

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER — GRENOBLE 1  
SCIENCES ET GÉOGRAPHIE

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : physique

présentée et soutenue publiquement

par

Christophe THIRION

le 27 janvier 2003

STATIQUE ET DYNAMIQUE DU RETOURNEMENT DE  
L'AIMANTATION  
DE NANOPARTICULES ISOLÉES

dirigée par : Wolfgang Wernsdorfer

COMPOSITION DU JURY :

M. J.-L. PORTESEIL, Président ;  
M. A. THIAVILLE, Rapporteur ;  
M. R. COWBURN, Rapporteur ;  
M. W. WERNSDORFER ;  
M. D. GIVORD ;  
M. B. DIENY.



# Remerciements

Je tiens à remercier Wolfgang Wernsdorfer, Bernard Barbara et Edgar Bonet Orozco pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter, tout au long de cette thèse, toujours dans la bonne humeur. Un grand merci aussi pour Dominique Givord et Claudine Lacroix, directeurs successifs du Laboratoire Louis Néel, pour leur accueil. Merci aussi à l'ensemble du jury, Jean Louis Porteseil, André Thiaville, Russell Cowburn, Wolfgang Wernsdorfer, Dominique Givord et Bernard Dieny, pour avoir accepté de participer. Bien sur, je remercie vivement tous nos collaborateurs, sans qui nous n'aurions pas pu mener à bien ces travaux :

- Dominique Mailly, du LMM-CNRS de Bagnoux, pour la fabrication des micro-SQUID ;
- Mathieu Jamet, Luc Favre, Véronique Dupuis et A.Perez, du département de Physique des matériaux à l'université Claude Bernard, à Villeurbanne, pour les agrégats magnétiques ;
- Matthias Klaui de Cambridge ;

Jacques Miltat, du LPS d'Orsay, pour ses conseils et les nombreuses discussions enrichissantes, ainsi que Claude Chappert, de l'IEF, pour ses bonnes idées et sa bonne humeur. Je remercie aussi les membres du laboratoire Louis Néel, et particulièrement Olivier Fruchart, Jean Christophe Toussaint, pour les nombreuses et variées discussions. Mes nombreux amis, pour le soutien et les encouragements qu'ils m'ont apporté, Thomas et Claire, Pierre et Guy-laine, Nathalie, Maxime, Barotsz, Clarisse, Irinel, Simona, Cornelius, Raluca, Jerome et Yann, Yannick, et beaucoup d'autres...

