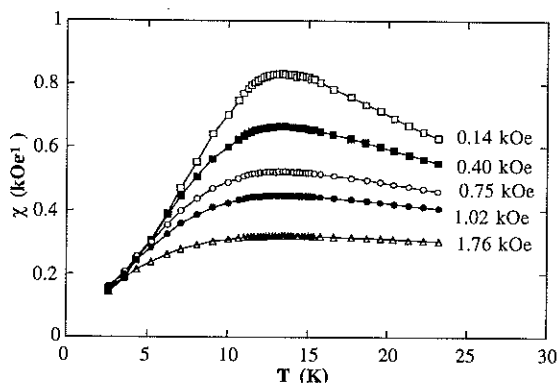


Figure IV.15.

Susceptibilité mesurée dans le protocole ZFC pour différents champs appliqués. Les courbes passent par un maximum à $T_g(H)$.

La mesure des variations de T_g en fonction du champ est délicate à réaliser avec notre appareillage: la bobine supraconductrice possède un champ rémanent, et il est difficile de refroidir l'échantillon sous champ réellement nul. Comme la valeur de T_g s'avère très sensible au champ de refroidissement, nous avons observé une dispersion importante des mesures à bas champ selon les différentes séries de mesures. Pour lever l'ambiguïté sur le comportement à bas champs, nous avons effectué les expériences après réchauffage de la bobine supraconductrice. Dans ces conditions, le champ rémanent est quasiment nul. La figure IV.16 présente la courbe $T_g(H)$ obtenue dans conditions.

Les variations ne sont pas monotones. On peut distinguer trois gammes de champs: $H < 0.5$ kOe, $0.5 < H < 2.2$ kOe et $H > 2.2$ kOe. Dans la première, T_g décroît faiblement (de 13.6 à 13.3 K). Au contraire, dans la seconde, T_g croît pour atteindre 13.8 K à 2.2 kOe. Enfin, à plus forts champs, T_g décroît rapidement.

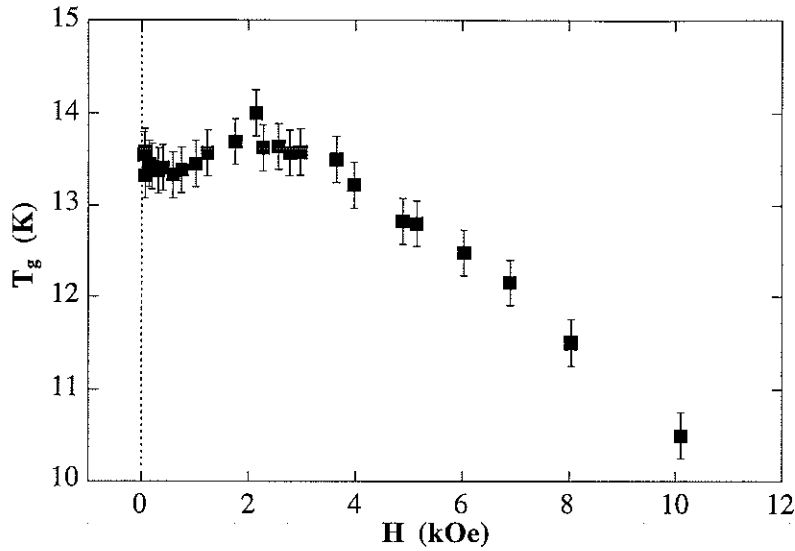


Figure IV.16. Variations de la température T_g avec le champ appliqué. T_g est la température du maximum des courbes d'aimantation mesurées selon le protocole ZFC.

4.3.b) Interprétation

L'origine d'un tel comportement non monotone n'est pas parfaitement comprise. Cependant, les résultats de la littérature suggèrent plusieurs interprétations.

Luo et al. [Luo91] ont étudié un ferrofluide composé de particules de magnétite, pour différentes concentrations. Ils ont observé une évolution des courbes $T_g(H)$: les variations sont non monotones pour les dilutions importantes, mais le maximum à bas champ s'estompe quand la concentration augmente. Ces mesures montrent par conséquent l'importance des interactions sur la courbe $T_g(H)$, et expliquent dans une certaine mesure pourquoi le maximum n'est pas observé systématiquement.

Ce comportement non monotone a été mis en évidence sur des particules de ferritine [Gider 96], et interprété comme une signature d'un effet tunnel résonant de l'aimantation [Tejada 97]. Sappey et al. ont reproduit ces expériences, et montré que la valeur de T_g dépend fortement de la largeur de la distribution de barrières [Sappey 97]. Ils proposent d'attribuer la remontée de T_g à bas champ à un effet d'élargissement de la distribution de barrières, pour une raison non déterminée.

Nous proposons maintenant une interprétation simple du comportement non monotone de T_g à bas champ, basé simplement sur la présence d'une distribution de volume. Selon l'expression (25) du chapitre II, l'aimantation d'une assemblée de particules à basses températures s'écrit:

$$M(H, T) \propto \int_0^{V_B(H, T)} M_{sp}(H, T, v) \cdot v \cdot f(v) \cdot dv + \int_{V_B(H, T)}^{\infty} M_B(H, T, v) \cdot v \cdot f(v) \cdot dv \quad (4)$$

Le premier terme représente la contribution des particules superparamagnétiques à (H,T) , le second terme celle des particules bloquées. $V_B(H,T)$ correspond au volume des particules qui se bloquent à la température T au champ H . Pour simplifier, nous ne considérons pas la distribution des champs de retournement.

Dans un protocole ZFC, l'aimantation des particules bloquées est située le long des axes d'anisotropie, orientés aléatoirement dans l'espace. A champ nul, la résultante est nulle. Si le champ appliqué n'est pas trop élevé, leur contribution à la courbe ZFC est négligeable devant celle des particules superparamagnétiques. Dans une première approximation souvent effectuée [Hanson 95, Sappey 97], on peut simplifier l'expression et considérer uniquement le premier terme.

L'aimantation des particules superparamagnétiques $M_{sp}(H,T,V)$ est simplement donnée par la fonction de Langevin. Le calcul numérique de l'intégrale ne pose pas de problème, à condition de connaître les variations en champ du volume $V_B(H,T)$. Hanson et al. supposent qu'il ne dépend pas du champ, et écrivent simplement $V_B(H,T) = k_B \cdot T \cdot \ln(\tau/\tau_0)/K$. Dans ce cas, les courbes calculées selon l'expression (4) présentent des allures réalistes, et la température T_g augmente de façon monotone avec le champ appliqué. Toutefois, nous avons vu au chapitre II (Figure II.15) que pour un volume donné, la température de blocage décroît rapidement avec le champ. A contrario, le volume $V_B(H,T)$ dépend naturellement du champ. Il peut être calculé à partir de l'expression du temps de relaxation donné par la formule de Brown (équation (10) du chapitre II) dans le cas de particules alignées.

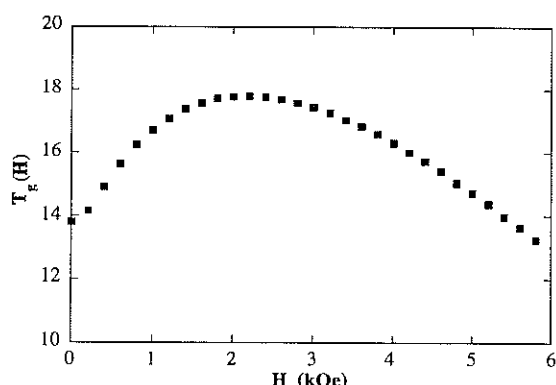


Figure IV.17

Variations en fonction du champ de la température du maximum des courbes ZFC, calculées selon l'expression (4) avec les paramètres donnés dans le texte.

Nous présentons sur la figure IV.17 le résultat du calcul, obtenu avec les paramètres adaptés à notre échantillon: la distribution de volume lognormale déterminée au paragraphe 4.1.a, la constante d'anisotropie $K=5 \cdot 10^6$ erg/cm³ et un champ d'anisotropie $H_a=13.5$ kOe. Nous n'avons pas pris en compte la distribution de champs de retournement, certainement importante dans le cas de notre échantillon. Ainsi, la courbe obtenue ne s'adapte pas parfaitement à l'expérience. Néanmoins, l'allure générale est reproduite. Les variations de T_g ne sont pas monotones, et cette température est minimum

à champ nul. Un simple effet de distribution semble donc pouvoir expliquer le comportement du pic de susceptibilité à bas champ.

IV.4.4) Rôle des interactions

Jusqu'à maintenant, nous avons négligé les interactions entre particules, en justifiant cette approximation par la faible valeur de la température de Curie $\theta_p = -1 \pm 2$ K déduite de la susceptibilité dans le régime superparamagnétique. Nous avons conclu à de faibles interactions de natures démagnétisantes (θ_p négative).

Il est possible de déterminer leur influence à plus basse température, quand une majorité des particules est bloquée, en comparant les variations irréversibles de l'aimantation mesurées dans deux protocoles différents:

- la méthode de désaimantation continue (DC), décrite plus haut, dans laquelle l'état initial est un état de saturation.

- la méthode d'aimantation rémanente isotherme (RI). Dans ce second cas, on obtient un état initial d'aimantation nulle en refroidissant l'échantillon sous champ nul depuis le régime superparamagnétique. Une fois la température de mesure stabilisée, le champ de mesure est appliqué, puis ramené à zéro, et la mesure de l'aimantation rémanente est effectuée.

En l'absence d'interaction, le champ de retournement des particules ne dépend pas de l'aimantation initiale, et la relation $M_{DC} = M_r - 2.M_{RI}$ est vérifiée [Wolfarth 58]. Si au contraire, les particules sont en interactions dipolaires, le champ local vu par une particule dépend de son environnement, et donc de l'état d'aimantation du système. Ainsi, les déviations à cette relation linéaire sont une signature des interactions [Henkel 64].

La figure IV.18 montre les variations d'aimantation mesurées par les deux méthodes, pour une température de 2.2 K. En insert, M_{DC} est tracée en fonction de M_{RI} (tracé de Henkel).

La relation entre les M_{DC} et M_{RI} n'est pas parfaitement linéaire, indiquant la présence d'interactions. Toutefois, comme la déviation à la linéarité $\delta M = M_{DC} - (M_r - 2.M_{RI})$ est peu importante, cette mesure montre que ces interactions sont faibles, et confirme l'absence d'agglomération des particules. De plus, la valeur essentiellement négative de δM permet de conclure à la nature démagnétisante des interactions; en effet, à partir de l'état saturé, l'aimantation se retourne à plus bas champ. Ce résultat est donc cohérent avec l'observation effectuée dans le régime superparamagnétique.

Signalons également que la plupart des études rapportées dans la littérature sur des nanoparticules dispersées dans une matrice mettent également en évidence la nature démagnétisante des interactions (voir par exemple [Batlle 97]).

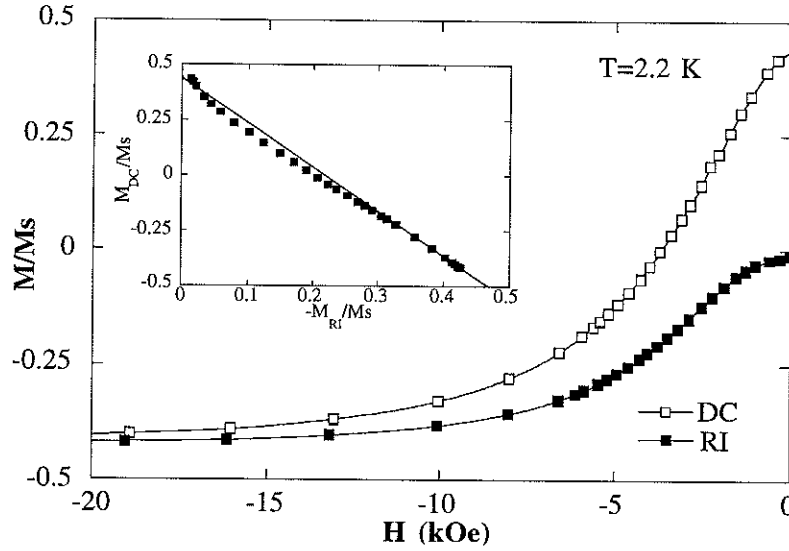


Figure IV.18. Variations de l'aimantation irréversible mesurées dans les protocoles DC (à partir d'un état saturé) et RI (à partir d'un état désaimanté). L'insert montre un tracé de Henkel, M_{DC} en fonction de M_{RI} .

La figure IV.19 présente la susceptibilité irréversible χ_{irr} pour les deux protocoles de mesure. Pour rendre plus facile la comparaison, la courbe RI est multipliée par deux.

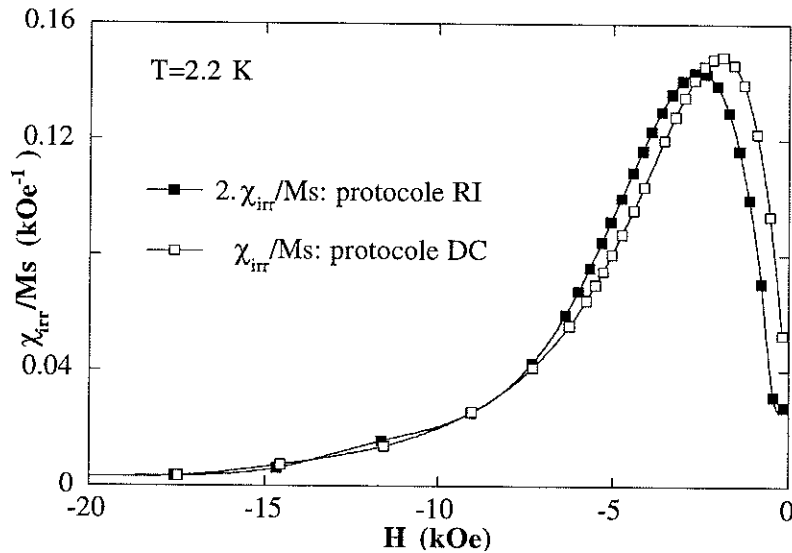


Figure IV.19. Susceptibilité irréversible mesurée dans les protocoles DC (à partir d'un état saturé) et RI (à partir d'un état désaimanté).

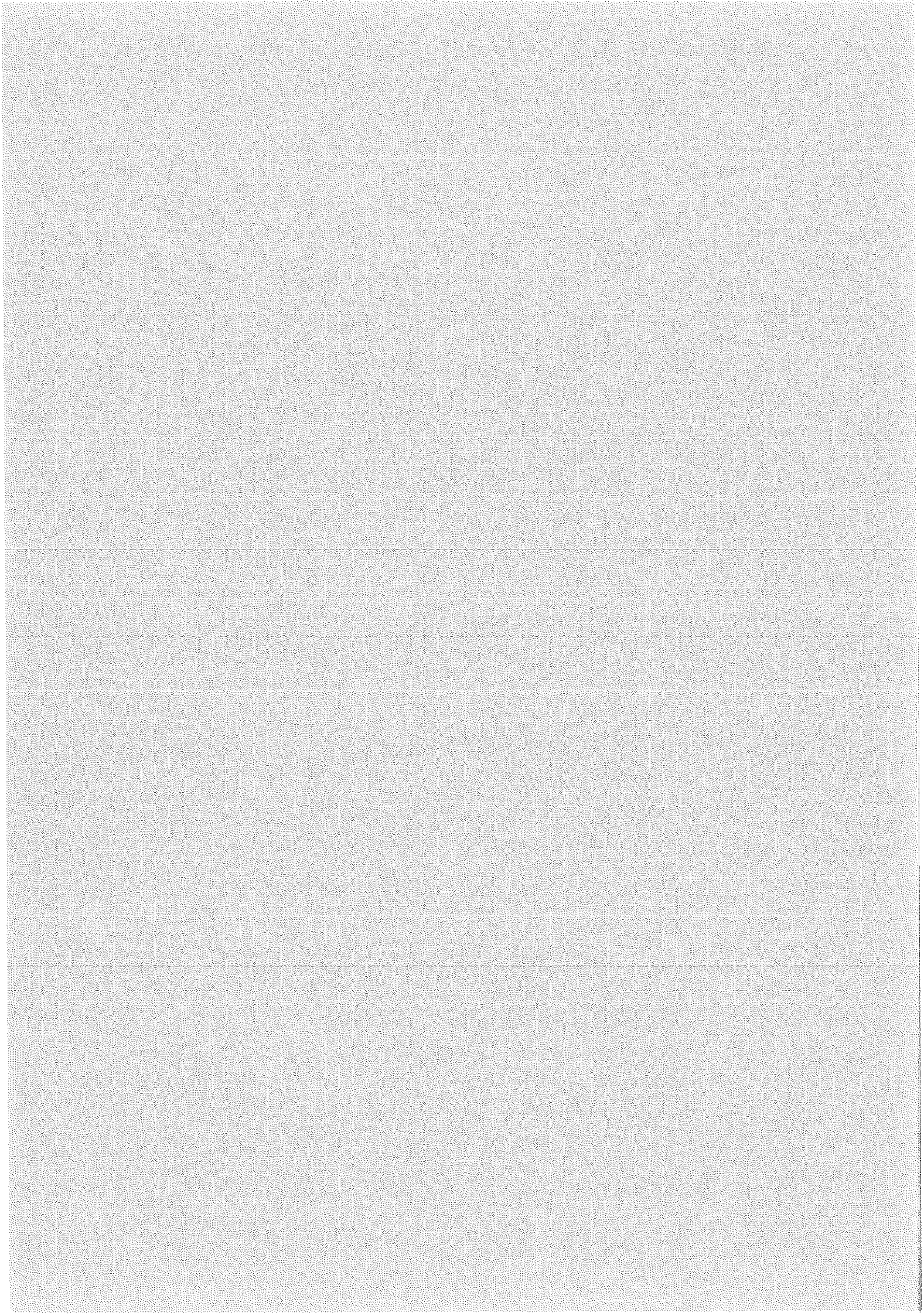
Pour des champs inférieurs à 7 kOe, les deux courbes sont décalées de 0.6 kOe. A plus fort champ, elles se superposent: en effet, quand la majorité des particules est déjà retournée, l'état d'aimantation initiale n'est plus lié au champ local, qui est approximativement identique dans les deux protocoles. La valeur moyenne du champ d'interaction est de l'ordre de la moitié du décalage [Pfeiffer 90a]: $\langle H_i \rangle \approx 0.3$ kOe.

Les interactions entre particules sont donc caractérisées par deux grandeurs: la température de Curie superparamagnétique $\theta_p = -1.8$ K et la valeur moyenne du champ d'interaction $\langle H_i \rangle \approx 0.3$ kOe. Nous avons vu au chapitre II que l'ordre de grandeur du champ dipolaire entre deux particules voisines est de l'ordre de $M_S \cdot d$, où d est la fraction volumique des particules, de l'ordre de 2%, et où $M_S \approx 1470$ emu/cm³, en supposant que les particules ont la densité du massif. La valeur moyenne du champ dipolaire est alors $\langle H_i \rangle \approx M_S \cdot d \cdot n$, n étant le nombre de premiers voisins. On retrouve la valeur expérimentale de 300 Oe en supposant que chaque particule compte dix voisins.

Ces résultats confirment donc la faible importance des interactions dipolaires entre particules.

IV.5) Conclusion

Nous avons présenté l'étude de nanoparticules de cobalt dispersées dans un polymère. A hautes températures, les propriétés sont bien décrites par le modèle du superparamagnétisme. De même, les variations de l'aimantation rémanente en dessous de la température de blocage sont interprétées de façon cohérente par des mécanismes de relaxation par activation thermique, selon le modèle de Néel-Brown. Sous champ appliqué, des caractéristiques originales sont mises en évidence. En premier lieu, le moment par atome de cobalt est de l'ordre de $1.9 \mu_B$ sous fort champ, nettement supérieur à celui du massif. Cette valeur est proche de celles mesurées sur des jets d'agrégats de cobalt de dimensions similaires. Par ailleurs, la forme particulière de la courbe d'approche à la saturation suggère que le moment des particules ou l'anisotropie augmentent sous champ appliqué. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'étude des mécanismes de retournement de l'aimantation à basses températures. Les mesures mettent en évidence des variations irréversibles qui subsistent jusqu'à des champs élevés. Ce comportement, déjà observé par plusieurs auteurs sur des nanoparticules ferri ou antiferromagnétiques, est plus surprenant dans le cas de particules métalliques non oxydées.



Chapitre V

Monocristal moléculaire: Mn12-acétate

Nous présentons dans ce chapitre l'étude des propriétés magnétiques du complexe moléculaire communément désigné sous le nom de Mn12-ac. Dans un premier temps, nous décrivons son comportement à hautes températures, dans le régime superparamagnétique. Par la suite, nous montrons que les mesures d'hystérésis et de relaxation effectuées en dessous de la température de blocage sont caractéristiques d'un effet tunnel de l'aimantation. Enfin, nous discutons des mécanismes à l'origine de cet effet tunnel.

V.1) Introduction	126
V.1.1) Présentation du composé et rappels bibliographiques	126
V.1.2) Conditions expérimentales	127
V.2) Température de blocage et anisotropie	129
V.3) Propriétés à hautes températures	130
V.3.1) Description des mesures	130
V.3.2) Interprétation des mesures	133
V.3.3) Conclusion	140
V.4) Propriétés à basses températures	141
V.4.1) Description des mesures	141
V.4.2) Interprétation des mesures: effet tunnel de l'aimantation	148
V.4.3) Au delà du modèle simple: mécanisme de l'effet tunnel	150
V.4.4) Mesures de relaxation	154
V.4.5) Effet des interactions dipolaires	158
V.5) Conclusion	160

V.1) Introduction

V.1.1) Présentation du composé et rappels bibliographiques

Les échantillons sont obtenus par réaction entre des ions Mn^{2+} et MnO_4^- en présence d'acide acétique et d'acide propionique [Lis 80]. Les produits de la réaction sont des cristaux de couleur noire constitués de la molécule dodécanucléaire $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, de molécules d'eaux et de molécules désordonnées d'acide acétique. Les caractéristiques du cristal (quadratique, groupe d'espace $I\bar{4}$) sont les suivantes: $a=17.319 \text{ \AA}$ et $c=12.388 \text{ \AA}$, avec deux molécules par cellule élémentaire.

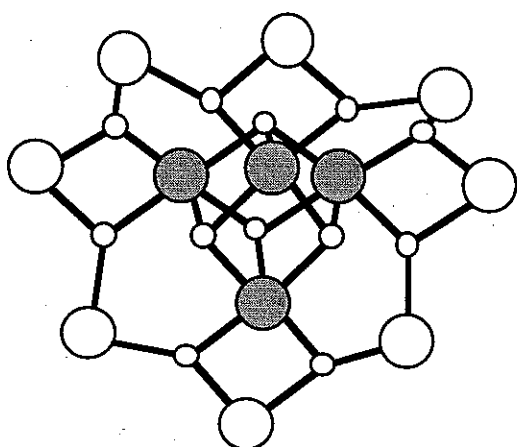


Figure V.1.

Schéma d'un agrégat de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. Les gros cercles représentent les 2 types d'atomes de manganèse, Mn^{3+} (cercle blancs) et Mn^{4+} (cercles grisés). Les atomes d'oxygène sont figurés par les petits cercles.

A l'intérieur des molécules dodécanucléaires, les 12 ions de manganèse sont liés entre eux par des atomes d'oxygène pour former des agrégats à valence mixte (cf figure V.1). Les 8 ions formant l'octogone extérieur sont dans l'état d'oxydation 3+ (spin $S=2$) et les 4 autres correspondant au tétraèdre intérieur sont dans l'état 4+ (spin $S=3/2$). Les ions sont en interactions de super-échange via les ponts oxo. Il existe a priori quatre types d'interactions entre les différents ions d'un agrégat, toutes antiferromagnétiques, conduisant à un état de spin collectif $S=10$ à basses températures [Sessoli 93a, Villain 94]. Dans une image simple, cette structure correspond à deux couronnes antiparallèles, l'une constituée des huit spins $S=2$ parallèles entre eux, l'autre des 4 spins $S=3/2$ également parallèles.

Les agrégats sont bien isolés les uns des autres par des groupes acétates, ce qui exclut toute interaction d'échange. De plus, comme la plus proche distance entre deux atomes de manganèse appartenant à des agrégats différents est de l'ordre de $7 \text{ \AA}$, les interactions dipolaires sont faibles, de l'ordre de quelques centaines d'Oersteds.

Les premières expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont mis en évidence l'existence d'une forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale, avec pour direction facile l'axe c du cristal. Son origine est liée à la distorsion Jahn-Teller existant sur les ions Mn^{3+} [Sessoli 93a]. Sessoli et collaborateurs rapportent une valeur de la constante d'anisotropie (exprimée en unité de température) $D=0.86$ K. Une étude plus récente conduit à une valeur effective de $D=0.54$ K [Barra 97].

L'étude des propriétés magnétiques à basses températures [Sessoli 93b, Novak 95] a montré le comportement caractéristique d'un système superparamagnétique à forte anisotropie uniaxiale, caractérisé par l'absence de toute distribution de taille. Le temps de relaxation suit la loi d'Arrhénius, avec le préfacteur $\tau_0=2 \cdot 10^{-7}$ s, et l'énergie de barrière ΔE de l'ordre de 61 à 68 K selon la technique de mesure (pour un spin $S=10$, ΔE s'écrit simplement $\Delta E=D.S^2=100.D$). La température de blocage est de 3 K. Des mesures de traînage ont mis en évidence la saturation du temps de relaxation en dessous de 2 K, suggérant l'existence d'un effet tunnel [Novak 95, Paulsen 95 a et b, Barbara 95].

Un cristal de Mn12-ac se présente donc comme un réseau tridimensionnel de nano-aimants identiques avec le même environnement. C'est a priori un système idéal pour mettre en évidence des effets quantiques ou de taille finie, car toutes les difficultés provenant des distributions de taille et d'orientation des particules disparaissent.

V.1.2) Conditions expérimentales

Les mesures d'aimantation sont effectuées sur monocristal. Les échantillons ont été élaborés par l'équipe de Dante Gatteschi, du département de chimie de l'université de Florence. Le volume typique des monocristaux étudiés est de l'ordre de 0.05 mm^3 . Ils se présentent sous la forme de parallélépipèdes allongés, la grande longueur correspondant à l'axe c de la structure (c'est à dire la direction de facile aimantation).

Ces échantillons sont issus de deux préparations différentes: la première est "standard", alors que pour la seconde, les atomes d'hydrogène sont partiellement remplacés par du deutérium. Nous n'avons pas observé de différence significative entre ces deux types de cristaux.

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées. Les mesures à basses températures sont effectuées sur un seul monocristal. Différents cristaux issus des deux préparations ont été testés, et tous ont donné des résultats similaires. Dans le régime superparamagnétique, les résultats présentés sont obtenus essentiellement avec deux cristaux de l'échantillon deutéré, positionnés ensemble sur le porte-échantillon.

Les échantillons sont positionnés sur la lame de plexiglas du porte-échantillon, et fixés à l'aide d'un point de graisse Apiezon. L'orientation des cristaux par rapport au champ magnétique est déterminée à 5° près.

Les moments à saturation mesurés sur un monocristal à basses températures sont de l'ordre de 0.005 emu. La contribution parasite de la graisse et du porte-échantillon est linéaire en champ et indépendante de la température, avec une susceptibilité inférieure à $-3 \cdot 10^{-7}$ emu/kOe. On peut donc la considérer comme négligeable, sauf pour des températures supérieures à environ 200 K. Dans cette gamme, pour éviter des corrections toujours délicates, nous avons mesuré une assemblée de huit cristaux, de telle façon que la contribution parasite représente au maximum de 3% de la susceptibilité totale.

V.2) Température de blocage et anisotropie

La figure V.2 représente les variations de l'aimantation en fonction de la température, dans le protocole ZFC-FC. En dessous de 3.1 K, l'hystérésis thermomagnétique caractéristique d'un blocage superparamagnétique apparaît. Etant donnée l'absence de distribution de volume, tous les agrégats se bloquent à la même température, et la transition est très brutale: le maximum de la courbe ZFC correspond exactement à l'apparition de l'hystérésis thermomagnétique. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature; en supposant une valeur de $\tau_0 \approx 2.0 \cdot 10^{-7}$ s et un temps de mesure d'environ 100 s, l'énergie de barrière est $\Delta E = 62$ K.

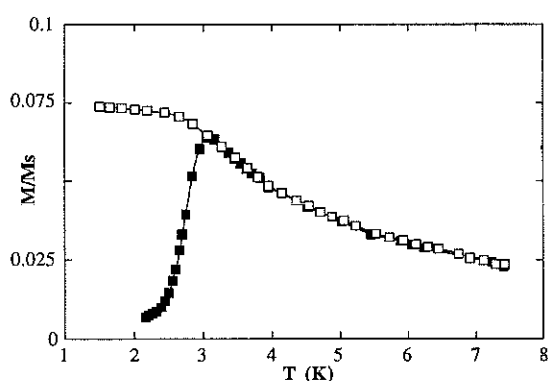


Figure V.2.

Aimantation en fonction de la température mesurée sous un champ de 125 Oe appliqué selon l'axe facile, dans le protocole ZFC/FC (courbe ZFC: carrés noirs, courbe FC: carrés blancs).

A basse température, le champ d'anisotropie correspond au champ de saturation mesuré selon une direction perpendiculaire à l'axe c. Les capacités de nos instruments de mesures ne nous ont pas permis d'atteindre la saturation, mais l'extrapolation d'une courbe d'aimantation effectuée à 1.7 K jusqu'à 70 kOe conduit à la valeur du champ d'anisotropie $H_a = 95 \pm 5$ kOe, en accord avec les résultats de la littérature [Novak 95] et cohérente avec une énergie de barrière de l'ordre de 62 K.

V.3) Propriétés à hautes températures

V.3.1) Description des mesures

La figure V.3 montre la dépendance thermique du produit de la susceptibilité initiale χ_i et de la température. χ_i est mesurée sur les courbes d'aimantation, et normalisée au moment à saturation à basses températures. Le champ est appliqué dans la direction d'anisotropie et dans une direction perpendiculaire. Selon l'axe facile, $\chi_i.T$ décroît rapidement entre les basses températures et 150 K, puis augmente faiblement entre 150 et 300 K. Selon la direction difficile, les variations sont différentes; l'anisotropie joue un rôle notable en dessous de 50 K: $\chi_i.T$ passe par un maximum à 40 K, et décroît à basses températures.

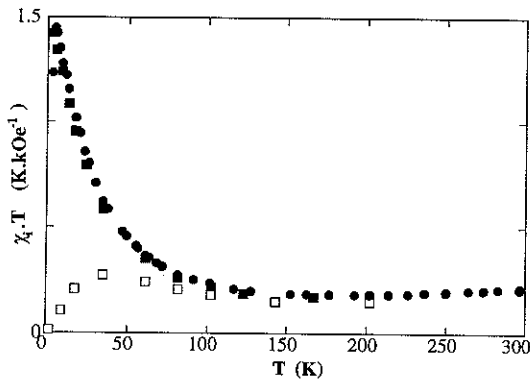
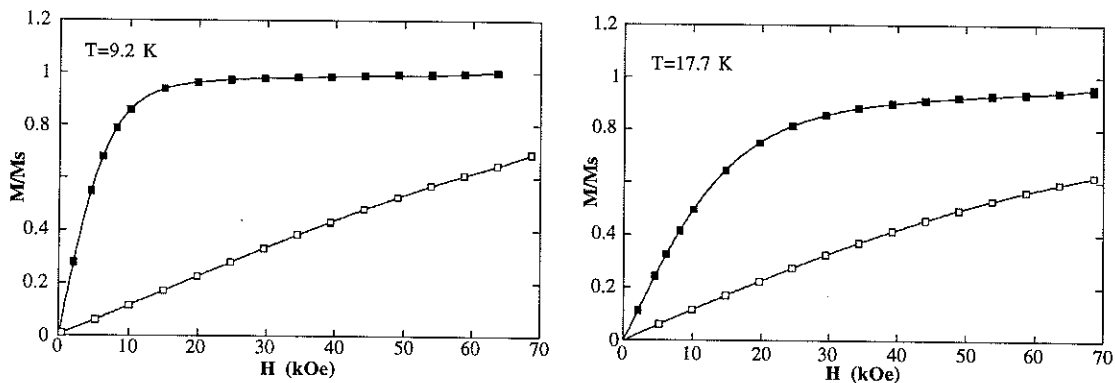


Figure V.3.

Variations thermiques du produit de la susceptibilité initiale et de la température, $\chi_i.T$, mesuré dans les directions facile (carrés et ronds noirs) et difficile (carrés blancs).

La figure V.4 présente l'évolution en température des courbes d'aimantation, quand le champ est appliqué le long de l'axe c ou selon une direction perpendiculaire. Le rôle de l'anisotropie apparaît clairement jusqu'à des températures élevées, l'axe c restant une direction de plus facile aimantation. Quand la température augmente, l'aimantation décroît sous l'effet des fluctuations thermiques, et l'influence de l'anisotropie diminue. Elle reste néanmoins mesurable jusqu'à environ 100 K.



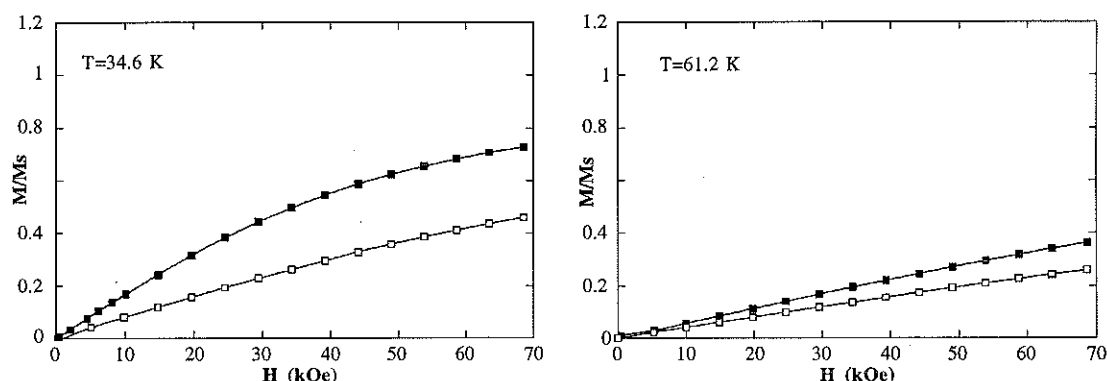


Figure V.4. Isothermes mesurées sur l'échantillon deutéré selon l'axe facile (carrés noirs) et dans une direction perpendiculaire (carrés blancs).

La dépendance thermique de l'anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi$ est présentée sur la figure V.5, dans un tracé logarithmique. $\Delta\chi$ est obtenue par la simple différence des susceptibilités initiales mesurées dans les deux directions.

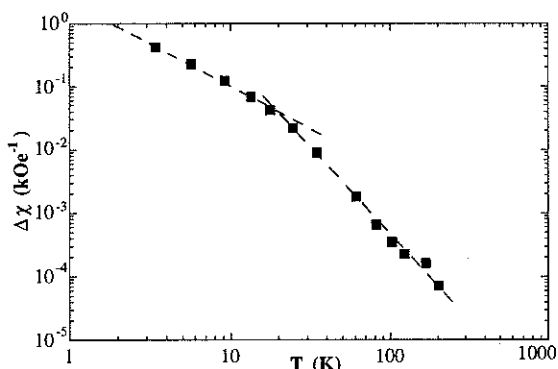


Figure V.5.

Variations thermiques de l'anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi$, obtenues à partir des isothermes mesurées dans les directions faciles et difficiles

On observe une décroissance rapide, qui s'accélère au dessus de 20 K; de part et d'autre de cette température, les variations s'ajustent selon une loi de puissance $1/T^\alpha$, avec $\alpha \approx 1.3$ pour $T < 20$ K et $\alpha \approx 3$ si $T > 20$ K. Un calcul élémentaire montre que si le moment magnétique par agrégat et la constante d'anisotropie sont indépendants de la température, l'anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi$ décroît comme $1/T^2$. La figure V.5 suggère donc que les caractéristiques des agrégats évoluent avec la température.

Remarquons par ailleurs que l'extrapolation de cette courbe jusqu'à température ambiante laisse supposer qu'il subsiste une anisotropie de susceptibilité de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ kOe⁻¹.

Il est intéressant de remarquer que cette anisotropie peut permettre d'orienter une poudre de Mn12-ac. En première approximation, le volume minimum des cristallites susceptibles de s'aligner dans la direction du champ est déterminé en égalant l'énergie d'anisotropie, $E_a = \Delta\chi V M_s H^2$, et l'énergie thermique associée aux deux degrés de liberté de rotation, $k_B T$. Sous un champ de 50 kOe, à 300 K, le volume critique est alors $(0.2 \mu\text{m})^3$. Le temps caractéristique du mécanisme d'orientation dépend également de la

viscosité du milieu considéré (voir par exemple [Beaugnon 92]). En supposant une valeur de 1 Pa.s (viscosité du glycérol), ce temps est inférieur à 10 ms. Il apparaît donc possible d'orienter une poudre de Mn12-ac sous champ à 300 K. Notons toutefois que ces estimations ne prennent pas en compte d'éventuels effets d'agglomération et de frottements entre cristallites.

Des isothermes mesurées selon l'axe facile sont représentées sur la figure V.6, en fonction de H/T . Elles se superposent bien sur une courbe maîtresse jusqu'à environ 10 K. Notons que cette loi d'échelle est conservée, malgré l'importance de l'anisotropie. Quand la température augmente, la loi d'échelle se dégrade progressivement; l'aimantation décroît rapidement, laissant supposer qu'une diminution du moment de l'agrégat s'ajoute à l'effet des fluctuations thermiques.

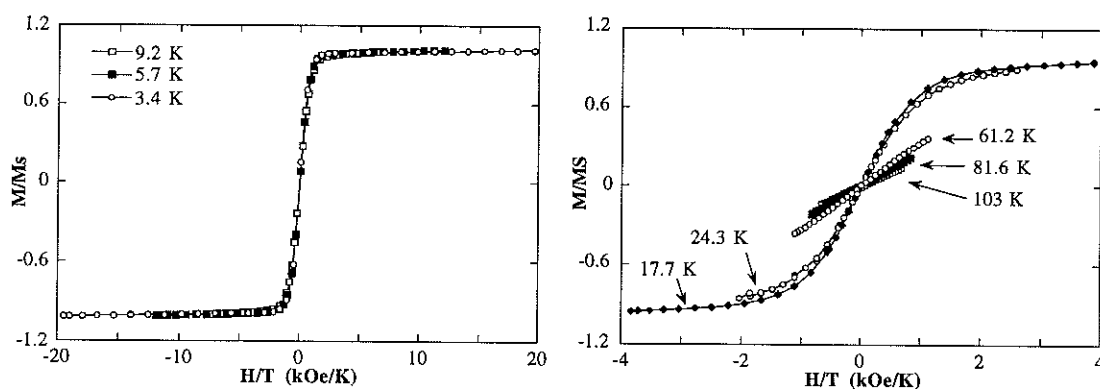


Figure V.6. Isothermes mesurées dans la direction facile, tracées en fonction de H/T .

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité initiale confirme que le moment de l'agrégat évolue dans la gamme des températures de mesure. En effet, $\chi_i(T)$ ne suit pas une loi de Curie-Weiss: la courbe $1/\chi_i(T)$ présentée Figure V.7 n'est pas linéaire, mais montre deux changement de régimes à $T=50$ K et $T=200$ K, délimitant des plages de variations approximativement linéaires.

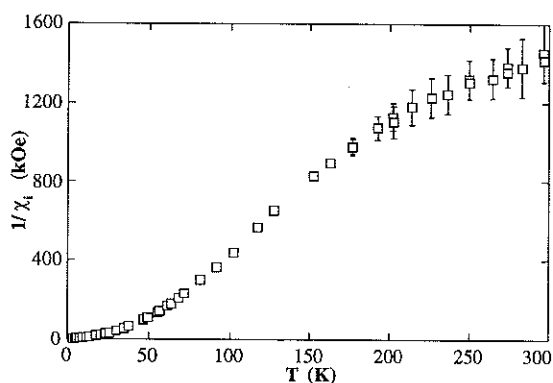


Figure V.7.

Inverse de la susceptibilité initiale $1/\chi_i(T)$ mesurée dans la direction facile sur l'échantillon standard.

V.3.2) Interprétation des mesures

Cet ensemble de mesure met clairement en évidence le rôle de l'anisotropie uniaxiale au dessus de la température de blocage. De plus, il suggère une évolution du moment effectif de l'agrégat avec la température. Nous allons maintenant interpréter ces résultats par une approche plus quantitative.