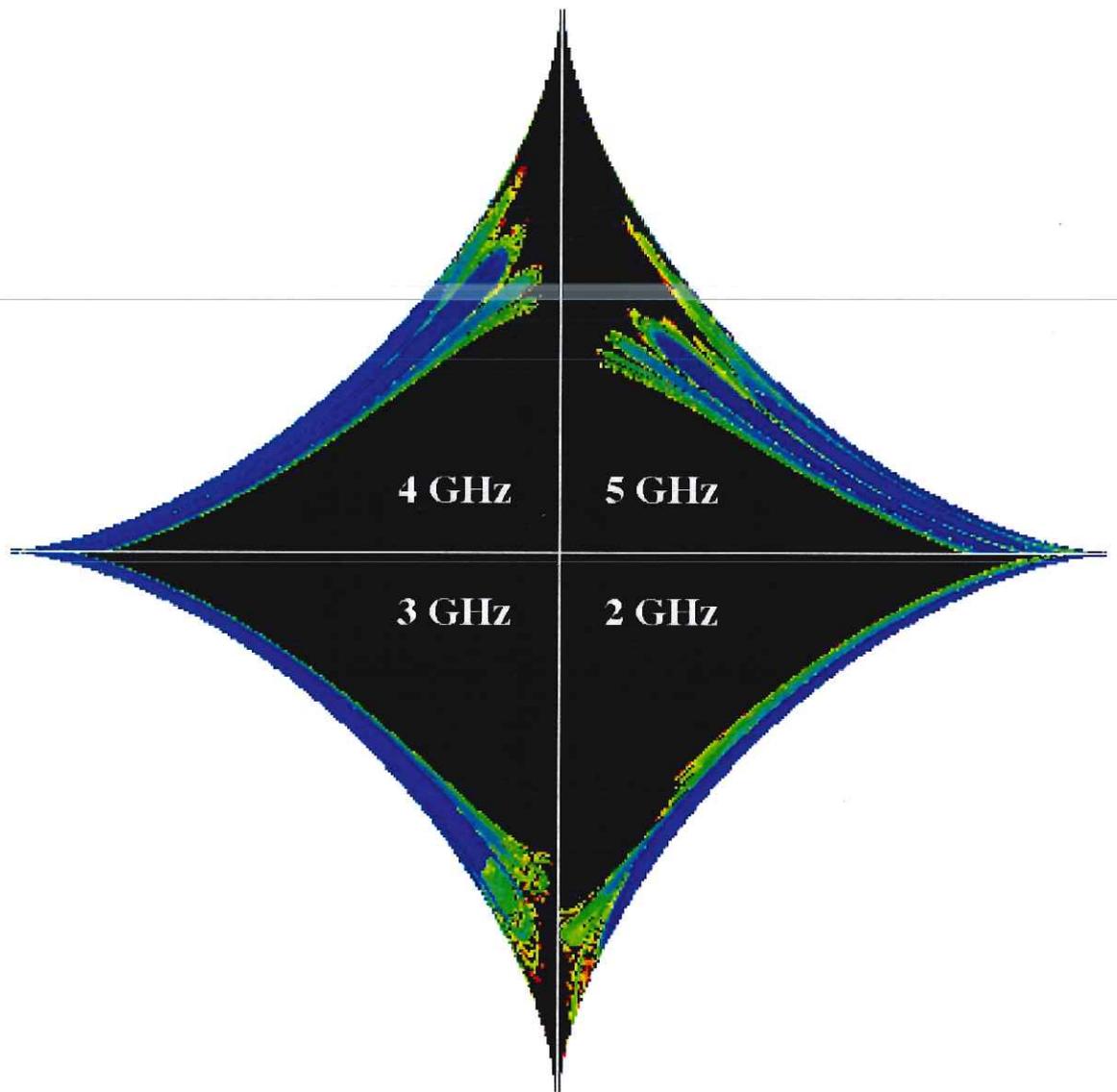


FIG. 1 – *Astroïde dynamique pour différentes fréquences.*

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
1.1	Contexte de l'étude des nano-objets magnétiques . . . . .	10
1.2	Les différentes contributions énergétiques . . . . .	11
1.3	Superparamagnétisme . . . . .	13
1.4	Quelles grandeurs peut-on mesurer ? . . . . .	14
1.5	Plan général . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Description générale du dispositif expérimental</b>	<b>17</b>
2.1	Historique du micro-SQUID . . . . .	17
2.2	Présentation générale . . . . .	18
2.2.1	Le cryostat à dilution . . . . .	18
2.3	Micro-SQUID hystérétique . . . . .	20
2.3.1	SQUID classique . . . . .	20
2.3.2	Principes et spécificités du micro-SQUID . . . . .	24
2.4	Modes de mesures . . . . .	25
2.4.1	Mode direct . . . . .	25
2.4.2	Mode feedback et mode froid . . . . .	26
2.4.3	Mode aveugle et mesure tridimensionnelle . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Présentation des échantillons</b>	<b>31</b>
3.1	Élaboration des nanoparticules . . . . .	31
3.1.1	Particules sphériques . . . . .	31
3.1.2	Sur substrat pré-gravé . . . . .	32
3.1.3	Élaboration des agrégats magnétiques . . . . .	32
3.1.4	Caractérisation de la structure cristalline des agrégats . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Statique</b>	<b>37</b>
4.1	Introduction . . . . .	37
4.2	Modèle de Stoner-Wohlfarth . . . . .	37
4.3	Passage à trois dimensions . . . . .	39
4.4	Le calcul à trois dimensions du champ de retournement . . . . .	39