3.2.a) Aimantation à basses températures

Dans un premier temps, plaçons-nous à suffisamment basses températures pour pouvoir considérer uniquement l'état fondamental de spin $S=10$. Si un champ magnétique H est appliqué le long de la direction d'anisotropie, l'énergie d'un niveau m s'écrit:

$$E_m = -D \cdot m^2 - g \cdot \mu_B \cdot H \cdot m \quad (1)$$

m correspond aux valeurs propres de l'opérateur S_z , et prend les valeurs discrètes $-S, -S+1, \dots, S-1, S$. Cette expression très simple ne prend pas en compte les termes d'anisotropie d'ordre supérieur, ni les interactions entre le spin de l'agrégat et son environnement (interactions dipolaires, couplage avec le réseau ou les spins nucléaires). L'aimantation mesurée est alors donnée par la moyenne thermodynamique de m , et elle s'écrit:

$$\frac{M}{M_S} = \frac{\sum_{m=-S}^{m=S} (m \cdot e^{-E_m/k_B \cdot T})}{S \cdot \sum_{m=-S}^{m=S} (e^{-E_m/k_B \cdot T})} \quad (2)$$

Pour $D=0$, cette expression conduit à la fonction de Brillouin $B_{S=10}$. Au contraire, si l'anisotropie tend vers l'infini, seul les états $m=+10$ et $m=-10$ peuvent être occupés, et on retrouve le cas d'un système à deux niveaux, de type Ising, décrit par la fonction $B_{S=1/2}$, soit une tangente hyperbolique. La figure V.8 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et ces deux types de loi. Les mesures sont nettement mieux décrites par une tangente hyperbolique que par la fonction $B_{S=10}$. Jusqu'à 10 K, l'accord est même excellent, indiquant que seuls les niveaux $m=+10$ et $m=-10$ sont peuplés. En raison de la forte anisotropie uniaxiale, le système est de type Ising dans cette gamme de température.

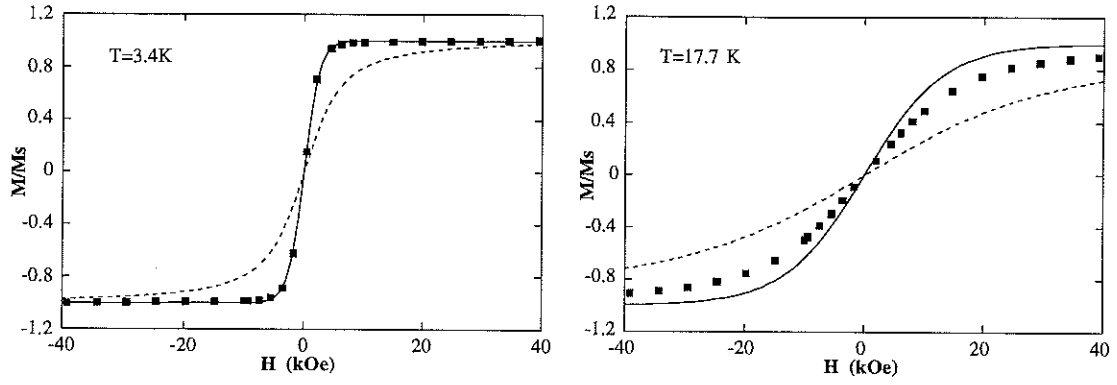


Figure V.8. Comparaison entre les courbes expérimentales (points noirs) et les courbes calculées, des tangentes hyperboliques en traits continus et les fonctions de Brillouin $B_{S=10}$ en traits pointillés.

Quand la température augmente, pour $T=19$ K, l'adéquation est moins bonne; on ne peut plus se limiter au cas d'un système à deux niveaux, car la différence d'énergie à champ nul entre les états $m=10$ et $m=9$ est de l'ordre de l'énergie thermique (elle vaut $D \cdot (10^2 - 9^2) = 11.4$ K pour $D=0.6$ K). Cette transition entre un comportement de système à deux niveaux et une situation où plusieurs niveaux sont occupés explique la disparition de la loi d'échelle en H/T (cf Figure V.6).

Par conséquent, nous avons calculé numériquement les courbes d'aimantation en fonction du champ et de la température, en fixant les paramètres suivants: $D=0.6$ K et $gS=20$. La comparaison entre les courbes mesurées et calculées est présentée sur la figure V.9. Un très bon accord est obtenu jusqu'à environ 25 K.

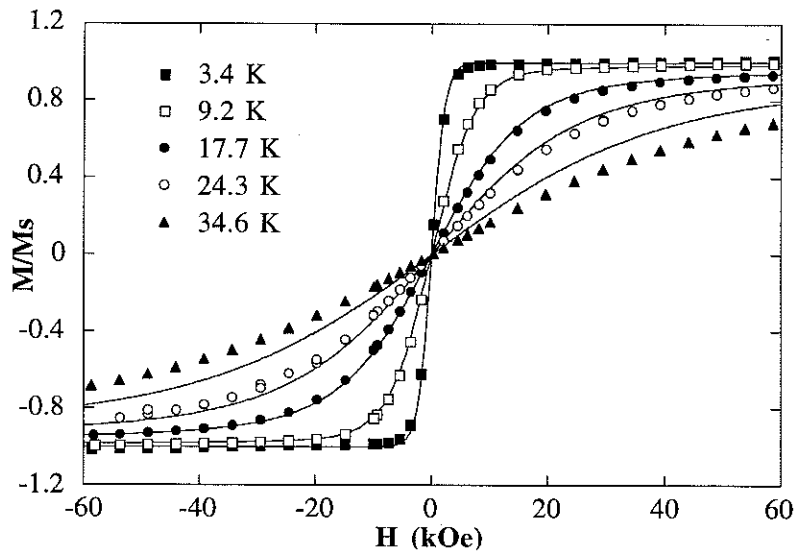


Figure V.9. Comparaison entre les courbes isothermes mesurées (points) et les courbes calculées selon l'expression (2) (traits continus).

A plus hautes températures (34.6 K sur la figure V.9), l'accord se dégrade: l'aimantation à fort champ mesurée sur les courbes expérimentales est nettement inférieure aux valeurs calculées. L'occupation des états excités de spin S inférieur à 10 ne peut plus être négligée.

A ce stade de l'étude, on peut confirmer les hypothèses préalables au calcul: en dessous de 30 K, les propriétés à l'équilibre thermodynamique peuvent être décrites en considérant seulement les états de spin total $S=10$. Quand la température augmente, on passe d'un comportement de type Ising ($T < 10$ K) à une situation intermédiaire, où les états de moment m inférieur à 10 se peuplent progressivement.

3.2.b) Aimantation à hautes températures ($T > 30$ K)

Les niveaux excités de spin inférieur à 10 commencent à être occupés de façon significative quand la température est de l'ordre de 30 K, et l'approximation d'un seul spin $S=10$ n'est plus valable. Pour pouvoir effectuer le même traitement en prenant en compte les états excités, il faut connaître le spectre complet de niveaux, c'est à dire la nature et l'énergie des différents états excités. Dans ce but, nous allons décrire plus en détail la structure d'un agrégat.

3.2.b.1) Structure d'un agrégat et schéma de niveaux

Nous présentons sur la figure V.10 la représentation bidimensionnelle d'un agrégat (inspiré de la référence [Sessoli 93a]), schématisant les interactions d'échange. Quatre types d'interactions existent a priori, et le calcul exact des états propres de l'hamiltonien d'échange (8 spins 2 et 4 spins $3/2$) nécessite de diagonaliser une matrice $10^8 \times 10^8$, ce qui n'est pas réalisable avec les moyens actuels. Toutefois, il est possible de simplifier le problème en estimant les valeurs des différentes interactions mises en jeu. En premier lieu, les couplages entre ions Mn^{3+} sont rapportés dans la littérature comme étant ferro ou antiferromagnétiques selon les cas, mais toujours faibles ($J_4 < 45$ K); ils seront donc négligés par la suite. Les trois autres interactions sont antiferromagnétiques; pour estimer leur importance respective, on remarque sur la figure V.1 que deux ponts oxo couplent les quatre ions Mn^{4+} du tétraèdre intérieur avec quatre des huit ions Mn^{3+} de l'octogone extérieur. Par contre, tous les autres couplages mettent en jeu un seul pont oxo. Par conséquent, l'interaction J_1 est la plus importante. Elle est estimée de l'ordre de $J_1 = -215$ K [Sessoli 93a]. Les couplages $Mn^{4+} - Mn^{4+}$ et $Mn^{4+} - Mn^{3+}$ sont comparables: $J_2 \approx J_3 \approx -85$ K.

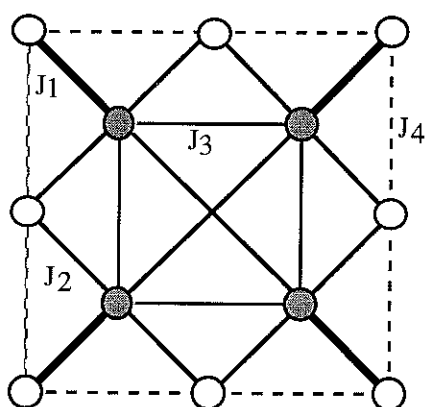


Figure V.10.

Représentation bidimensionnelle d'un agrégat. Les cercles symbolisent les deux types d'ions de manganèse (Mn^{3+} en blanc, Mn^{4+} en grisé). Les traits figurent les chemins d'échange via les ponts oxo. Les distances sont sans signification et les atomes d'oxygène ne sont pas représentés.

Comme le couplage J_1 est dominant, le problème peut être simplifié si l'on remplace les spins $S=3/2$ et $S=2$ couplés antiferromagnétiquement par un seul spin $S=1/2$. Le problème se réduit alors à considérer quatre spins $S_1=2$ et quatre spins $S_2=1/2$, comme représenté sur la figure V.11.

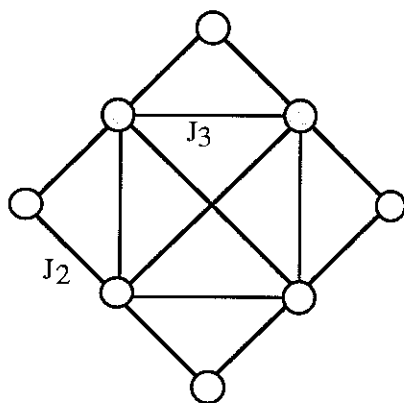


Figure V.11.

Schéma simplifié de l'agrégat. Les cercles blancs symbolisent les spins $S_1=2$, les cercles grisés les spins $S_2=1/2$. Les échanges sont représentés par les traits continus.

Remarquons que l'énergie d'échange est minimale quand les spins S_1 et S_2 sont parallèles, ce qui revient à considérer le terme de couplage J_2 positif. Par contre, l'énergie d'échange entre les spins $S_2=1/2$ est minimale quand ils sont antiparallèles, et J_3 est toujours négatif. On retrouve bien l'état fondamental $S=10$ en considérant tous les spins parallèles. Cependant, cela implique une frustration des couplages entre les quatre spins $S_2=1/2$.

Même avec cette simplification, le calcul du spectre de niveaux reste un problème ardu. Sessoli et al. [Sessoli 93b] ont montré qu'il était très sensible aux valeurs de J_2 et J_3 ; de petites différences dans le choix de J_2 et J_3 modifient complètement le spectre, et en particulier la nature et l'énergie du premier état excité.

Récemment, I. Tupitsyn (Institut Kurchatov à Moscou) a calculé le spectre d'énergie par diagonalisation exacte de l'hamiltonien effectif d'un agrégat. A partir de ce schéma de niveaux, l'aimantation et la susceptibilité peuvent être calculées sans difficulté. Avant de présenter quelques résultats préliminaires obtenus par ces calculs, nous allons

d'abord analyser les variations thermiques de la susceptibilité par une approche qualitative, en supposant une simple décroissance du moment de l'agrégat.

3.2.b.2) Approche qualitative

Dans un premier temps, nous nous limitons donc à un modèle très simplifié, ne prenant en compte qu'une seule valeur de S , spin effectif de l'agrégat, considéré comme un paramètre dépendant de la température. Par ailleurs, nous avons vu que l'anisotropie doit être prise en compte, au moins jusqu'à 100 K. Comme nous n'avons aucune information sur son évolution thermique, nous la supposons constante en première approximation ($D=0.6$ K). L'aimantation et la susceptibilité peuvent alors être calculées avec l'expression (2).

La figure V.12 représente le produit $\chi_i(T).T$, tracé en fonction de la température. Il décroît jusqu'à 200K, avant de remonter légèrement à plus hautes températures. Les valeurs expérimentales sont comparées au calcul pour différentes valeurs du spin effectif.

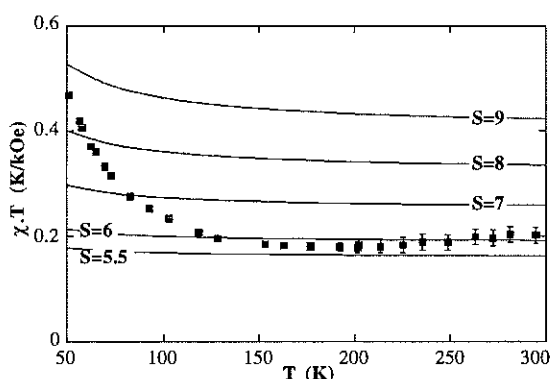


Figure V.12.

Variations thermiques du produit $\chi_i(T).T$. Les lignes continues correspondent au calcul effectué selon l'expression (2) pour différentes valeurs de S , supposant une anisotropie constante $D=0.6$ K.

A partir des intersections entre la courbe expérimentale et les valeurs calculées, on reconstruit l'évolution du moment de l'agrégat dans la gamme des hautes températures. Notons que l'anisotropie empêche le calcul habituel reliant directement $\chi_i(T).T$ au moment effectif de l'agrégat $\mu = p_{\text{eff}} \cdot \mu_B = g \cdot \mu_B \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)}$. En fait, nous déduisons la susceptibilité de l'aimantation calculée selon l'expression (2), et le paramétrage nous permet de déterminer $g \cdot \mu_B \cdot S$, moment "à saturation" de l'agrégat. Toutefois, pour plus de clarté, nous présentons les résultats selon la formulation habituelle du moment effectif.

La figure V.13 montre les variations thermiques du moment effectif de l'agrégat $p_{\text{eff}} \cdot \mu_B$ dans toute la gamme de température (en dessous de 30 K, nous avons montré précédemment que $S=10$, soit $p_{\text{eff}}=20.98$). Les traits pointillés sont tracés aux valeurs caractéristiques suivantes: $p_{\text{eff}}=20.98$ pour l'état fondamental; $p_{\text{eff}}=15.87$ si les 12 ions

sont paramagnétiques; $p_{\text{eff}}=10.39$ est la valeur obtenue en utilisant le modèle à 8 spins (cf Figure V.11), pour les quatre $S=2$ et les quatre $S=1/2$ paramagnétiques.

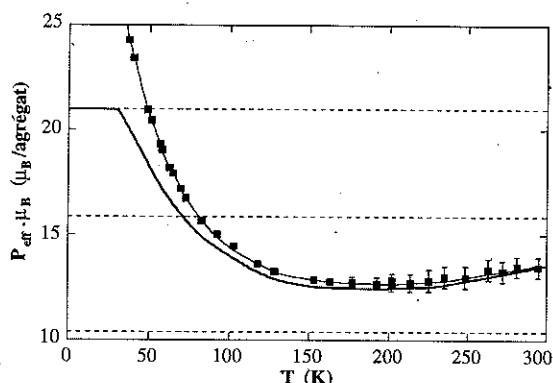


Figure V.13.

Variations du moment effectif de l'agrégat avec la température, calculées en négligeant l'anisotropie (carrés noir) ou en supposant $D=0.6$ K, à partir du paramétrage de la figure V.12 (ligne continue). Les pointillés se rapportent à des valeurs particulières (voir texte).

L'évolution du moment effectif est complexe; une première transition se produit au dessus de 30 K, conduisant à un moment effectif de $20.9 \mu_B/\text{agrégat}$ à $12.5 \mu_B (\pm 0.5)$ pour $T=150$ K. Le moment croît ensuite faiblement pour atteindre $13.5 \mu_B (\pm 0.5)$ à 300 K. La contribution parasite du porte-échantillon est inférieure aux barres d'erreur. Le rôle de l'anisotropie n'est important qu'en dessous de 100 K.

Au dessus de la première transition, le moment effectif, $12.5 \mu_B$, est nettement inférieur à la valeur attendue pour les douze spins paramagnétiques, $15.9 \mu_B$. Ce résultat montre qu'un ordre antiferromagnétique subsiste dans l'agrégat, diminuant la valeur du spin effectif. Le modèle simplifié à huit spins est une bonne approximation de la situation réelle: seuls les échanges les plus faibles J_2 et J_3 sont détruits par les fluctuations thermiques lors de la première transition, alors que les deux spins couplés par J_1 restent essentiellement antiparallèles. La remontée du moment au dessus de 200K correspond alors à la destruction de l'échange le plus fort, J_1 .

Remarquons toutefois que la valeur minimale atteinte autour de 170 K ($12.5 \mu_B$) est supérieure à celle obtenue avec le modèle à huit spins paramagnétiques ($10.4 \mu_B$). On retrouve exactement le résultat expérimental supposant $S_2=3/2$ au lieu de $S_2=1/2$.

Enfin, notons que la largeur importante des transitions peut être attribuée aux effets de taille finie. La longueur de corrélation caractérisant l'ordre ferrimagnétique dans l'agrégat diminue en raison des fluctuations thermiques. Le début de la transition apparaît quand elle est de l'ordre des dimensions de l'agrégat.

3.2.b.3) Diagonalisation exacte de l'hamiltonien effectif

Nous présentons maintenant quelques résultats des calculs effectués par I. Tupitsyn. Pour décrire les interactions d'échange entre spins, on utilise le schéma

simplifié présenté figure V.11, dans lequel seules les interactions entre les spins $S=1/2$ voisins sont pris en compte. L'hamiltonien effectif considéré s'écrit alors:

$$H = -J_2 \cdot \sum_{i=1}^8 \vec{S}_{1,i} \cdot \vec{S}_{2,i+1} - J_3 \cdot \sum_{i=2,4,6,8} \vec{S}_{2,i} \cdot \vec{S}_{2,i+2} + K_z \cdot \sum_{i=1}^8 S_{1,i}^z \cdot S_{2,i+1}^z \quad (3)$$

avec $S_1=2$ et $S_2=1/2$. La sommation porte sur les huit spins du schéma de la figure V.11. Les couplages d'échange sont définis au paragraphe 3.2.b.1. Dans cette expression, l'anisotropie est introduite sous la forme d'une anisotropie d'échange K_z .

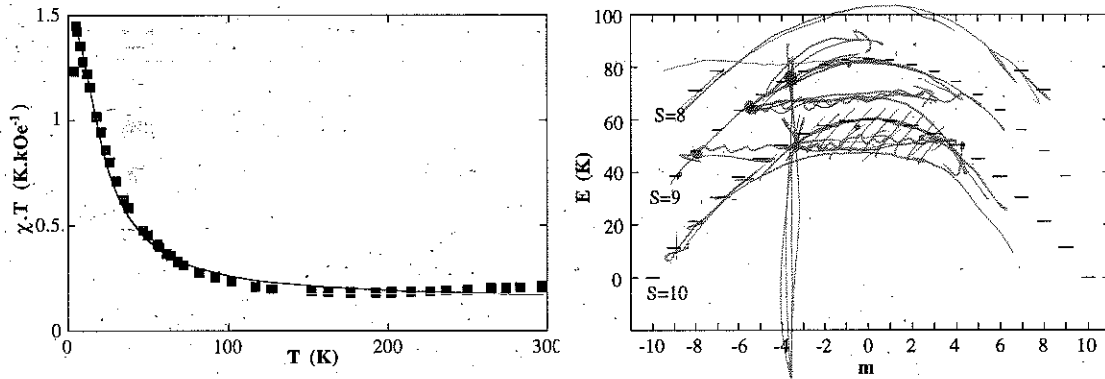


Figure V.14. La variation thermique de $\chi.T$ est comparée à la courbe calculée (figure de gauche) avec le spectre d'énergie présenté sur la figure de droite. Ce dernier est tracé en fonction de m , valeur propre de l'opérateur S_z .

La diagonalisation de cet hamiltonien permet de déterminer le spectre d'énergie, et de calculer la susceptibilité. La partie gauche de la figure V.14 montre la comparaison de la courbe expérimentale $\chi.T(T)$ et de la courbe calculée pour le jeu de paramètres suivant: $J_1=-85$ K, $J_2=60$ K et $K_z=7.2$ K. L'accord est bon à basses températures, et il se dégrade progressivement, quand l'approximation du schéma à huit spins n'est plus correcte.

Les niveaux de basse énergie du spectre calculé avec les paramètres donnés ci dessus sont présentés sur la partie droite de la figure V.14. Deux point importants peuvent être soulignés. En premier lieu, les résultats obtenus en supposant une anisotropie d'échange peuvent être parfaitement décrits avec une anisotropie uniaxiale: les 21 niveaux de spin $S=10$ s'ajustent parfaitement selon l'expression $E = -D.m^2$, avec $D=0.6$ K. En second lieu, le niveau de plus basse énergie correspondant à un spin total réduit $S=9$ est situé 39 K au dessus du fondamental.

V.3.3) Conclusion

Cette étude nous a permis de comprendre le comportement à hautes températures des cristaux de Mn₁₂-ac. En particulier, nous avons pu séparer les conséquences du superparamagnétisme des agrégats de leur évolution thermique intrinsèque. En dessous de 30 K, le spin total des agrégats est $S=10$, l'état fondamental de l'hamiltonien d'échange. Dans cette gamme de température, l'anisotropie uniaxiale reste importante; quand $T < 10$ K, le système est de type Ising: l'aimantation fluctue essentiellement entre les deux positions parallèles à l'axe d'anisotropie. Pour $10 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$, les états d'aimantation inférieure se peuplent progressivement. Enfin, quand la température dépasse 30 K, le moment effectif de l'agrégat décroît rapidement pour atteindre $12.5 \mu_B$ à 150 K. Cette transition correspond à la destruction partielle de l'ordre ferrimagnétique. Finalement, au dessus de 200 K, la transition vers un état purement paramagnétique s'accompagne d'une faible augmentation du moment effectif de l'agrégat.

V.4) Propriétés à basses températures

Nous présentons dans ce paragraphe les mesures effectuées en dessous de la température de blocage, dans une gamme 1.5 -3.1 K. Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées, sur des monocristaux issus de la même préparation. Les résultats obtenus avec ces différents échantillons sont identiques.

V.4.1) Description des mesures

4.1.a) Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis, mesurés dans la direction de facile aimantation pour trois températures, sont présentés Figure V.15. L'échantillon est d'abord refroidi sous 50 kOe jusqu'à la température de mesure, puis le cycle est parcouru avec un pas de 250 Oe dans la région où l'aimantation varie. Après un incrément de champ qui dure environ 10 secondes, un délai de stabilisation de 5 minutes est respecté; on effectue alors la mesure, constituée de quatre extractions successives. A chaque valeur du champ, le temps d'attente total est de 10 minutes.

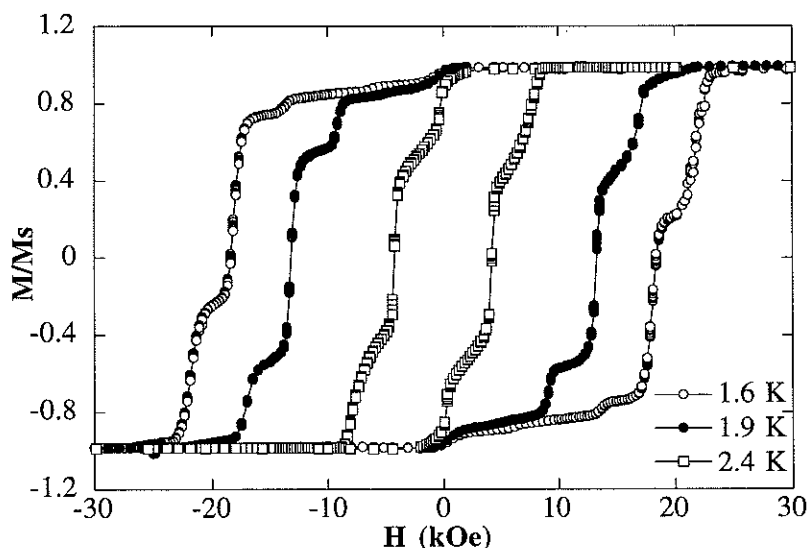


Figure V.15. Cycles d'hystérésis mesurés dans la direction facile à trois températures inférieures à la température de blocage. La vitesse de balayage est d'environ 25 Oe/min.

Comme attendu pour un système superparamagnétique bloqué, la largeur des cycles augmente quand la température diminue. Par contre, l'allure des courbes est inhabituelle; en effet, une fois saturé, le cristal se désaimante par une succession de sauts

rapides séparés par des paliers où la variation est nettement plus lente. Notons que ces sauts apparaissent à des valeurs du champ telles que la barrière d'anisotropie reste très élevée; ainsi, une décroissance importante de l'aimantation est observée à $T=1.9$ K et $H=-9$ kOe, alors que le temps de relaxation par activation thermique est de l'ordre de 7 heures.

Signalons par ailleurs qu'un tel comportement a également été observé sur des poudres orientées sous champ [Friedman 96, Hernandez 96].

A une température donnée, l'amplitude d'un saut dépend de la vitesse de mesure (cf Figure V.16). Ainsi, selon les conditions de mesure, certains sauts peuvent être détectés, ou ne pas être observés (voir les sauts à -13 et à -27 kOe sur la figure V.16). L'allure des cycles dépend donc fortement du protocole choisi.

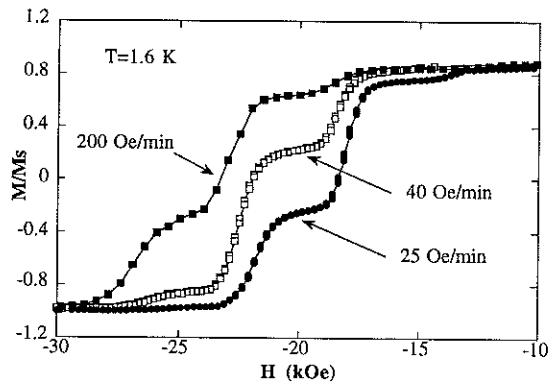


Figure V.16.

Courbes de désaimantation à 1.6 K, pour trois vitesses de mesures différentes. Ces vitesses de mesure sont déterminées par l'incrément de champ, le temps de stabilisation et le nombre d'extractions.

Pour un même protocole de mesure, l'amplitude des sauts dépend fortement de la température. De plus, le nombre de sauts diminue avec la température; à 1.5 K, on en compte six, mais seulement deux à 2.7 K. En revanche, leur position est sensiblement indépendante de la température: ils sont régulièrement espacés d'un pas $\Delta H=4.4$ kOe.

4.1.b) Variations de la susceptibilité

Le tracé de la dérivée $\partial M/\partial H$ en fonction du champ permet d'obtenir précisément la position et la largeur des sauts d'aimantation (voir Figure V.17). En effet, la dérivée $\partial M/\partial H$ présente des pics étroits, qui s'ajustent correctement selon des courbes lorentziennes $[(H-H_n)^2 + \sigma^2]^{-1}$.

La largeur des résonances est en général peu importante, bien que nettement supérieure au pas de champ (250 Oe). Dans la plupart des cas, elle augmente avec le champ. Sur la courbe à 1.6 K présentée Figure V.17, les trois résonances sont ajustées avec les paramètres (H_n, σ) suivants, en kOe: (-13.4, 0.3), (-17.9, 0.4), (-21.7, 0.5). A 1.9 K, on obtient les valeurs (-8.85, 0.3), (-13, 0.35) et (-16.7, 0.6). Ainsi, à une température donnée, le dernier saut mesuré juste avant la saturation est particulièrement élargi. De

plus, dans certains cas, le profil de la raie est dissymétrique (voir la courbe à $T=2.4$ K sur la figure V.17).

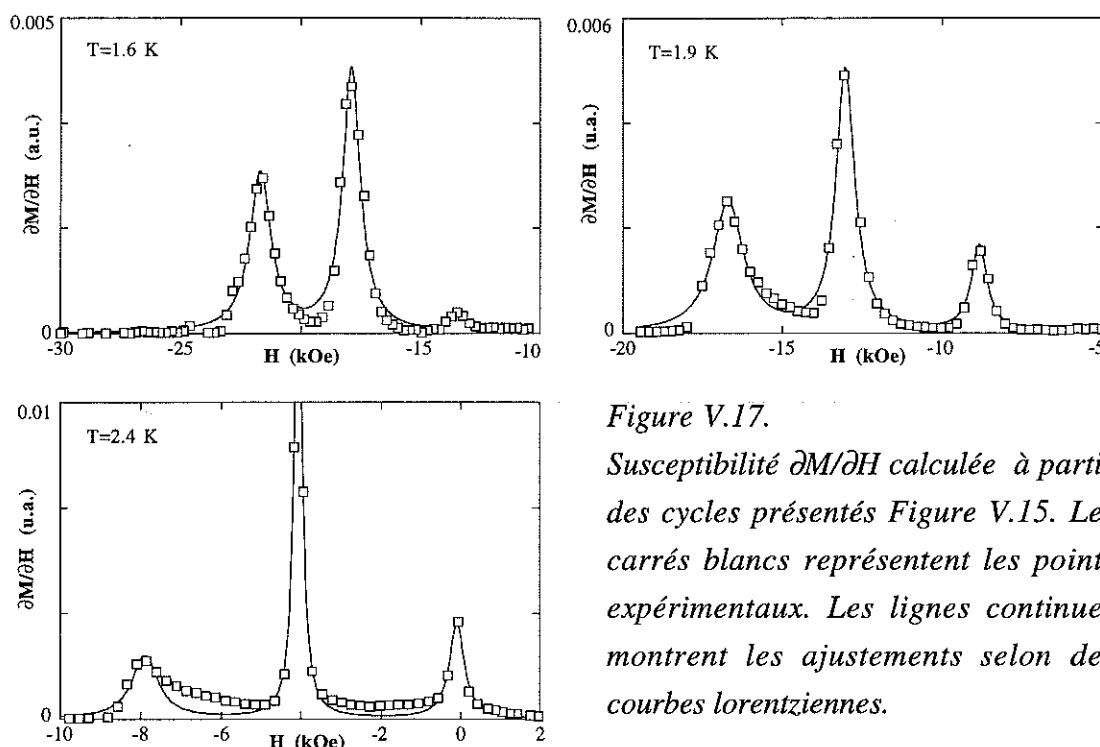


Figure V.17.

Susceptibilité $\partial M/\partial H$ calculée à partir des cycles présentés Figure V.15. Les carrés blancs représentent les points expérimentaux. Les lignes continues montrent les ajustements selon des courbes lorentziennes.

La figure V.18 montre la position de tous les sauts d'aimantation détectés, pour l'ensemble des températures de mesure.

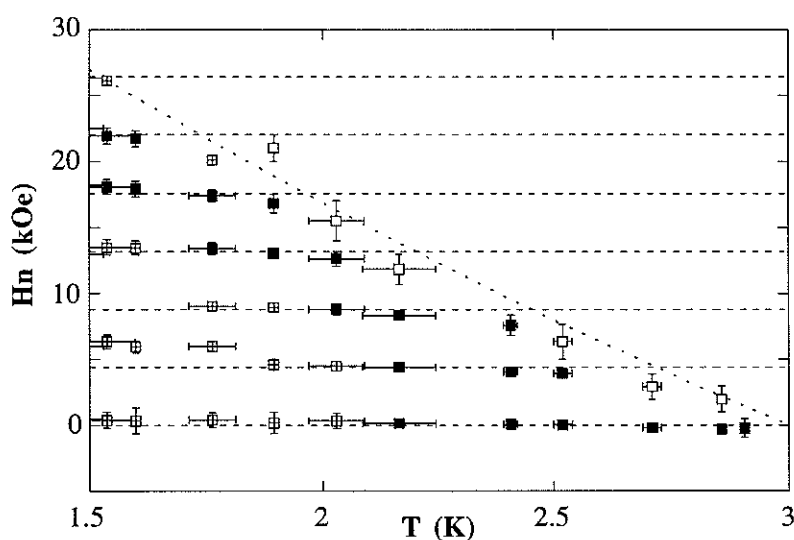


Figure V.18. Position des sauts d'aimantation aux différentes températures. La signification des différents symboles est précisée dans le texte. Les barres d'erreur sur les champs correspondent à la largeur à mi hauteur des pics de la dérivée. Les traits pointillés horizontaux sont tracés pour les valeurs multiples de 4.4 kOe.

Les carrés noirs symbolisent les sauts d'amplitude supérieure à 10% de l'aimantation totale. Les carrés blancs se rapportent aux sauts représentant moins de 10% de l'aimantation. Enfin, les carrés blanc figurent les sauts très élargis (voir ci dessus).

La figure V.18 confirme que les positions des sauts sont régulièrement espacées, abstraction faite de légers décalages. De plus, l'absence de variation significative de leur position avec la température apparaît nettement. Cependant, on distingue plusieurs anomalies par rapport à ce comportement général. Tout d'abord, en dessous de 1.9 K, les sauts attendus à 4.4 kOe et 8.8 kOe ne sont pas détectés. Simultanément, un saut apparaît à environ 6 kOe. De plus, on peut remarquer qu'à basse température, le premier saut n'est pas mesuré à un champ réellement nul, mais pour une valeur de l'ordre de 0.4 kOe. Par ailleurs, le dernier saut observé à une température donnée est élargi, et il se produit à un champ nettement inférieur à la valeur attendue, multiple de 4.4 kOe. Ce dernier point peut s'expliquer par un effet classique d'activation thermique. En effet, la variation thermique du champ critique s'écrit, selon l'expression classique définie au chapitre II pour des particules alignées:

$$H_c(T) = H_a \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B(H=0)}} \right) \quad (4)$$

La ligne pointillée tracée sur la figure V.18 est obtenue pour un champ d'anisotropie $H_a=92$ kOe, et $T_B(H=0)=3.0$ K, en bon accord avec les valeurs déterminées précédemment. Cette ligne délimite donc la région du plan (H,T) où la relaxation classique, par activation thermique au dessus de la barrière d'énergie, devient prédominante. Elle correspond ainsi au champ maximum pour lequel on peut observer un saut d'aimantation à une température donnée.

4.1.c) Temps de relaxation

Pour caractériser la relaxation de l'aimantation autour des sauts, il est préférable de mesurer le temps de relaxation τ plutôt que l'amplitude, très sensible aux conditions expérimentales. Notre protocole, qui consiste à effectuer plusieurs mesures pour chaque valeur du champ sur le cycle d'hystérésis, permet d'obtenir une estimation de τ . En effet, lors des sauts d'aimantation, on observe une décroissance linéaire significative sur les extractions successives. La figure V.19 illustre cette dépendance temporelle mesurée à 1.9 K, pour quatre valeurs du champ appliqué.

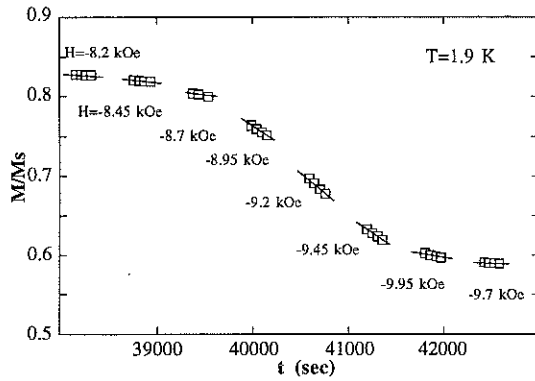


Figure V.19.

Relaxation de l'aimantation au cours du temps, mesurée sur les cycles d'hystérésis de la figure V.15. Après un incrément de champ, l'origine des temps est réinitialisée.

En supposant a priori qu'en l'absence de distribution, la relaxation est exponentielle (nous verrons par la suite que cette loi ne permet qu'un ajustement grossier des mesures de relaxation), pour les temps relativement courts de ces mesures, on peut ajuster les points expérimentaux avec la relation linéaire suivante:

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) - M_S \quad (5)$$

La variation de τ à $T=1.9$ K est tracée sur la figure V.20. La courbe présente des oscillations de grande amplitude, superposées à une décroissance monotone, liée à la réduction de la barrière par le champ. Il faut insister sur l'amplitude de ces oscillations; le temps de relaxation est réduit d'un facteur 100 entre un maximum et un minimum consécutifs, séparés seulement de quelques milliers d'Oersted. Les minima sont observés aux valeurs de champ qui correspondent aux sauts d'aimantation sur les cycles d'hystérésis (repérées par des flèches).

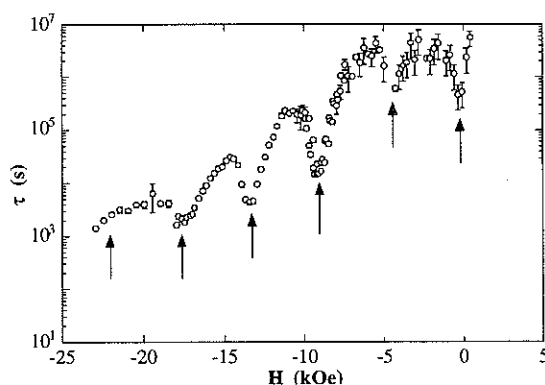


Figure V.20.

Variations du temps de relaxation avec le champ appliqué mesurées à partir de la relaxation aux temps courts sur le cycle d'hystérésis à 1.9 K.

Avec ce protocole expérimental, la durée de mesure à un champ donné est peu importante, et la précision instrumentale nous permet seulement une estimation significative quand le temps de relaxation est raisonnablement court; pour $\tau \approx 3.0 \cdot 10^6$ sec, la variation relative d'aimantation est de l'ordre de 1/1000 après une heure, à la limite de la résolution de l'appareil. Cette méthode ne permet donc pas de mesurer l'ensemble des

courbes $\tau(H)$ aux plus basses températures (<1.9 K), mais donne néanmoins accès aux valeurs des minima de $\tau(H)$ pour toutes les températures de mesure. De plus, dans une gamme de champs dépendant de la température, on peut mesurer précisément quelques oscillations de $\tau(H)$ (cf Figure V.21).

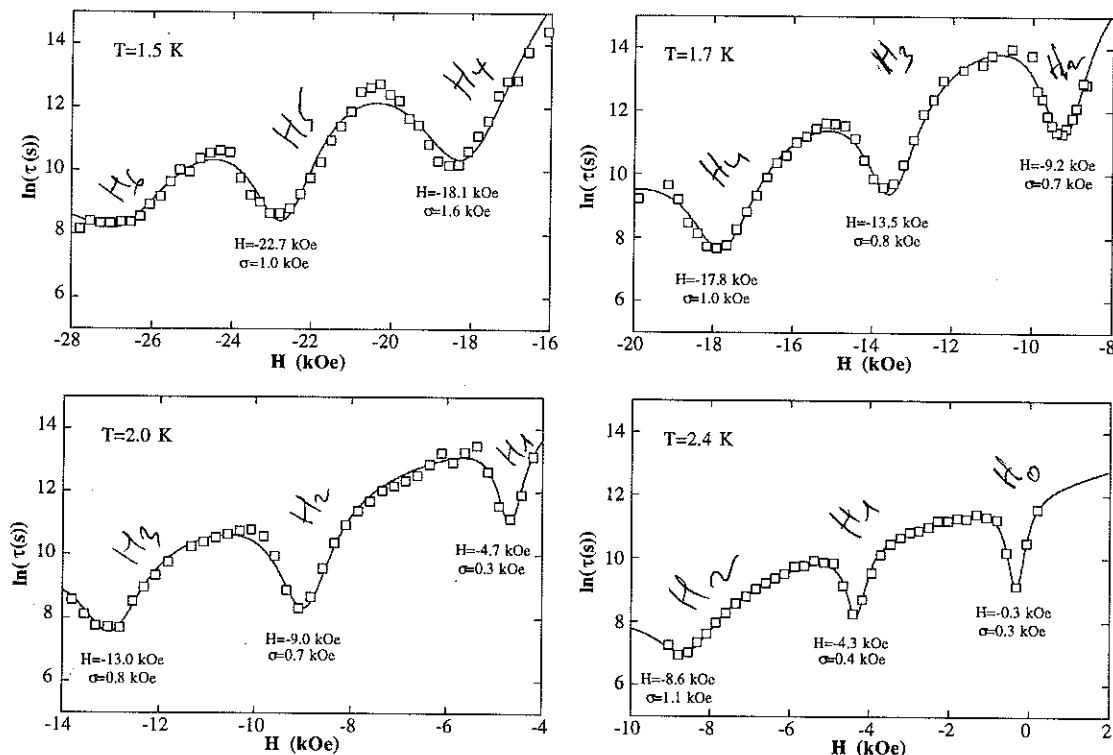


Figure V.21. Variations du temps de relaxation en fonction du champ, à différentes températures. Les points expérimentaux (carrés blancs) sont ajustés selon une expression comprenant un fond continu linéaire et des résonances lorentziennes.