4.5	Reformulation . . . . .	40
4.5.1	Passage aux coordonnées cartésiennes . . . . .	40
4.6	Cas particulier : $G$ d'ordre 2 . . . . .	42
4.7	Anisotropie d'ordre plus élevée . . . . .	43
4.8	Illustration du modèle de Stoner-Wohlfarth 3D par des mesures	50
<b>5</b>	<b>Stochastique du retournement d'aimantation</b>	<b>59</b>
5.1	Les différents modèles d'activation thermique . . . . .	60
5.1.1	Modèle des orientations discrètes . . . . .	60
5.1.2	Modèle de Néel . . . . .	61
5.1.3	Modèle de Brown . . . . .	62
5.1.4	Dérivation d'une équation de Fokker-Planck . . . . .	64
5.1.5	Approximation de la barrière haute . . . . .	66
5.2	Reformulation de Kurkijärvi . . . . .	66
5.3	Les mesures . . . . .	68
5.3.1	Les différentes méthodes . . . . .	68
5.3.2	Le protocole de mesure . . . . .	71
5.3.3	Dispositif expérimental et mesure . . . . .	72
5.4	Calcul numérique . . . . .	76
5.5	Conclusion . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Retournement de l'aimantation par résonance non-linéaire sur une nanoparticule unique</b>	<b>81</b>
6.1	Introduction . . . . .	81
6.2	Dispositif expérimental . . . . .	84
6.3	Description du protocole de mesure . . . . .	90
6.4	Mesures d'astroïde dynamique à différentes fréquences et puissances . . . . .	91
6.5	le problème mathématique . . . . .	94
6.6	Origine de la précession de l'aimantation . . . . .	94
6.6.1	L'algorithme . . . . .	96
6.6.2	Optimisation . . . . .	97
6.6.3	La forme du signal exciteur . . . . .	98
6.7	Simulation des astroïdes dynamiques . . . . .	99
6.8	Conclusion . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>113</b>
7.1	Résultats . . . . .	113
7.2	Perspectives . . . . .	114

<b>8</b>	<b>Annexes</b>	<b>117</b>
8.1	Notations . . . . .	117
8.2	Formules mathématiques . . . . .	117
8.2.1	Gradient d'une fonction sur la sphère . . . . .	117
8.3	Angles d'Euler . . . . .	119
8.4	Formules numériques . . . . .	119
8.4.1	Formule d'interpolation linéaire . . . . .	119
8.4.2	Formules de dérivation discrétisée . . . . .	119
8.4.3	Intégration numérique . . . . .	120
8.5	Présentations orales et publications . . . . .	122

## Résumé

L'étude du retournement d'aimantation dans les nanoparticules isolées a été abordée dans cette thèse à l'aide de la technique micro-SQUID, qui a été largement enrichie, et a ainsi permis une avancée significative dans les trois grands aspects de ce sujet.

Concernant le retournement de l'aimantation quasi-statique, nous avons pu mettre en évidence le rôle de l'interface dans le magnétisme des nanoparticules, et la validité du modèle de Stoner-Wohlfarth généralisé. Suivant le diamètre de la nanoparticule considérée, l'anisotropie effective peut aller d'une forme uniaxiale simple, à une forme cubique dominante, et on peut expliquer cette grande variété par la non-linéarité du champ de retournement par rapport aux constantes d'anisotropie. Une conséquence directe de cette sensibilité est que le contrôle de l'anisotropie pour des assemblées d'objets comme les plots pré-gravés se heurte à une limite. Dans le cas du retournement d'aimantation par activation thermique, nous avons pu vérifier le modèle de Néel-Brown, qui explique parfaitement les mesures de champ de retournement en fonction de la température. Pour les échelles de temps que nous avons pu explorer, c'est à dire loin de la fréquence d'essai, de la milliseconde à la seconde, il n'y a pas de déviation à la loi de probabilité de retournement d'aimantation. En ce qui concerne le retournement par résonance non-linéaire, nous avons mesuré l'influence de pulses de micro-ondes sur le retournement d'aimantation. Nous avons mis en évidence des phénomènes de résonances non-linéaires, explicables dans le contexte de l'équation du micromagnétisme Landau-Lifshitz-Gilbert. Il faut mentionner que les mesures sur une nanoparticule individuelle de trois nanomètres sont une première, autant pour ce qui est du comportement thermique que de la réponse aux micro-ondes.