Les courbes de la figure V.21 sont correctement ajustées en supposant que les résonances ont un profil lorentzien, en accord avec les mesures de susceptibilité (cf figure V.17). Toutefois, il faut prendre en compte la décroissance monotone du temps de relaxation, liée à la réduction de la barrière quand le champ augmente. Comme ce dernier est toujours faible devant le champ d'anisotropie ($H_a \approx 90$ kOe), l'expression de la barrière (formule (4) du chapitre II) peut être développée au premier ordre. En exprimant le temps de relaxation selon la loi d'Arrhénius, le fond continu des courbes de la figure V.21 est simplement linéaire en champ, de la forme $\alpha + \beta H$.

A l'instar des mesures de susceptibilité, la largeur des résonances augmente avec le champ appliqué. Remarquons que dans les mêmes conditions de température et de champ, les résonances mesurées sur le temps de relaxation sont plus larges que celles observées sur la susceptibilité; ainsi, à 1.9 K, pour des minima centrés sur -8.8, -13.0 et

-16.7 kOe, on mesure $\sigma=0.3, 0.35$ et 0.6 kOe dans le cas de la susceptibilité, et $\sigma=0.7, 0.8$ et 1.3 kOe dans le cas des temps de relaxation.

L'évolution des largeurs des résonances en fonction de la température est plus difficile à évaluer, car l'amplitude des oscillations varie rapidement avec la température. Toutefois, il semble qu'en règle générale, les résonances s'élargissent quand la température diminue.

Les variations thermiques du fond continu, déterminées selon les ajustements de la figure V.21, permettent de déterminer la barrière d'énergie et le préfacteur τ_0 de la loi d'Arrhénius. En effet, selon le développement linéaire utilisé, on a $\alpha=\ln(\tau_0)+DS^2/(k_B T)$ et $\beta=2DS^2/(k_B TH_a)$. La figure V.22 montre l'évolution de ces deux grandeurs, ainsi que les ajustements selon ces expressions.

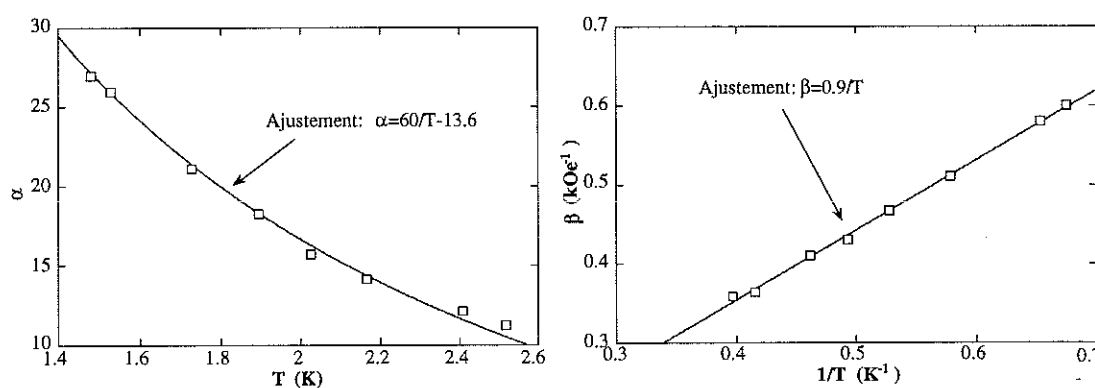


Figure V.22. Variations thermiques des grandeurs α et β , caractérisant la réduction monotone du temps de relaxation sous champ appliqué.

Les deux grandeurs varient selon l'inverse de la température, comme attendu théoriquement. L'ajustement de la courbe $\alpha(T)$ conduit à une valeur de la barrière d'anisotropie de 60 K, en accord avec les résultats présentés auparavant. Par contre, la valeur du préfacteur, $\tau_0 \approx 10^{-6}$ s, est nettement supérieure au résultat des mesures de susceptibilité alternative effectuées par Novak et Sessoli [Novak 95], $\tau_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ s. Elle est toutefois comparable à celle obtenue par Paulsen et Park sur des mesures de relaxation à basse température [Paulsen 95a].

L'ajustement du paramètre β est en moins bon accord avec l'expression théorique. Selon la formule décrite ci dessus, pour une barrière de 60 K et un champ d'anisotropie de l'ordre de 90 kOe, on attend $\beta \approx 1.3/T$. La différence avec les variations observées ($\beta \approx 0.9/T$) peut résulter d'une certaine désorientation de l'axe d'anisotropie par rapport au champ: comme on l'a vu au chapitre II, l'exposant caractérisant la décroissance de la barrière sous champ varie rapidement entre 2 et 1.5 selon l'orientation. Il est également possible que la forme utilisée pour exprimer la barrière d'énergie soit trop simplifiée.

La figure V.23 présente l'évolution des différents minima du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (tracé d'Arrhénius).

Ils diminuent très rapidement avec la température. Toutefois, pour $H=0$ kOe, on observe une saturation en dessous de 1.9 K. De plus, à $H=6$ kOe, le saut n'est observé qu'en dessous de 2 K, et le temps de relaxation correspondant est constant.

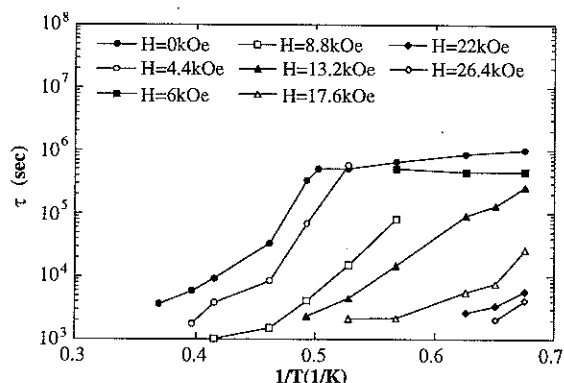


Figure V.23.

Minima du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Les points sont obtenus à partir des relaxations aux temps courts sur les cycle d'hystérésis.

Les données de la figure V.23 sont en accord raisonnable avec les valeurs rapportées par Paulsen et Park [Paulsen 95a & b]. A champ nul, ces auteurs observent une saturation du temps de relaxation vers la valeur $\tau=10^8$ s, pour des températures inférieures à 1.8 K environ. Nos résultats sont légèrement différents (saturation à $\tau=10^6$ s, pour $T < 2$ K), mais nos mesures ne sont pas effectuées exactement dans les mêmes conditions: le champ n'est pas rigoureusement nul, mais correspond au minimum du temps de relaxation. Comme on peut le constater sur la figure V.18, il est de l'ordre de quelques centaines d'Oersted en dessous de 2 K. Par ailleurs, nos mesures sont effectuées aux temps courts, alors que Paulsen et Park présentent des relaxations sur plusieurs heures.

Nous présenterons au paragraphe 4.3.b les mesures de relaxation effectuées sur de plus longues périodes, et nous verrons que leur allure dépend du champ de manière complexe. Dans l'immédiat, limitons nous à une interprétation simple du comportement observé.

V.4.2) Interprétation des mesures: effet tunnel de l'aimantation

L'étude des propriétés à l'équilibre thermodynamique a montré que dans la gamme de température concernée, on peut considérer uniquement les états de spin total $S=10$. L'expression (1) permet de tracer le diagramme d'énergie en fonction du champ, pour les différents niveaux d'aimantation m (cf Figure V.24).

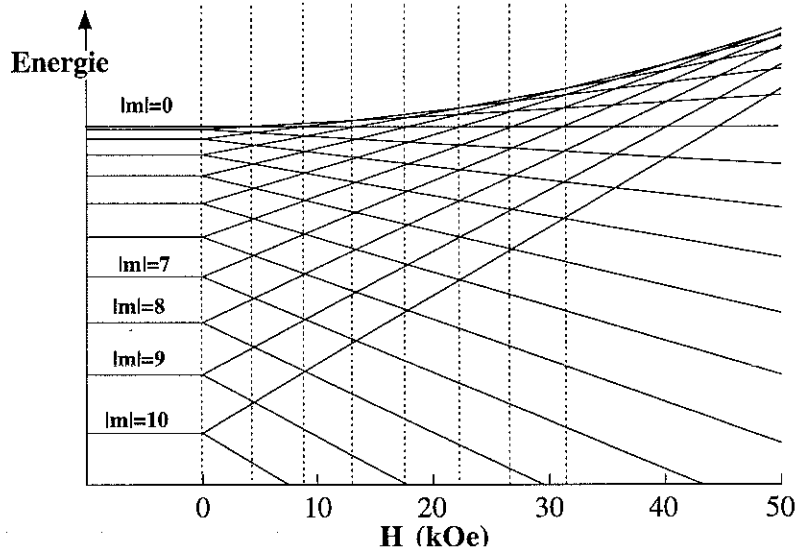


Figure V.24. Schéma de l'énergie d'un spin $S=10$ en fonction du champ magnétique H appliqué le long de l'axe d'anisotropie.

A champ nul, les niveaux $+m$ et $-m$ ($0 \leq m \leq 10$) sont dégénérés. Quand on applique un champ, ici positif, cette dégénérescence est levée par l'effet Zeman, qui favorise l'alignement parallèle au champ (niveaux $+m$). Pourtant, pour certaines valeurs caractéristiques, il se produit un croisement de niveaux: les énergies des états $-m$ sont égales à celles des $+m-n$, pour tous les états tels que $m < 10-n$. A partir de l'expression de l'énergie, il est facile de calculer les valeurs des champs de croisement, avec $D=0.6$ K:

$$H_n = \frac{n \cdot D}{g \cdot \mu_B} \approx n \cdot 4.4 (\text{kOe}) \quad (6)$$

Ces croisements sont donc régulièrement espacés, et leur intervalle correspond à celui déterminé expérimentalement pour les sauts sur les cycles d'hystérésis.

Ainsi, l'interprétation des mesures par ce modèle simple montre que la relaxation s'accélère de plusieurs ordres de grandeurs quand les schémas de niveaux correspondants aux orientations parallèles et antiparallèles au champ sont en coïncidence. Le phénomène se manifeste pour des champs faibles, quand la barrière d'anisotropie est trop élevée pour permettre une telle relaxation par simple activation thermique. Ce résultat remarquable semble donc être la signature à l'échelle macroscopique d'un effet tunnel de l'aimantation de ces agrégats à l'échelle du nanomètre. De plus, avec le champ magnétique, on dispose d'un moyen simple d'ajuster la coïncidence des niveaux et par conséquent, de contrôler l'effet tunnel de l'aimantation.

V.4.3) Au delà du modèle simple: mécanisme de l'effet tunnel

Si les résultats précédents montrent sans ambiguïté l'existence d'un effet tunnel résonnant de l'aimantation lors de la coïncidence des niveaux, plusieurs points restent à éclaircir:

1) l'existence même de l'effet tunnel lors du croisement de niveaux, étant donnée la géométrie uniaxiale du système. En effet, si le champ est appliqué le long de l'axe d'anisotropie, la symétrie uniaxiale est conservée et la probabilité tunnel est nulle. Pour qu'un effet tunnel puisse se produire, il faut que des termes de l'hamiltonien brisent cette symétrie, et couplent les états d'aimantation parallèle et antiparallèle au champ.

2) l'observation de l'effet tunnel, qui implique que la coïncidence "expérimentale" soit possible. Dans nos mesures, l'incrément de champ est de 250 Oe, et les minima du temps de relaxation s'étalent sur quelques centaines d'Oersteds. La coïncidence se produit donc sur des plages de champ conséquentes, ce qui nécessite un élargissement important des niveaux.

3) la forte dépendance thermique de cet effet tunnel, très surprenante au regard des modèles préétablis; ces derniers prévoient au contraire l'absence de dépendance thermique dans le régime tunnel, et une transition brutale vers le régime classique thermiquement activé au dessus de la température de changement de régime.

4) les irrégularités de positions de certains sauts, qui ne s'interprètent pas selon le modèle simple.

4.3.a) Anisotropie transverse et couplages avec l'environnement

Plusieurs mécanismes sont possibles pour expliquer la brisure de symétrie uniaxiale, et donc l'existence potentielle d'un effet tunnel. La première hypothèse consiste à supposer que l'hamiltonien d'un macrospin isolé (c'est à dire non couplé avec son environnement) comporte un terme non diagonal. Ce terme pourrait provenir d'une anisotropie transverse, dont l'existence a été rapportée récemment dans la littérature [Barra 97]. Cependant, dans ce cas, la symétrie quadratique du cristal autorise seulement les transitions telles que Δm soit un multiple de ± 4 , en désaccord avec les expériences, dans lesquelles toutes les transitions $\Delta m = \pm n$ ($0 < n < 6$) sont observées. De plus, comme l'anisotropie transverse est peu importante, le splitting tunnel est petit. Dans ces conditions, la coïncidence expérimentale serait quasiment impossible.

Une légère désorientation de l'axe d'anisotropie par rapport au champ appliqué, inévitable dans des conditions expérimentales réelles, peut également briser la symétrie uniaxiale du système, et favoriser l'effet tunnel. Des mesures effectuées en appliquant un champ transverse montrent effectivement une diminution du temps de relaxation lors des croisements de niveaux [Lionti 97, Hernandez 97]. Toutefois, la forme des cycles

d'hystérésis de la figure V.15 montre que la désorientation est peu importante, et il paraît difficile d'expliquer les sauts observés à $H \approx 0$ et $H = 4.4$ kOe avec cet argument.

Les mesures ne semblent pas pouvoir être interprétées en prenant seulement en compte l'hamiltonien d'un macrospin isolé. L'origine de termes non diagonaux de l'hamiltonien provient donc plutôt du couplage d'un agrégat avec son environnement: le couplage avec ses voisins via les interactions dipolaires, le couplage avec les spins nucléaires ($S=5/2$) à travers le champ hyperfin, ou les couplages avec les phonons.

Un mécanisme d'effet tunnel assisté par les phonons a été proposé par Politi et al. [Politi 95]. Le modèle prévoit un maximum du temps de relaxation lors des coïncidences de niveau, en contradiction avec les mesures [Burin 96]. De plus, seules les transitions avec Δm multiple de ± 4 sont autorisées dans la symétrie du cristal. Les phonons jouent un rôle important, car ils sont impliqués dans toutes les transitions irréversibles, mais ils ne peuvent expliquer l'existence de l'effet tunnel.

Les interactions avec les spins nucléaires apparaissent importantes. En effet, le couplage d'un macrospin S avec les spins nucléaires $I=5/2$ des douze noyaux de manganèse élargit chaque niveau m en un multiplet comportant 6^{12} états, étalé sur environ 1.5 K [Hartmann 96]. Cela correspond à une plage de champ de l'ordre de 1 kOe, comparable à la largeur des résonances observées expérimentalement (cf figure V.17). Notons qu'en général, les interactions hyperfines sont supposées statiques, et que dans ce cas, elles amortissent la résonance (voir par exemple [Hartmann 96]). Prokof'ev et Stamp [Prokof'ev 96 et 97a] proposent un modèle dans lequel la dynamique des spins nucléaires joue un rôle essentiel. Si cette dynamique est plus rapide que celle des spins électroniques, les niveaux de champ hyperfin sont constamment repeuplés à l'échelle de temps du mécanisme de relaxation, autorisant la coïncidence sur la largeur du multiplet. Ces fluctuations "alimentent" l'effet tunnel, permettant en permanence à de nouvelles molécules d'entrer en conditions de résonance. Ainsi, même si le splitting tunnel résultant du terme d'anisotropie transverse est petit, la probabilité tunnel peut être non négligeable.

Les interactions dipolaires entre molécules sont relativement faibles en raison de la dilution du système: pour une paire d'agrégats voisins, l'énergie d'interaction est de l'ordre de $(g\mu_B S)^2/v$ (v est le volume de la cellule élémentaire), environ 0.07 K (soit un champ dipolaire de 50 Oe). D'après les mesures présentées à la fin de ce chapitre, l'ordre de grandeur du champ dipolaire local est d'environ 300 Oe. Ces interactions semblent toutefois jouer un rôle important à basse température, quand les fluctuations longitudinales du champ hyperfin sont gelées [Prokof'ev 97b]. En effet, lors de la relaxation, les modifications locales du champ dipolaire permettent également à de nouvelles molécules d'entrer en conditions de résonance.

4.3.b) Effet tunnel thermiquement assisté

Intéressons-nous maintenant à la dépendance thermique de l'effet tunnel, importante au dessus de 2 K à champ nul, et jusqu'à encore plus basse température sous champ appliqué (cf Figure V.23). D'après le modèle simple présenté au paragraphe V.4.2, pour une valeur de champ de croisement d'indice n , tous les niveaux $-m$, tels que $0 \leq m < 10-n$, sont en coïncidence avec les niveaux $m-n$. Par contre, leur probabilité tunnel est très différente: comme les niveaux excités voient une barrière plus petite, leur probabilité tunnel est beaucoup plus élevée (à $H=0$, pour la coïncidence $n=0$, en supposant un champ statique transverse de 100 Oe, le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{45} sec pour le niveau $m=10$ et 10^{-8} sec pour le niveau $m=1$ [Garanin 91 & 97]). De plus, les niveaux excités sont élargis, ce qui favorise encore les coïncidences. Par contre, leur population décroît selon la statistique de Boltzmann, si l'on peut supposer que l'équilibre thermodynamique s'établit dans chaque puits. Pour un champ de croisement et à une température donnée, ces effets antagonistes font que seuls quelques niveaux peuvent participer efficacement à la relaxation de l'aimantation. Finalement, l'importance du phénomène observé à l'échelle macroscopique est d'autant plus grande que les niveaux excités sont peuplés, pour les plus hautes températures. On peut alors parler d'effet tunnel thermiquement assisté (cf Figure V.25).

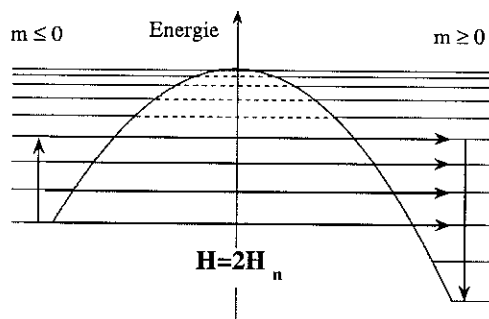


Figure V.25.

Schéma des niveaux lors d'une résonance, illustrant le mécanisme d'effet tunnel thermiquement assisté.

La probabilité tunnel est supérieure sur les niveaux excités.

Remarquons que l'étude des propriétés à l'équilibre thermodynamique nous a permis de conclure qu'en dessous de 10 K (et a fortiori en dessous de 3 K), seuls les états $m=\pm 10$ sont significativement occupés. Cela semble contradictoire avec l'interprétation présentée ci-dessus, puisque l'importante relaxation tunnel mesurée en dessous de 3 K provient des niveaux excités. Ce paradoxe peut être expliqué à l'aide de l'argument suivant: quand les particules occupant les niveaux excités d'un puits tunnellent vers l'autre puits, ces niveaux se dépeuplent et l'équilibre thermodynamique est rompu. Toutefois, les niveaux excités se repeuplent rapidement par activation thermique, proportionnellement au nombre total de particules restant dans le puits. De proche en proche, cet effet de pompage permet le retournement d'une part importante de

l'aimantation, même si les niveaux excités sont très peu occupés (à 2 K, le rapport des populations des niveaux $m=\pm 9$ et $m=\pm 10$ est de l'ordre de 3%).

4.3.c) Irrégularités dans l'espacement des sauts

Même si la plupart des sauts sont régulièrement espacés, des anomalies apparaissent en dessous de 1.9 K: le saut attendu à 4.4 kOe est en fait observé à environ 6 kOe (cf Figure V.18). Pour tenter d'expliquer ce résultat, remarquons tout d'abord qu'en présence d'un terme d'anisotropie uniaxiale d'ordre 4, l'expression de l'énergie d'un niveau m (cf expression (1)) devient:

$$E_m = -D.m^2 + B.m^4 - g.\mu_B.H.m \quad (7)$$

Le champ de coïncidence entre deux états $-m$ et $m-n$ s'exprime alors sous la forme:

$$g.\mu_B.H_n = n.D - \frac{B.(4.m^3.n + 4.m.n^3 - 6.m^2.n^2 - n^4)}{2.m - n} \quad (8)$$

D'après cette expression, le champ de coïncidence ne dépend plus seulement de n , mais également du niveau m considéré. Les valeurs déterminées par l'expression (6), avec le seul terme d'anisotropie d'ordre 2, sont décalées d'une quantité dépendant de m .

Les expériences récentes de RPE [Barra 97] suggèrent la présence d'une telle anisotropie d'ordre 4, avec $B=1.1$ mK. Avec cette valeur, le saut d'aimantation mesuré à 6 kOe peut être attribué à la transition $m=10$ vers $m=-9$. Toutefois, les champs de coïncidence mesurés pour $n>1$ (en-dessous de 2 K) et pour des valeurs quelconques de n (au-dessus de 2 K) ne semblent pas compatibles avec la présence de ce terme d'ordre 4.

Remarquons par ailleurs que des mesures de diffusion inélastique de neutrons effectuées à 1.5 K mettent en évidence un pic d'absorption centré sur 0.3 THz (14.4 K) [Hennion 97]. Avec cet écart d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité, la coïncidence entre les niveaux $m=10$ et $m=-9$ est calculée pour un champ d'environ 5.6 kOe, relativement proche de la valeur mesurée.

Il semble donc possible d'expliquer cette anomalie observée sur la première résonance à basse température en supposant que l'effet tunnel se produit à partir du niveau fondamental, avec un premier excité à environ 14.4 K. Cette hypothèse d'effet tunnel sur le niveau fondamental est d'ailleurs cohérente avec la faible dépendance thermique des temps de relaxation à $H=0$ et $H=6$ kOe en dessous de 2 K (cf figure V.23 et [Barbara 97b]). Toutefois, il faut remarquer que des mesures de susceptibilité alternative effectuées à 6.4 K, dans un régime d'effet tunnel thermiquement assisté, présentent également une résonance à 6 kOe [Lionti 97].

Ainsi, l'interprétation des mesures s'avère complexe; le schéma de niveaux utilisé pour décrire les résultats est probablement trop simplifié.

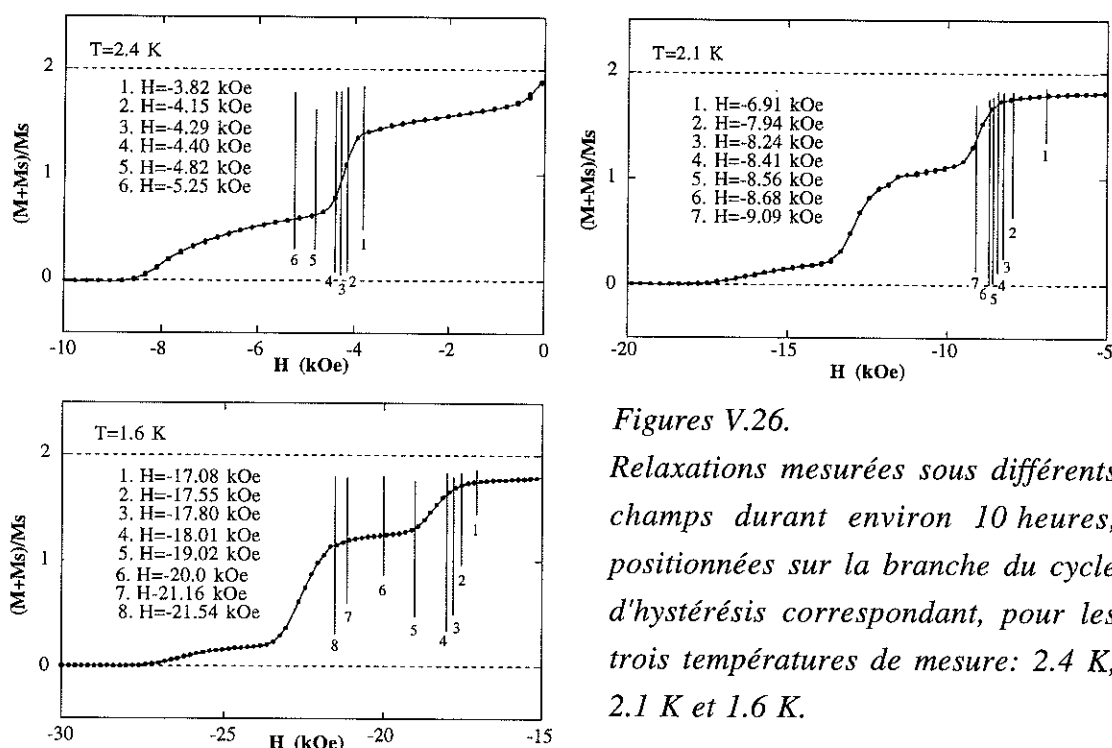
Nous allons maintenant présenter quelques résultats expérimentaux pouvant permettre d'approfondir la compréhension du mécanisme de l'effet tunnel lors des résonances.

V.4.4) Mesures de relaxation

4.4.a) Relaxation autour des champs de coïncidence

Pour étudier plus en détail le retournement de l'aimantation autour des champs de coïncidence, nous avons effectué des mesures de relaxation de longue durée, selon le protocole conventionnel: on sature l'échantillon sous 40 kOe, puis on applique rapidement le champ de mesure.

Les trois températures choisies pour cette étude sont 1.6 K, 2.1 K et 2.4 K. La figure V.26 montre la position et l'amplitude des relaxations, comparées à la branche du cycle d'hystérésis correspondant.



Figures V.26.

Relaxations mesurées sous différents champs durant environ 10 heures, positionnées sur la branche du cycle d'hystérésis correspondant, pour les trois températures de mesure: 2.4 K, 2.1 K et 1.6 K.

Nous avons choisi les champs de mesure de telle façon qu'une variation d'aimantation importante intervienne dans une durée raisonnable, de l'ordre de 10 heures.

Toutefois, cette relaxation ne doit pas être trop rapide. A 2.4 K, le meilleur compromis est réalisé pour $H \approx 4.4$ kOe ($\Delta m = 1$); à 2.1 K, pour $H \approx 8.8$ kOe ($\Delta m = 2$); à 1.6 K, $H \approx 17.6$ kOe ($\Delta m = 4$). Les données de la figure V.26 sont tracées en unités réduites relativement à la valeur d'aimantation à l'équilibre, proche de $-M_s$ pour les valeurs des champs appliqués.

Dans les trois cas, on remarque qu'à un champ donné, l'aimantation du premier point mesuré sur une relaxation est supérieure à celle mesurée sur le cycle d'hystérésis. Cette différence est expliquée par la vitesse d'approche jusqu'au champ de mesure (environ 10 kOe par minute). Ainsi, l'état d'aimantation initial est proche de M_s , et on peut observer la relaxation d'une portion importante de l'aimantation totale dans la fenêtre de temps de la mesure.

Par ailleurs, on peut noter que l'amplitude totale de la relaxation est maximale à la résonance, pour des champs correspondant parfaitement aux sauts d'aimantation sur les courbes d'hystérésis. Par contre, la fraction de l'aimantation qui a déjà relaxé avant le début de la mesure est plus importante pour des valeurs du champ légèrement supérieures au champ de coïncidence: par exemple, à 2.4 K, cette relaxation aux temps courts est maximale pour $H = -4.82$ kOe (courbe n°5), après le saut d'aimantation sur le cycle d'hystérésis.

Les différentes courbes de relaxation sont tracées sur la figures V.27 dans une échelle semi logarithmique. En général, les mesures ne sont pas exponentielles, mais elles présentent des comportements plus complexes, caractérisés par une forte dépendance à de petites modifications du champ appliqué. On peut distinguer trois types de variations.

- Dans certains cas, les relaxations sont presque parfaitement exponentielles, durant les dix heures de mesure. Ce comportement est observé à 2.4 K (courbe n°1) et à 2.1 K (courbes n°1, 2 et 3), dans le plateau précédant un saut d'aimantation.

- Quand le champ approche la valeur de coïncidence, au milieu du saut d'aimantation, les variations ne sont plus exponentielles, mais présentent une forme en "S" tout à fait inhabituelle. Ce comportement apparaît clairement à 2.4 K (courbes n° 2 et 3) et à 2.1 K (courbes n° 5 et 6). A 1.6 K, on ne retrouve pas cette forme en "S"; toutefois, aucune mesure n'a été effectuée très près du champ de coïncidence.

- Finalement, quand le champ dépasse la valeur de coïncidence, l'amplitude des relaxations diminue. Les courbes sont alors caractérisées par une décroissance rapide de l'aimantation aux temps courts. Par la suite, la relaxation ralentit fortement.

Remarquons qu'à 1.6 K, l'ensemble des mesures présente ce comportement. Les relaxations peuvent être approximativement décrites par des exponentielles étirées $e^{-(t/\tau)^\beta}$. L'exposant est de l'ordre de $\beta = 0.7$ (à l'exception de la courbe n°5, pour laquelle $\beta = 0.45$).

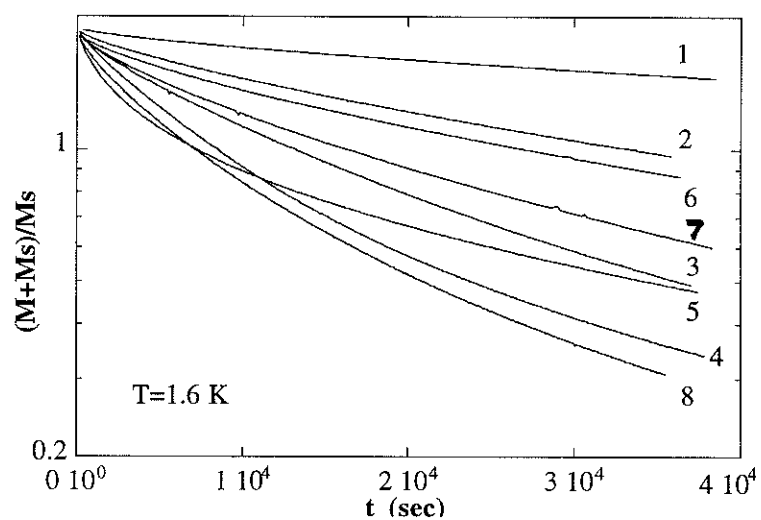
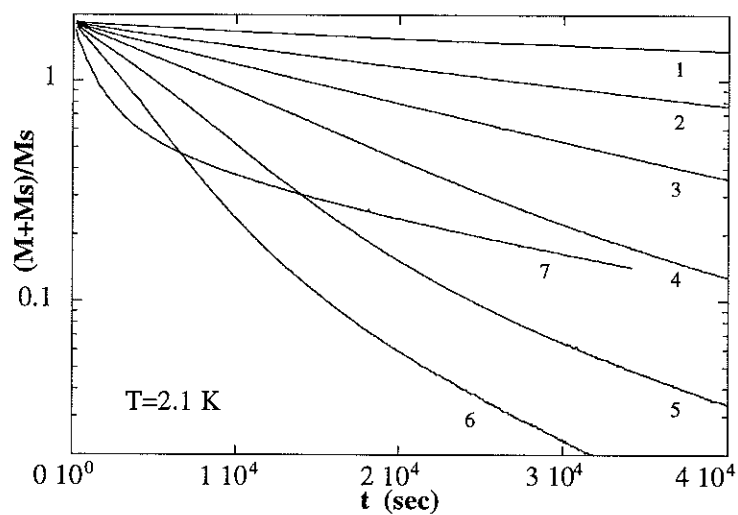
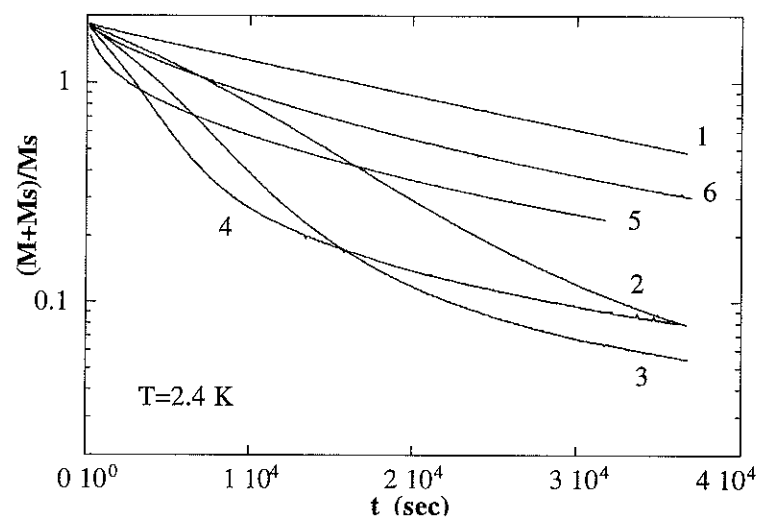


Figure V.27. Mesures de relaxation, effectuées à trois températures pour différents champs, autour des coïncidences $\Delta m=1$ (en haut), $\Delta m=2$ (au milieu) et $\Delta m=4$ (en bas). Les numéros correspondent aux différents champs de mesure définis Figure V.26.

Il faut insister sur la forte sensibilité des mesures aux valeurs du champ appliqué: pour des différences de quelques centaines d'Oersted, non seulement la vitesse des relaxations est considérablement modifiée, mais l'allure même des courbes est affectée.

Cet ensemble de mesures montre la complexité du mécanisme responsable de l'effet tunnel lors de la coïncidence de niveaux. La contribution quantique au temps de relaxation n'est pas simplement exponentielle, et elle varie rapidement avec le champ. Avant le croisement de niveaux, la relaxation est exponentielle. Au cours de la résonance, on observe des formes en "S": la relaxation semble accélérer au bout d'un certain temps. Enfin, après la résonance, la relaxation aux temps courts est rapide, et elle ralentit progressivement; les mesures sont alors approximativement décrites par des exponentielles étirées, avec un exposant $\beta \approx 0.7$.

4.4.b) Influence du protocole de mesure

Comparons maintenant l'influence du protocole de mesure sur la relaxation. La figure V.28 montre deux expériences, réalisées à 2.1 K, au même champ, -8.68 kOe, mais à partir d'états d'aimantation initiale différents. Dans le premier cas, la mesure est effectuée selon le protocole conventionnel. L'aimantation initiale est d'environ 75% de la valeur à saturation. Par contre, dans le second cas, le cycle d'hystérésis est parcouru lentement jusqu'à $H = -11$ kOe, puis le champ est ramené à -8.68 kOe, le long d'un cycle mineur. L'aimantation initiale est alors négative, et correspond à 75% de la valeur à saturation.

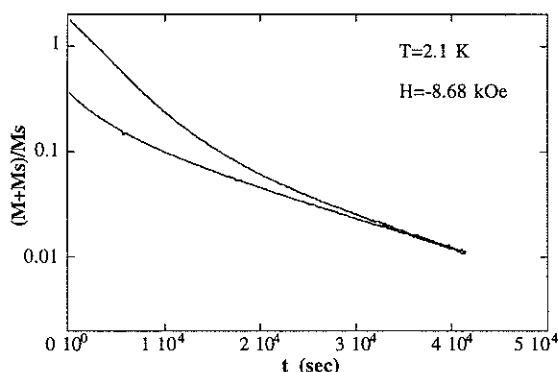


Figure V.28.

Mesures de relaxations effectuées selon deux protocoles différents. Dans un cas, le champ de mesure est appliqué rapidement. Dans le second, le cycle d'hystérésis est parcouru jusqu'à une valeur de -11 kOe, et la relaxation est mesurée à partir d'un cycle mineur.

Dans les deux cas, la relaxation n'est pas exponentielle. Elle est nettement plus rapide sur la courbe partant d'un état proche de la saturation. Cette différence s'atténue progressivement au cours de la mesure, quand la différence d'aimantation diminue. Toutefois, après 6 heures de mesures, les vitesses de relaxation ne sont pas les mêmes, alors que la différence d'aimantation est inférieure à 2%. Enfin, après 9 heures, les deux courbes se confondent.

Cette mesure montre donc que l'état d'aimantation initial joue un rôle sur les mécanismes de relaxation. De plus, elle suggère l'existence d'un effet mémoire: dans deux états d'aimantation proche, obtenus de façon différente, la relaxation n'est pas la même.

V.4.5) Influence des interactions dipolaires

Pour tester l'influence des interactions dipolaires, nous avons mesuré les variations irréversibles de l'aimantation, selon les protocoles d'aimantation rémanente isotherme (RI) et de désaimantation continue (DC). Dans le premier cas, entre chaque mesure, l'échantillon est refroidi sous champ nul depuis $T=5$ K jusqu'à $T=1.6$ K, afin d'atteindre un état d'aimantation nul. On applique alors un champ H , avant de revenir à champ nul pour effectuer la mesure. Dans le protocole DC, on sature l'échantillon entre chaque acquisition, et la mesure se fait de la même façon. La vitesse de rampe est de l'ordre de 10 kOe/min, et le temps d'attente à H de 80 secondes.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ H , obtenues par les deux méthodes, sont présentées sur la figure V.29. Les variations montrent des oscillations, maximales quand H est proche des champs de coïncidence.

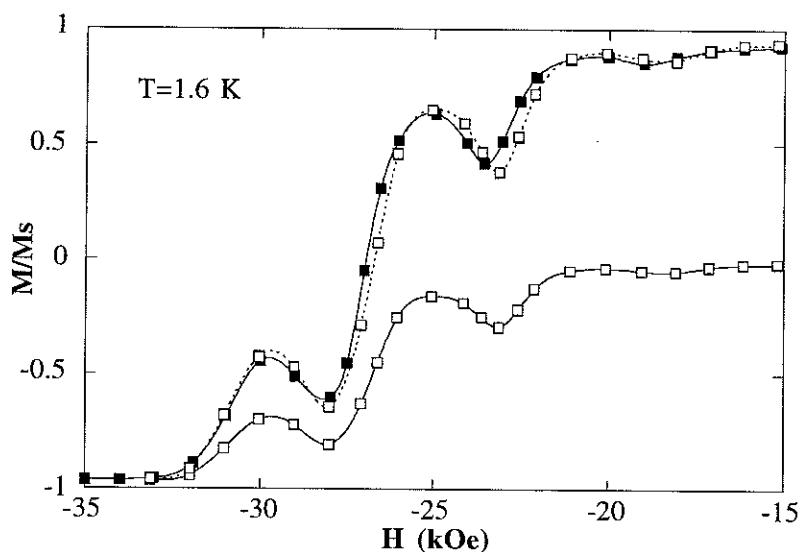


Figure V.29. Variations irréversibles de l'aimantation détectées à $T=1.6$ K selon les protocoles RI (carrés blancs, trait continu) et DC (carrés noirs, trait continu) décrits dans le texte. La courbe renormalisée $M_{r+2.M_{RI}}$ est également représentée (carrés blancs, trait pointillé). Les lignes servent de guides pour les yeux.

En l'absence d'interactions, la grandeur $M_{r+2.M_{RI}}$ doit se superposer à la courbe M_{DC} (cf chapitre IV). Les deux courbes sont effectivement très proches, mais on remarque quand même un léger décalage, particulièrement net autour des minima à -23 et -28 kOe.

Dans le protocole RI, la position des minima est décalée vers les bas champs. En ajustant l'oscillation centrée sur 23 kOe avec une courbe lorentzienne, la position du minimum est obtenue pour $H = -23.56$ kOe sur la courbe DC, $H = -23.26$ kOe sur la courbe RI. Les largeurs à mi-hauteur sont respectivement 1.36 et 1.72 kOe. Pour le minimum à 28 kOe, la différence entre les deux courbes est encore visible, mais moins accentuée. Enfin, pour $H < -30$ kOe, les deux courbes se superposent parfaitement.

Les variations d'aimantation mesurées par cette technique résultent des retournements irréversibles qui se produisent lors des rampes de champ et durant le temps d'attente à H_{mes} . D'après la figure V.26, la relaxation au cours des rampes est peu importante. En première approximation, on peut considérer qu'autour de -23 kOe, cette contribution est négligeable. Par conséquent, les variations mesurées reflètent la relaxation qui se produit à H_{mes} , pendant environ 80 secondes, à partir d'un état d'aimantation initial proche de la saturation (sur la courbe DC) ou quasiment nul (sur la courbe RI).

La largeur supérieure de l'oscillation mesurée à partir d'un état désaimanté suggère que la distribution de champs dipolaires est plus large dans cette configuration. La différence de 300 Oe doit être comparée avec le champ d'interaction entre deux agrégats voisins, de l'ordre de 50 Oe. Des simulations numériques sont en cours pour déterminer la distribution des champs dipolaires dans l'échantillon, en fonction de l'état d'aimantation moyen.