# Chapitre 1

## Introduction générale

L'étude du retournement d'aimantation est fondamentale, tant du point de vue des applications comme l'enregistrement haute densité que de celui plus académique des mécanismes de retournements de l'aimantation. La densité de stockage augmentant, la taille d'un bit d'information sur un support comme un disque dur se rapproche de la limite superparamagnétique. Les nanoparticules constituent un système modèle pour l'étude du retournement de l'aimantation à de si petites échelles, tant sur le plan théorique, où on bénéficie de nombreux résultats depuis les travaux fondateurs de Néel, qu'expérimental, où des mesures sur des objets individuels ont été réalisées dès 1956. L'engouement de cette dernière décennie pour la nanophysique, ainsi que les nouvelles capacités des techniques d'instrumentation ont permis l'étude expérimentale d'objets magnétiques de plus en plus petits, et cette thèse s'inscrit dans la droite lignée de cette tendance [1]. Dans cette thèse, nous avons pu montrer que pour des tailles de particules correspondant à 1000 atomes, le système suivait un comportement purement classique, alors que l'on sait que les agrégats moléculaires, soit un coeur magnétique d'environ 10 atomes, sont purement quantiques [2]. Il existe donc une taille de système pour laquelle on devrait observer cette transition du comportement classique vers le comportement quantique, qui devrait avoir des conséquences mesurables sur les observables, ici le champ de retournement d'aimantation. Pour de si petits objets, il est légitime de se poser la question de la validité du micromagnétisme [3], en effet celui-ci utilise une approximation continue pour décrire l'aimantation dans la matière, et donc oublie son caractère discret, atomique. Or une nanoparticule de trois nanomètres, qui compte environ un millier d'atomes, va être constituées de moins de dix couches atomiques, et le nombre d'atomes à sa surface par rapport à son coeur devient comparable, ce qui a pour conséquence de montrer des effets de surfaces importants, voire dominants.

## 1.1 Contexte de l'étude des nano-objets magnétiques

L'étude des nano-objets est la rencontre de plusieurs branches du magnétisme. Du point de vue des applications, c'est aujourd'hui crucial de connaître la physique d'un objet nanométrique. En effet la taille moyenne d'un domaine constituant un bit sur un disque dur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Donc si on observe l'évolution de la densité d'information, on se rend très vite compte qu'on approche à grands pas des nano-objets, que l'on connaît mal. Une autre application, les MRAM (Magnetic Random Access Memory), montre qu'un des problèmes récurrents dans les nano-objets est la reproductibilité et la fiabilité d'une méthode de fabrication. On contrôle encore mal aujourd'hui l'anisotropie de chaque objet magnétique des cellules élémentaires constituant la MRAM, ce qui diminue leur performance, et plus particulièrement leur temps de réponse. En effet, on doit attendre un certain temps de relaxation avant de pouvoir récrire, ce qui limite la fréquence de travail du dispositif. Une nouvelle voie très prometteuse pour la création d'une nouvelle électronique a été ouverte par Allwood *et al.* [4]. Dans leur composant, la géométrie d'une structure ferromagnétique est directement utilisée pour réaliser des opérations logiques, ici une porte logique "NON", puis un registre à décalage.

Afin d'améliorer et d'optimiser ces dispositifs, des tentatives de contrôle de la précession sont à l'étude [5], mais une orientation bien définie des axes d'anisotropie reste une condition à remplir obligatoirement pour obtenir des trajectoires balistiques, et ainsi minimiser le temps de retournement.

Du point de vue fondamental, les nano-objets, si on peut les étudier individuellement, sont des systèmes modèles. Le caractère individuel permet de s'affranchir des effets des distributions de taille et d'orientation présents dans une poudre par exemple, et de limiter l'influence des interactions dipolaires. De plus, on peut les décrire par un petit nombre de paramètres, et confronter la théorie à des mesures. Comprendre et maîtriser l'anisotropie est la base de tout travail concernant les nanoparticules, parce que c'est cette dernière qui gouverne les propriétés statiques, mais aussi thermiques et dynamiques. Une mesure directe de tous les termes contribuant à l'anisotropie n'est pas possible, cependant la fonction d'anisotropie effective  $G$  est directement liée à la surface des champs de retournement d'aimantation. De plus, si toute la surface dans l'espace tridimensionnel des champs est connue, il y a une et une seule fonction d'anisotropie correspondante.