Le décalage du minimum de la courbe DC vers les forts champs est surprenant au premier abord. En effet, le champ démagnétisant, maximum dans le protocole DC (l'aimantation est proche de la saturation), favorise la désaimantation. Toutefois, dans la configuration saturée, les interactions dipolaires dans une ligne d'agrégats parallèle à l'axe c s'opposent à la désaimantation.

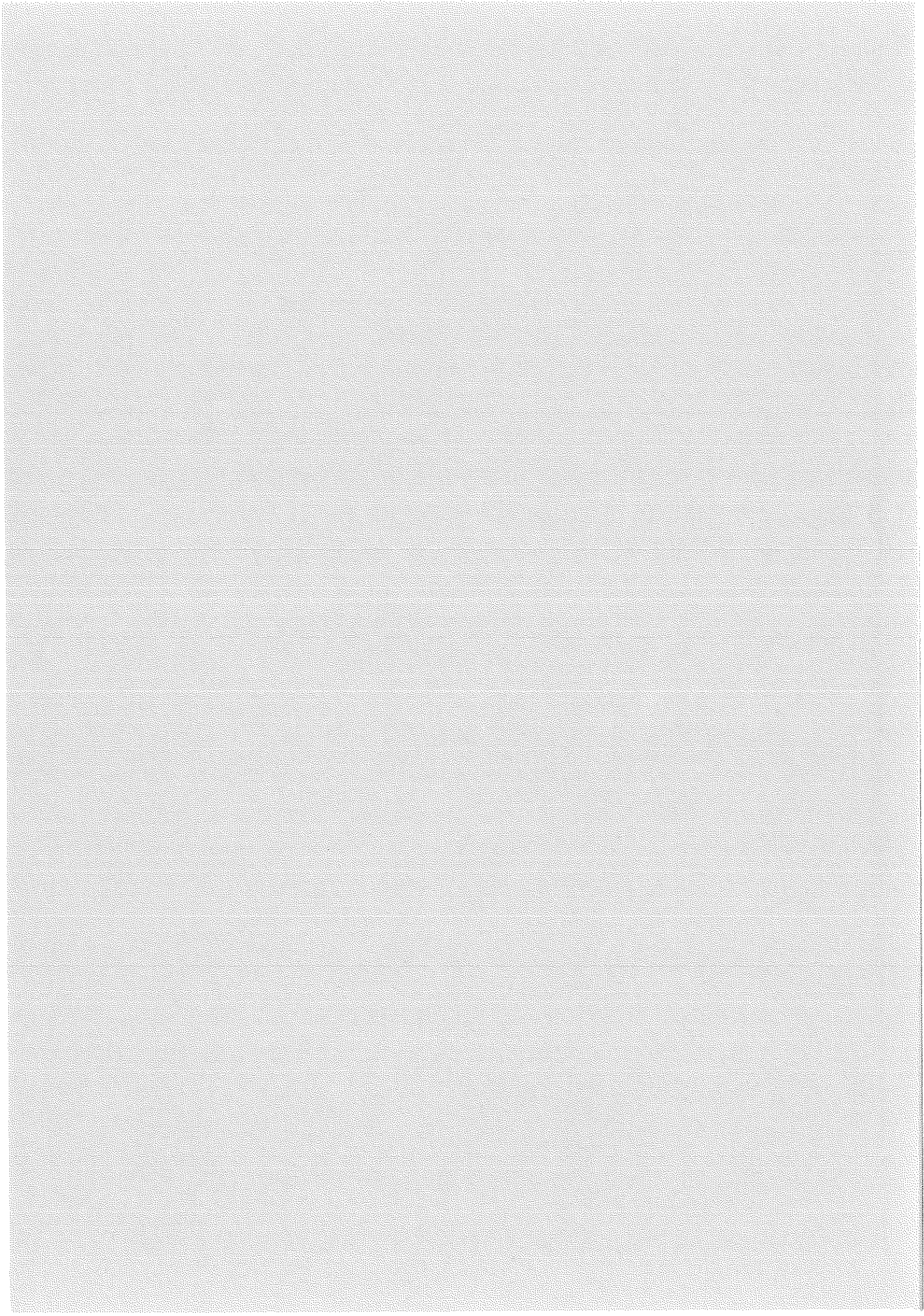
Ces mesures confirment le rôle de l'état d'aimantation sur la relaxation par effet tunnel. Dans l'état désaimanté, le minimum de temps de relaxation est décalé d'environ 300 Oe vers les bas champs, et la largeur de la résonance est plus importante.

V.5) Conclusion

Dans la première partie de cette étude, nous avons présenté les résultats concernant les propriétés du composé moléculaire Mn₁₂-acétate dans le régime superparamagnétique. En dessous de 30 K, le spin total des agrégats est $S=10$, l'état fondamental de l'hamiltonien d'échange. Dans cette gamme de température, la forte anisotropie uniaxiale induit un comportement de type Ising pour $T < 10$ K. Quand la température augmente, les états d'aimantation inférieure se peuplent progressivement. Enfin, quand la température dépasse 30 K, le moment effectif de l'agrégat décroît rapidement pour atteindre $12.5 \mu_B$ à 150 K. Cette transition correspond à la destruction partielle de l'ordre ferrimagnétique dans l'agrégat. Finalement, au dessus de 200 K, la transition vers un état purement paramagnétique se traduit par une faible augmentation du moment effectif.

La deuxième partie du chapitre présente l'une des premières preuves expérimentales de l'existence d'un effet tunnel dans un système magnétique. Les mesures de cycles d'hystérésis à basses températures montrent que l'aimantation d'un cristal de Mn₁₂-ac relaxe par effet tunnel résonnant thermiquement assisté, quand les schémas de niveaux correspondant aux orientations des moments parallèles et antiparallèles au champ sont en coïncidence. Ainsi, un effet quantique à l'échelle du nanomètre se manifeste de façon spectaculaire à l'échelle macroscopique.

Au delà de cette constatation, l'analyse détaillée des mesures d'hystérésis et de relaxation montrent que le mécanisme mis en jeu est complexe. En effet, les relaxations ne sont pas exponentielles lors des résonances. L'allure des variations dépend fortement des valeurs du champ appliqué au voisinage des coïncidences, et varie aussi selon le protocole de mesure. L'interprétation des résultats passe par l'étude détaillée des interactions entre les spins et leur environnement; en particulier les spins nucléaires semblent jouer un rôle déterminant dans le mécanisme d'effet tunnel.



Conclusion générale

Nous avons présenté l'étude des propriétés magnétiques de trois systèmes modèles de nanoparticules: des couches minces, formées d'empilement compacts d'agrégats de fer, cobalt et nickel; des particules de cobalt dispersées dans une matrice non magnétique; enfin, un monocristal moléculaire composé d'agrégats de douze atomes de manganèse.

Les couches de particules métalliques obtenues par dépôt de jet d'agrégats à basse énergie sont des systèmes modèles de matériaux nanocristallins. Dans ces échantillons concentrés, les interactions d'échange entre particules sont importantes, et tendent à favoriser un ordre ferromagnétique à longue portée.

Dans le cas des échantillons de fer, l'orientation aléatoire des particules joue un rôle déterminant. Le modèle de l'anisotropie aléatoire permet de décrire correctement les mesures à température ambiante. L'ajustement des courbes d'approche à la saturation montre que l'anisotropie des particules est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du fer massif. Ainsi, du fait de la compétition entre l'anisotropie aléatoire et l'échange, la taille des domaines de corrélation ferromagnétique est limitée à quelques dizaines de nanomètres. Les échantillons de cobalt et de nickel ne présentent pas ce type de comportement, en raison des effets magnétoélastiques provenant des contraintes induites lors du dépôt. En effet, les couches de cobalt présentent un axe d'anisotropie dans le plan, permettant l'établissement d'un ordre ferromagnétique à longue distance, et une décomposition en domaines. Dans le cas des échantillons de nickel, l'anisotropie induite par les contraintes est également importante, et perpendiculaire au plan des couches.

Les mécanismes de retournement et d'hystérésis sont complexes, en raison de la présence de couches d'oxyde en surface des grains. A basse température, le couplage ferro-antiferromagnétique entre la couche d'oxyde et le cœur ferromagnétique des particules induit une anisotropie d'échange, qui se manifeste par la dissymétrie des cycles d'hystérésis. L'apparition de cette anisotropie d'échange se traduit également par une augmentation importante du champ coercitif à basse température.

Dans ces échantillons, la nanostructure se manifeste donc essentiellement à travers les effets de surfaces et d'interfaces. La complexité des mécanismes collectifs ne permet pas de mettre clairement en évidence les propriétés intrinsèques des nanoparticules.

Le second système étudié est a priori plus simple. Ces particules de cobalt sont dispersées aléatoirement dans un polymère. Elles interagissent faiblement entre elles. Leur comportement à hautes températures est bien décrit dans le cadre du

superparamagnétisme. De même, à basses températures, dans le régime bloqué, les propriétés à champ nul sont caractéristiques de mécanismes de relaxation par activation thermique, selon le modèle classique de Néel et Brown.

Toutefois, sous champ appliqué, les mesures mettent en évidence un comportement inhabituel. Le moment magnétique par atome de cobalt est supérieur d'environ 10% par rapport à celui du massif. Par ailleurs, la courbe d'aimantation à basse température ne sature pas jusqu'à des champs élevés, supérieurs à 80 kOe. De plus, les mesures d'hystérésis et de relaxation montrent que des mécanismes irréversibles de retournement de l'aimantation persistent jusqu'à des champs élevés. Ce type de comportement, connu dans le cas de particules ferri ou antiferromagnétiques, est plus surprenant pour composé un ferromagnétique. Il semble lié à la taille réduite des particules.

Le dernier système étudié est un monocristal moléculaire de Mn12-ac, composé d'agrégats de douze atomes de manganèse. Dans cet échantillon monocristallin, exempt de toute distribution de volume ou d'orientation, les mesures macroscopiques reflètent les propriétés intrinsèques des agrégats. Dans le régime superparamagnétique, les mesures d'aimantation et de susceptibilité sont reliées quantitativement à l'anisotropie et aux couplages d'échange entre les douze atomes de manganèse composant l'agrégat. Jusqu'à 30 K, les agrégats sont dans un état de spin $S=10$, et les fluctuations thermiques induisent la transition entre un comportement de type Ising ($T < 10$ K) vers un comportement de type Heisenberg ($10 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$). A plus hautes températures, l'ordre ferrimagnétique dans l'agrégat est progressivement détruit.

A basses températures, chaque agrégat se comporte comme un macrospin $S=10$, bloqué par une forte anisotropie uniaxiale. Les mesures d'hystérésis et de relaxation présentent des caractéristiques exceptionnelles, ne pouvant être expliquées par les modèles classiques d'activation thermique: le temps de relaxation augmente significativement pour des valeurs particulières du champ appliqué, quand les schémas de niveaux correspondant aux orientations parallèle et antiparallèle sont en coïncidence. Ces résultats sont une signature à l'échelle macroscopique de la relaxation de l'aimantation de ces agrégats par effet tunnel, à l'échelle mésoscopique. L'analyse quantitative de cet effet quantique passe par la compréhension des interactions entre un agrégat et son environnement, mettant à jour la complexité de ce système. En effet, les interactions dipolaires ou hyperfines, dont l'influence sur les propriétés macroscopiques paraît négligeable au premier abord, se révèlent jouer un rôle déterminant dans le mécanisme d'effet tunnel.

Références

- [Alben 78] R.Alben, J.J.Becker et M.C.Chi, J. Appl. Phys 49, 1653 (1978)
- [Ambrose 93] T.Ambrose, A.Gavrin et C.L.Chien, J.Magn.Magn.Mater. 124, 15 (1993)
- [Ambrose 96] T.Ambrose et C.L.Chien, Phys. Rev. Lett. 76, 1743 (1996)
- [Arnaud 95] J.I.Arnaud, A.Del Moral et C.De La Fuente, page 137 de [Gunther]
- [Awschalom 92] D.D.Awschalom, J.F.Smyth, G.Grinstein, D.P. DiVincenzo et D.Loss, Phys. Rev. Lett. 68, 3092 (1992)
- [Barbara 92] B.Barbara, C.Paulsen, L.C.Sampaio, M.Uheara, D.Fruchard, J.L.Tholence et A.Marchand, "Proceedings of the international Workshop Studies of Magnetic Properties of Fine Particles: 1991; Rome" (éditeur: J.L.Dormann, Elsevier) 235 (1992)
- [Barbara 93] B.Barbara et L.Gunther, J.Magn.Magn.Mater. 128, 35 (1993)
- [Barbara 95] B.Barbara, W.Wernsdorfer, L.C.Sampaio, J.G.Park, C.Paulsen, M.A.Novak, R.Ferre, D.Mailly, R.Sessoli, A.Caneschi, K.Hasselbach, A.Benoit et L.Thomas, J.Magn.Magn.Mater. 140-144, 1825 (1995)
- [Barbara 97a] B.Barbara et W.Wernsdorfer, Current opinion in Solid State & Material Science 2, 220 (1997)
- [Barbara 97b] B.Barbara, L.Thomas, F.Lionti, A.Sulpice et A.Caneschi, à paraître dans J.Magn.Magn.Mater. (proceedings of the ICM'97)
- [Barra 97] A.L.Barra, D.Gatteschi et R.Sessoli, Phys. Rev. B X, X (1997)
- [Battle 97] X.Battle, M.Garcia del Muro et A.Labarta, Phys. Rev. B 55, 6440 (1997)
- [Billas 93] I.Billas, A Chatelain et W.De Heer, Science 265, 1682 (1993)
- [Billas 97] I.Billas, A Chatelain et W.De Heer, J.Magn.Magn.Mater. 168, 64 (1997)
- [Beaugnon 92] E.Beaugnon, Thèse de l'INPG, Grenoble (1992)
- [Betz 97] J.Betz, , Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1997)
- [Bland 91] J.A.C.Bland, R.D.Bateson, P.C.Riedi, R.G.Graham, HJ.Lauter, J.Penfold et C.Shackleton, J. Appl. Phys. 69, 4989 (1991)
- [Brown 63] W.F Brown, Phys. Rev. 130, 1677 (1963)
- [Brown 67] W.F Brown, J. Appl. Phys. 38, 1017 (1967)

- [Bødker 94] F.Bødker, S.Mørup et S.Linderøth, Phys. Rev. Lett. 72, 282 (1994)
- [Bruno 89] P.Bruno et J.P.Renard, Appl.Phys. A 49, 499 (1989)
- [Bucher 91] J.P.Bucher, D.C.Douglass et L.A.Bloomfield, Phys.Rev.Lett 66, 3052 (1991)
- [Burin 96] A.L.Burin, N.V. Prokof'ev et P.C.E Stamp, Phys. Rev. Lett. 76, 3040 (1996)
- [Callen 77] E.Callen, Y.J.Liu et J.R.Cullen, Phys. Rev.B, 16, 263 (1977)
- [Chantrell 83] R.W.Chantrell et E.P.Wolfarth, J.Magn.Magn.Mater. 40, 1 (1983)
- [Chantrell 85] R.W.Chantrell et E.P.Wolfarth, Phys. Stat. Sol. (a), 91, 619 (1985)
- [Chen 94] J.P.Chen, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde et G.C.Hadjipanayis, J. Appl. Phys 76, 6316 (1994)
- [Chudnovsky 82] E.M.Chudnovsky et R.A.Serota, Phys. Rev. 26, 2692 (1982)
- [Chudnosvsky 83] E.M.Chudnovsky, J.Magn.Magn.Mater. 21, 127 (1983)
- [Chudnovsky 88] E.M.Chudnovsky, J. Appl. Phys 64, 5770 (1988)
- [Chudnovsky 89] E.M.Chudnovsky, J.Magn.Magn.Mater. 79, 127 (1989)
- [Coey 71] J.M.D.Coey, Phys.Rev.Lett 27, 1140 (1970)
- [Cullity] B.D.Cullity, "Introduction to magnetic materials", Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1972)
- [Dimitrov 94] D.A.Dimitrov et G.M.Wysin, Phys. Rev. B 50, 3077 (1994)
- [Dimitrov 95] D.A.Dimitrov et G.M.Wysin, Phys. Rev. B 51, 11947 (1995)
- [Dormann 88] J.L.Dormann, L.Bessais et D.Fiorani, J. Phys. C 21, 2015 (1988)
- [Dormann 95] J.L.Dormann et D.Fiorani, J.Magn.Magn.Mater. 140-144, 415 (1995)
- [Dupuis 97] V.Dupuis, J.Tuaillon, B.Prevel, A.Perez, P.Mélinon, G.Guiraud, F.Parent, L.B.Steren, R.Morel, A.Barthelemy, A.Fert, S.Mangin, L.Thomas, W.Wernsdorfer et B.Barbara, J.Magn.Magn.Mater. 165, 42 (1995)
- [El Hilo 90] M.El-Hilo, S.H.Uren, K.O'Grady, J.Popplewell, R.W.Chantrell, IEEE Trans. Magn. 26, 244 (1990)
- [El-Hilo 92a] M.El-Hilo, K.O'Grady et R.W.Chantrell, J.Magn.Magn.Mater. 114, 295 (1992)