C'est seulement une fois l'anisotropie effective connue qu'on peut étudier la dynamique du magnétisme des agrégats. Dans ce contexte, intégrer

l'équation du micromagnétisme semble être la seule possibilité pour prédire des configurations d'aimantation et des comportements dynamiques. Mais là se pose un problème : cette équation repose sur un paramètre phénoménologique assez mal connu, dans lequel on cache tous les phénomènes dissipatifs.

Depuis la première mesure de la célèbre astroïde de Stoner–Wohlfarth sur une nanoparticule unique, nous avons exploré différents types de particules de 50 nm pour les plus grosses particules de cobalt sur substrats pré-gravés, jusqu'à trois nanomètres pour des agrégats de Cobalt. Les agrégats les plus petits font apparaître des effets de taille finie importants, en effet dès que le nombre d'atomes en surface est du même ordre de grandeur que le nombre d'atomes de cœur de l'objet magnétique, une analyse détaillée de l'anisotropie totale montre que l'anisotropie d'interface joue un rôle prépondérant.

## 1.2 Les différentes contributions énergétiques

Dans un premier temps, on va oublier le caractère discret de la matière des nanoparticules, et considérer un modèle continu de l'aimantation.

L'énergie micromagnétique d'une nanoparticule est :

$$E = E_{\text{échange}} + E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{demag}} + E_{\text{anisotropie}} \quad (1.1)$$

où :

$$E_{\text{échange}} = \int A \left( \nabla \frac{\mathbf{M}}{M_s} \right)^2 d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

est l'énergie d'échange, qui décrit le couplage ferromagnétique au niveau microscopique des moments atomiques.

$$E_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} d\mathbf{r} \quad (1.3)$$

est l'énergie Zeeman, qui rend compte de l'interaction entre le champ magnétique appliqué  $\mathbf{H}$  et l'aimantation  $\mathbf{M}$

$$E_{\text{demag}} = -\mu_0 \frac{1}{2} \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{\text{demag}}(\mathbf{M}) d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

est l'énergie magnétostatique provenant du champ démagnétisant  $H_{\text{demag}}$  créée par les charges magnétiques qui interagissent avec l'aimantation.

$$E_{\text{anisotropie}} = - \int K_a \frac{(\mathbf{n} \cdot \mathbf{M})^2}{M_s^2} d\mathbf{r} \quad (1.5)$$

est l'énergie d'anisotropie magnétique. Ici, il s'agit du cas le plus simple d'une anisotropie magnétocristalline uniaxiale, avec  $\mathbf{n}$  vecteur unitaire définissant la direction privilégiée.

C'est la minimisation de l'énergie qui permet de trouver la configuration stable de l'aimantation. On distingue deux longueurs caractéristiques, l'épaisseur de paroi  $\delta_0$  et la longueur d'échange  $l_{\text{échange}}$ . La taille relative de la nanoparticule par rapport à ces longueurs détermine le mode de retournement. Selon [6], ces deux longueurs à comparer au diamètre de l'échantillon sont :

$$\delta_0 = \sqrt{A/K_a} \quad (1.6)$$

$$l_{\text{échange}} = \sqrt{A/\mu_0 M_s^2} \quad (1.7)$$

Lorsque le facteur de qualité  $\kappa = l_{\text{échange}}/\delta_0 \gg 1$ , le matériau est dur, sinon il est doux. Pour une particule quasi-sphérique de rayon  $R$ , on obtient deux rayons critiques [6] :

$$R_d = 36\kappa l_{\text{échange}} \quad (1.8)$$

$$R_{\text{coh}} = \sqrt{24A/\mu_0 M_s^2} \approx 5l_{\text{échange}} \quad (1.9)$$

Si  $R < R_d$ , alors la particule est monodomaine. Si  $R < R_{\text{coh}}$ , le renversement de l'aimantation se fait de manière cohérente : les moments restent alignés dans tout l'objet. Pour des nanoparticules de cobalt ou de fer, on a les valeurs suivantes à température ambiante :