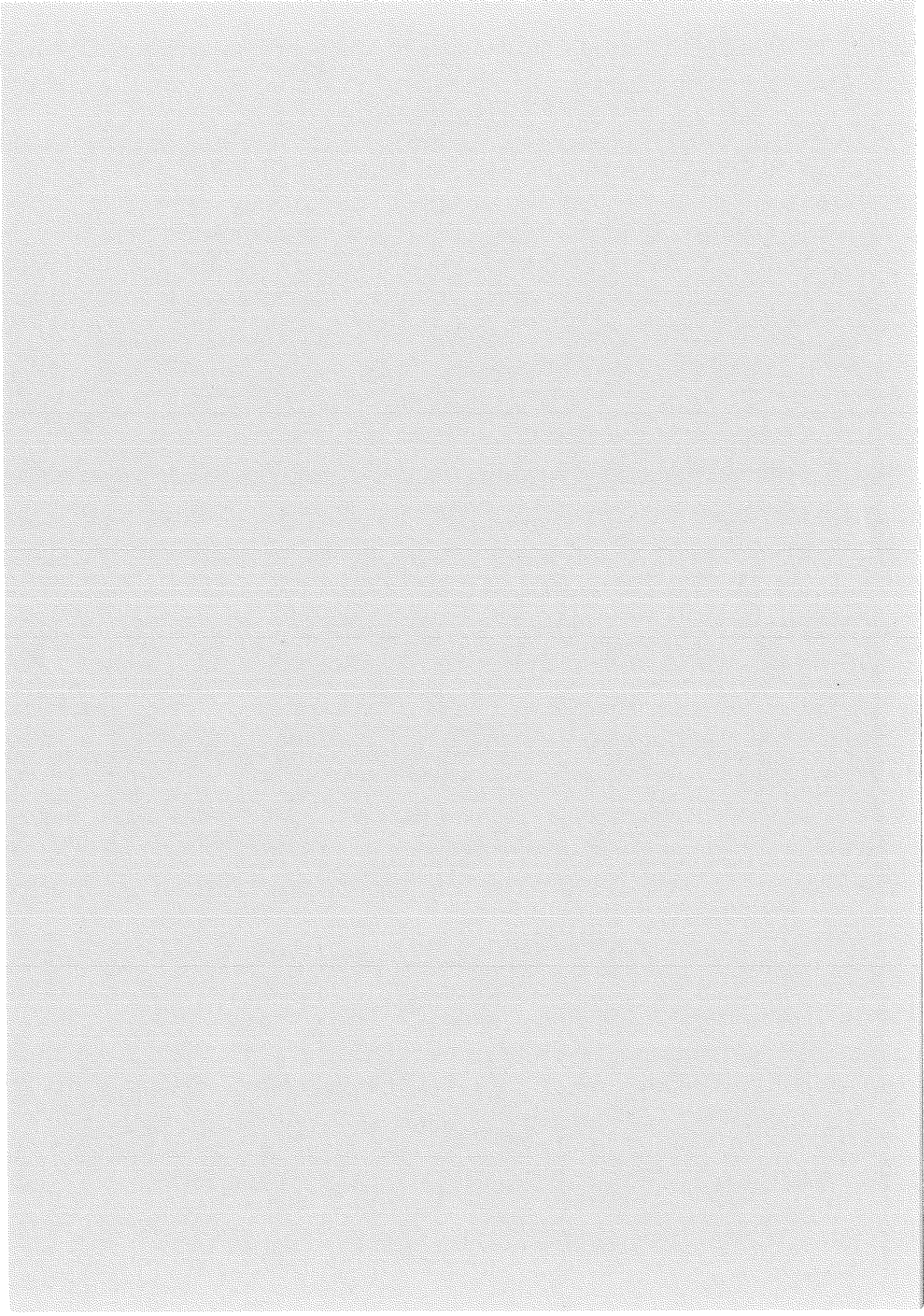
- [El-Hilo 92b] M.El-Hilo, K.O'Grady et R.W.Chantrell, J.Magn.Magn.Mater. 114, 307 (1992)
- [El-Hilo 92c] M.El-Hilo, K.O'Grady et R.W.Chantrell, J.Magn.Magn.Mater. 117, 21 (1992)
- [Erikson 92] O.erikson, A.M.Boring, R.C.Albers, G.W.Fernando, et B.R.Cooper, Phys. Rev. B 45.2868 (1992)
- [Ferre 95a] R.Ferre, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1996)
- [Ferre 95b] R.Ferre et B.Barbara, J.Magn.Magn.Mater. 140-144, 1861 (1995)
- [Filippi 91] J.Filippi, V.S.Amaral et B.Barbara, Phys. Rev. B 44, 2842 (1991)
- [Friedman 96] J.R.Friedman, M.P.Sarachik, J.Tejada et R.Ziolo, Phys. Rev. Lett. 76, 3830 (1996)
- [Gangopadhyay 92a] S.Gangopadhyay, G.C.Hadjipanayis, B.Dale, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, V.Papaefthymiou et A.Kostikas, Pys. Rev. B 45, 9778 (1992)
- [Gangopadhyay 92b] S.Gangopadhyay, G.C.Hadjipanayis, C.M.Sorensen et K.J.Klabunde, IEEE Trans. Magn. 28, 3174 (1992)
- [Gangopadhyay 93] S.Gangopadhyay, G.C.Hadjipanayis, C.M.Sorensen et K.J.Klabunde, J. Appl. Phys. 73, 6964 (1993)
- [Garanin 91] D.A.Garanin, J. Phys. A 24, L61 (1991)
- [Garanin 97] D.A.Garanin et E.M.Chudnovsky, soumis à Phys. Rev. B (1997)
- [Gider 95] S.Gider, D.D.Awschalom, T.Douglas, S.Mann et M.Charapala, Science, 268, 77 (1995)
- [Gider 96] S.Gider, D.D.Awschalom, T.Douglas, K.Wong et S.Mann, J. Appl. Phys, 79, 5324 (1996)
- [Gunther] L.Gunther et B.Barbara (éditeurs), "Quantum Tunneling of Magnetization", NATO ASI Series E, vol. 301, Kluwer, Dordrecht (1995)
- [Granqvist 76] C.G.Granqvist et R.A.Buhrman, J. Appl.Phys. 47, 2200 (1976)
- [Hanson 95] M.Hanson, C.Johansson et S.Mørup, J. Phys.: Condens. Matter 7, 9263 (1995)
- [Harris 73] R.Harris, M.Plischke et M.J.Zuckermann, Phys. Rev. Lett. 31, 160 (1973)
- [Hartmann 96] F.Hartmann-Boutron, P.Politi et J.Villain, Int. J. Mod. Phys. 10, 2577 (1996)
- [Hendriksen 93] P.V.Hendriksen, S.Linderorth et P.-A.Lindgard, Phys. Rev. B 48, 7259 (1991)

- [Henkel 64] O.Henkel, Phys.Stat.Sol. 7, 919 (1964)
- [Hennion 97] M.Hennion, L.Pardi, I.Mirebeau, E.Suard, R.Sessoli et A.Caneschi, Phys. Rev. B 56 (1997)
- [Hernandez 96] J.M.Hernandez, X.X.Zhang, F.Luis, J.Bartolome, J.Tejada et R.Ziolo, Europhys. Lett. 35, 301 (1996)
- [Hernandez 97] J.M.Hernandez, X.X.Zhang, F.Luis, J.Tejada, J.R.Friedman, M.P. Sarachik et R.Ziolo, Phys. Rev. B 55, 5858 (1997)
- [Herpin] A.Herpin, "Théorie du magnétisme", Institut National des sciences et Techniques Nucléaires, Saclay (1968)
- [Herzer 90] G.Herzer, IEEE Trans. Magn. 26, 1397 (1990)
- [Hickey 96] B.J.Hickey, M.A.Howson, D.Greig et N.Wiser, Phys. Rev. B 53, 32 (1996)
- [Iglesias 95] O.Iglesias, F.Badia, A.Labarta et Ll.Balcells, J.Magn.Magn.Mater. 140-144, 399 (1995)
- [Ignatchenko 82] V.A.Ignatchenko, R.S.Iskhakov, et G.V.Popov, Sov. Phys. JETP 55, 878 (1982)
- [Imry 75] Y.Imry et S.Ma, Phys. Rev. Lett. 35, 1399 (1975)
- [Jenks 97] W.G.Jenks, S.S.H.Sadeghi et J.P.Wilsko Jr, J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 293 (1997)
- [Kodama 94] R.H.Kodama, C.L.Seaman, A.E.Berkowitz, M.B.Maple, J. Appl. Phys. 75, 5639 (1994)
- [Kodama 96] R.H.Kodama, A.E.Berkowitz, E.J.McNiff et S.Foner, Phys. Rev. Lett. 77, 394 (1996)
- [Labarta 93] A.Labarta, O.Iglesias, Ll.Balcells et F.Badia, Phys. Rev. B 48, 10240 (1993)
- [Leggett 95] A.J.Leggett, page 1 dans [Gunther]
- [Lenge 86] N.Lenge et H.Kronmüller, Phys.Stat.Sol. (a) 95, 621 (1986)
- [Linderoth 93] S.Linderoth, L.Balcells, A.Labarta, J.Tejada, P.V.Hendriksen et S.A.Sethi, J.Magn.Magn.Mater. 124, 269 (1993)
- [Lioni 97] F.Lioni, L.Thomas, R.Ballou, B.Barbara, A.Sulpice, R.Sessoli et D.Gatteschi, J. Appl. Phys. 81, 4608 (1997)
- [Lis 80] T.Lis, Acta Cryst. B36, 2042 (1980)
- [Luo 91] W.Luo, S.R.Nagel, T.F.Rosenbaum et R.E.Rosensweig, Phys. Rev. Lett. 67, 2721 (1991)
- [Malozemoff 87] A.P.Malozemoff, Phys. Rev. B 35, 3679 (1987)
- [Meiklejohn 56] W.H.Meiklejohn et C.P.Bean, Phys. Rev. 102, 1413 (1956)

- [Mørup 83] S.Mørup, M.B.Madsen, J.Franck, J.Villadsen et C.J.W.Koch, J.Magn.Magn.Mater. 40, 163 (1983)
- [Mørup 94] S.Mørup et E.Tronc, Phys. Rev. Lett 72, 3278 (1994)
- [Müller 73] K.Müller et F.Thurley, Int. J. Magnetism 5, 203 (1973)
- [Murayama 66] Y.Murayama, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 2253 (1966)
- [Néel 49] L.Néel, Ann. Geophys. 5, 99 (1949)
- [Néel 61] L.Néel, Comp. Rend. 252, 4075 (1961)
- [Néel 67] L.Néel, Ann. Phys. 2, 61 (1967)
- [Novak 95] M.A.Novak et R.Sessoli, page 171 dans [Gunther]
- [O'Connor 97] C.J.O'Connor, Y.S.L.Buisson, S.Li, S.Banerjee, R.Premchandran, T.Baumgartner, V.T.John, G.L.McPherson, J.A.Akkara et D.L.Kaplan, J. Appl. Phys. 81, 4741 (1997)
- [O'Grady 93] K.O'Grady, M.El-Hilo et R.W.Chantrell, IEEE Trans. Magn. 29, 2608 (1993)
- [Osuna 97] J.Osuna, C.Amiens, B.Chaudret, E.Snoeck, M.Respaud, J.M.Broto et A.R.Fert, J. Phys. Chem. C XX, XX (1997)
- [Paulsen 95a] C.Paulsen et J.G.Park, page 189 dans [Gunther]
- [Paulsen 95b] C.Paulsen et J.G.Park, B.Barbara, R.Sessoli et A.Caneschi, J.Magn.Magn.Mater. 140-144, 379 (1995)
- [Perez 94] J.P.Perez, Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon (1994)
- [Perez 95] J.P.Perez, V.Dupuis, J.Tuillon, A.Perez, V.Paillard, P.Mélinon, M.Treilleux, L.Thomas, B.Barbara et B.Bouchet-Fabre, J.Magn.Magn.Mater. 145, 74 (1995)
- [Petit 97] C.Petit et M.P.Pileni, J.Magn.Magn.Mater. 166, 82 (1997)
- [Pfeiffer 90a] H.Pfeiffer, Phys.Stat.Sol. (a) 118, 295 (1990)
- [Pfeiffer 90b] H.Pfeiffer, Phys.Stat.Sol. (a) 122, 377 (1990)
- [Pierce 82] D.T.Pierce, R.J.Celotta, J.Unguris et H.C.Siegmann, Phys. Rev. B 26, 2566 (1982)
- [Politi 95] P.Politi, A.Rettori, F.Hartman-Boutron et J.Villain, Phys. Rev. Lett. 75, 537 (1995)
- [Prinz 85] G.A.Prinz, Phys. Rev. Lett. 54, 1051 (1985)
- [Prokof'ev 96] N.V.Prokof'ev et P.C.E.Stamp, J. Low Temp. Phys., 104, 143 (1996)
- [Prokof'ev 97a] N.V.Prokof'ev et P.C.E.Stamp, soumis à Nature (1997)
- [Prokof'ev 97b] N.V.Prokof'ev et P.C.E.Stamp, soumis à Phys. Rev. Lett. (1997)

- [Respaud 97] M.Respaud, J.M.Broto, A.R.Fert, L.Thomas, B.Barbara, M.Verelst, E.Snoeck, P.Lecante, A.Mosset, J.Osuna, T.Ould Ely, C.Amiens, et B.Chaudret, Phys. Rev. B, sous presse (1997)
- [Saito 64] N.Saito, H.Fujiwara et Y.Sugata, J. Phys. Soc. Jpn. 19, 1116 (1964)
- [Sampaio 94] L.C.Sampaio, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1996)
- [Sangregorio 97] C.Sangregorio, T.Ohm, C.Paulsen, R.Sessoli et D.Gatteschi, Phys.Rev.Lett. 78, 4645 (1997)
- [Sappey 97] R.Sappey, E.Vincent, N.Hadacek, F.Chaput, J.P.Boilot, D.Zins, soumis (1997)
- [Schlenker 67] C.Schlenker et D.Paccard, J. Physique 28, 611 (1967)
- [Sessoli 93a] R.Sessoli, H.L.Tsai, A.R.Shake, S.Wang, J.B.Vincent, K.Folting, D.Gatteschi, G.Christou et D.N.Hendricksen, J. Am. Chem. Soc 115, 1804 (1993)
- [Sessoli 93b] R.Sessoli, D. Gatteschi, A.Caneschi et M.A Novak, Nature (London) 383, 145 (1996)
- [Shtrikman 81] S.Shtrikman et E.P.Wolfarth, Phys.Lett. 85A, 467 (1981)
- [Slade 94] S.B.Slade, F.T.Parker et A.E.Berkowitz, J. Appl. Phys.75, 6613 (1994)
- [Söffge 81] F.Söffge et E.Schmidbauer, J.Magn.Magn.Mater. 24, 54 (1981)
- [Spagna 96] S.Spagna, M.B.Maple et R.E.Sager, J. Appl. Phys. 79, 4926 (1996)
- [Stamp 92] P.C.E.Stamp, E.M.Chudnovsky et B.Barbara, Int. J. Mod. Phys. B6, 1355 (1992)
- [Stoner 48] E.C.Stoner et E.P.Wolfarth, Philos. Trans. London Ser. A, 240, 599 (1948)
- [Tejada 95] J.Tejada et XX.Zhang, page 121 dans [Gunther]
- [Tejada 97] J.Tejada, XX.Zhang, E.del Barco, J.M.Hernandez et E.M.Chudnovsky, Phys. Rev. Lett. 79, 1754 (1997)
- [Tholence 80] J.L.Tholence, Solid state Commun. 35, 113 (1980)
- [Thomas 96] L.Thomas, F.Lionti, R.Ballou, R.Sessoli, D.Gatteschi et B.Barbara, Nature (London) 383, 145 (1996)
- [Tuaillon 95] J.Tuaillon, Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon (1995)
- [Van der Zaag 96] P.J.Van der Zaag, A.R.Ball, L.F.Feiner, R.M.Wolf, et P.A. van der Heijden, J. Appl. Phys. 79, 5103 (1996)
- [Vernier 97] N.Vernier, G.Bellessa, T.Mallah et M.Verdaguer, Phys. Rev. B 56, 75 (1997)

- [Villain 94] J.Villain, F.Hartman-Boutron, R.Sessoli et A.Rettori
Europhys. Lett. 27, 159 (1994)
- [Wenger 84] L.E.Wenger et J.A.Mydosh, Phys. Rev. B 29, 4156 (1984)
- [Wernsdorfer 96] W.Wernsdorfer, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1996)
- [Wernsdorfer 97a] W.Wernsdorfer, E.Bonet Orozco, B.Barbara, K.Hasselbach, A.Benoit, D.Mailly et al. J. Appl. Phys. 81, 5543 (1997)
- [Wernsdorfer 97b] W.Wernsdorfer, E.Bonet Orozco, K.Hasselbach, A.Benoit, B.Barbara, N.Demoncy, A.Loiseau, H.Paccard et D.Mailly, Phys. Rev. Lett. 78, 1791 (1997)
- [Wolfarth] "Ferromagnetic Materials", vol. 1, E.P.Wolfarth (éditeur), North Holland Publishing Company (1980)
- Wolfarth 58] E.P.Wolfarth, J. Appl. Phys. 29, 595 (1958)
- [Xiao 87] G.Xiao et C.L.Chien, J. Appl. Phys. 61, 3308 (1987)



Liste des Publications

- Macroscopic quantum tunneling of magnetization in a single crystal of nanomagnets
L.Thomas, F.Lionti, R.Ballou, D.Gatteschi, R.Sessoli and B.Barbara
Nature, vol.383 (1996) 145
- Quantum Resonance of the Magnetisation in a Single-Crystal of Mn₁₂-ac.
B. Barbara, **L. Thomas**, F. Lionti, A. Sulpice and A. Caneschi
à paraître dans Journal of Magnetism and Magnetic Materials
(Proceeding of the ICM 97)
- Thermally assisted macroscopic quantum resonance on a single crystal of Mn₁₂-ac
F.Lionti, **L.Thomas**, R.Ballou, B.Barbara, A.Sulpice, R.Sessoli and
D.Gatteschi, Journal of Applied Physics 81, 4608 (1997)
(proceeding of the 41st MMM-1996)
- Dynamical measurements of domain-wall nucleation and annihilation in individual
amorphous Co particles
W.Wernsdorfer, K.Hasselbach, A.Sulpice, A.Benoit, J.-E.Wegrove,
L.Thomas, B.Barbara and D.Mailly, Physical Review B, 53, 6 (1996) 334
- Linear-response theory applied to the dynamics of submicronic magnetic particles
J.-E.Wegrove, W.Wernsdorfer, **L.Thomas**, B.Barbara, A.Sulpice,
K.Hasselbach, A.Benoit and D.Mailly, Physical Review B, 53, 10 (1996) 6536
- Magnetic properties of nanostructured iron films obtained by low energy cluster beam
deposition
J.P.Perez, V.Dupuis, J.Tuaille, A.Perez, V.Paillard, P.Melinon, M.Treilleux,
L.Thomas, B.Barbara and B.Boucher
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 145 (1995) 74
- Approach to saturation in nanocrystallized films of iron and nickel
L.Thomas, J.Tuaille, J.P.Perez, V.Dupuis, A.Perez and B.Barbara
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 437
(Proceeding of the ICM 1994)
- Localization of Spin Waves in nanocrystallized films of nickel
L.Thomas, J.Tuaille, J.P.Perez, V.Dupuis, A.Perez and B.Barbara
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 1983
(Proceeding of the ICM 1994)
- Mesoscopic quantum tunneling of the magnetization
B.Barbara, W.Wernsdorfer, L.C.Sampaio, J.G.Park, C.Paulsen, M.A.Novak,
R.Ferré, D.Mailly, R.Sessoli, A.Caneschi, K.Hasselbach, A.Benoit, **L.Thomas**
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 1825
(Proceeding of the ICM 1994)

Magnetization of single magnetic particles

W.Wernsdorfer, K.Hasselbach, D.Mailly, B.Barbara, A.Benoit, **L.Thomas** and G.Suran

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 389

(Proceeding of the ICM 1994)

Nanocrystallized thin films of transition metals obtained by low energy cluster beam deposition

V.Dupuis, J.P.Perez, J.Tuaillon, V.Paillard, P.Melinon, A.Perez, B.Barbara, **L.Thomas** and B.Boucher,

Scr. Metall. Mat. 33,10-11 (1995) (Acta Metallurgica Meeting on Novel Magnetic Structures and Properties, Santa Fe, 1994)

DC-SQUID magnetization measurements of single magnetic particles

W.Wernsdorfer, K.Hasselbach, D.Mailly, B.Barbara, A.Benoit, **L.Thomas**

and G.Suran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 145 (1995) 33

Measurements of the dynamics of the magnetization reversal in individual single-domain Co particles

W.Wernsdorfer, K.Hasselbach, A.Benoit, G. Cernicchiaro, D.Mailly, B.Barbara and **L.Thomas**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 151 (1995) 38

Magnetic properties of nanostructured films of transition metal obtained by low energy cluster beam deposition

V.Dupuis, J.P.Perez, J.Tuaillon, V.Paillard, P.Melinon, A.Perez, B.Barbara, **L.Thomas**, S.Fayeulle and J.M.Gay

Journal of Applied Physics 76 (1994) 6676

Resumé

Les nanostructures magnétiques sont à l'interface entre les mondes atomique et macroscopique. L'analyse de leurs propriétés peut permettre d'accéder à certaines caractéristiques inhérentes à cette échelle mésoscopique, comme les effets de surface et de taille finie, ou une manifestation purement quantique telle que l'effet tunnel.

Nous présentons l'étude de trois systèmes modèles: des couches minces, formées d'empilements compacts d'agrégats de fer, cobalt et nickel; un colloïde constitué de particules de cobalt dispersées dans un polymère; un monocristal moléculaire, Mn12-ac, comparable à un réseau tridimensionnel d'agrégats de douze atomes de manganèse.

Dans le cas des couches minces d'agrégats, l'anisotropie aléatoire des particules est en compétition avec de fortes interactions d'échange. Les caractéristiques de ces systèmes peuvent être interprétées quantitativement selon les théories développées pour les composés amorphes ou nanocristallins. De plus, quand les surfaces des particules sont oxydées, l'apparition d'une anisotropie d'échange à basses températures affecte considérablement les mécanismes de retournement de l'aimantation.

Dans les deux autres systèmes étudiés, les entités magnétiques sont diluées dans une matrice organique, et leurs propriétés sont partiellement décrites dans le formalisme du superparamagnétisme. Toutefois, l'analyse des mesures met en évidence des caractéristiques propres aux dimensions nanométriques des agrégats. Par exemple, dans le cas du colloïde, l'aimantation des particules de cobalt est supérieure à celle du massif. En ce qui concerne les monocristaux de Mn12-ac, les courbes d'hystérésis et de relaxation sont une signature à l'échelle macroscopique du retournement de l'aimantation des agrégats de manganèse par effet tunnel. Ainsi, cette étude présente une des premières preuves expérimentales de l'existence d'un tel effet quantique dans un système magnétique.

Mots clés

Nanostructures magnétiques

Agrégats

Cristaux moléculaires

Matériaux nanocristallins

Effet tunnel

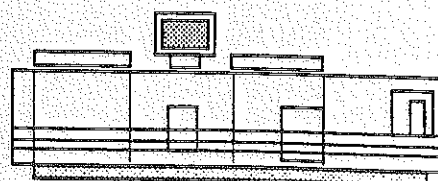
Superparamagnétisme

Retournement de l'aimantation

Anisotropie aléatoire



Grenoble, novembre 1997



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.