	A ( $10^{-12}\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\delta_0$ (nm)	$l_{\text{échange}}$ (nm)	$\kappa$	$R_d$ (nm)	$R_{\text{coh}}$ (nm)
cobalt	10,3	4,5	2,0	0,46	34	10,0
fer	8,3	12,7	1,5	0,12	6,0	7,5

Si l'anisotropie n'est pas uniaxiale, on peut écrire :

$$E_{\text{anisotropie}} = - \int K_a G(\vec{m}) dr \quad (1.10)$$

où  $G(\vec{m})$  est une fonction polynomiale paire en  $m_x, m_y$  et  $m_z$ , qui ne dépend que de l'orientation de l'aimantation. Il faut alors corriger par des facteurs numériques les longueurs caractéristiques  $l_{\text{coh}}$  et  $\delta_0$ , mais elles sont *a priori* du même ordre de grandeur. Les valeurs trouvées permettent de justifier l'utilisation du modèle de macrospin pour décrire le comportement de l'aimantation. Pour un ellipsoïde de révolution de demi grand axe  $a$  et demi petit axe  $b$ , on peut ramener les termes d'énergie  $E_{\text{demag}}$  et  $E_{\text{anisotropie}}$  à un seul terme d'énergie d'anisotropie effective :

$$E_{\text{eff}} = K(\vec{m} \cdot \vec{n})^2 \quad (1.11)$$

$$K = K_a + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_b - N_a) \quad (1.12)$$

où  $N_a$  et  $N_b$  sont les coefficients de champ démagnétisant le long des directions de  $a$  et  $b$ . D'une manière générale, on utilise toujours une formulation utilisant une anisotropie effective décrite par la fonction  $G$ , et les termes intervenant dans la densité d'énergie libre  $E$  se simplifient, qui est alors de la forme suivante :

$$E = G(\vec{m}) - \vec{h} \cdot \vec{m} \quad (1.13)$$

où  $\vec{h}$  et  $\vec{m}$  sont respectivement le champ réduit et l'orientation d'aimantation, donnés en annexe.  $G$  dépend de l'orientation de  $\vec{m}$ , mais aussi de un ou plusieurs paramètres qui sont des constantes d'anisotropie. Dans le chapitre dédié à l'étude de la statique du retournement d'aimantation, nous partons directement de cette expression pour déterminer les champs critiques de retournement d'aimantation, qu'on peut définir dans un premier temps comme l'ensemble des champs statiques appliqués pour lesquels l'aimantation change d'orientation.

### 1.3 Superparamagnétisme

Une propriété remarquable des nanoparticules est le superparamagnétisme. Comme l'énergie  $E$  peut avoir plusieurs minima qui correspondent à des orientations stables de  $\vec{m}$ , il y a des barrières d'énergie qui les séparent, on les note  $\Delta E$ . Une conséquence d'un effet de taille et de l'activation thermique est la possibilité de franchir la barrière d'énergie  $\Delta E$ . On écrit une loi de type Arrhénius pour définir le temps de relaxation que met l'aimantation à changer d'orientation :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1.14)$$

$1/\tau_0$  est une fréquence d'essai, et son ordre de grandeur est le gigahertz [7] pour les agrégats. Suivant le modèle utilisé, qu'on verra plus en détail dans le chapitre sur l'activation thermique, cet ordre de grandeur ne change pas, car  $\tau_0$  varie peu avec la température. On distingue deux régimes en fonction de l'échelle de temps  $\Delta t$  :

- si  $\Delta t > \tau$  alors  $\langle M \rangle_{\Delta t} = 0$ , en effet l'aimantation peut changer d'orientation pendant  $\Delta t$  et la particule se comporte comme un paramagnétique, c'est ce qu'on appelle le superparamagnétisme.
- si  $\Delta t < \tau$  alors  $\langle M \rangle_{\Delta t} \neq 0$ , la particule est dans un état bloqué.

Ces deux comportements se traduisent par une température critique  $T_B$ , donnée par  $\Delta t = \tau$ , qu'on appelle la température de blocage. Si la température  $T$  est au dessus de la température de blocage  $T_B$ , l'aimantation fluctue aléatoirement entre les deux positions stables de l'aimantation, sinon l'orientation de l'aimantation est donnée par un minima de l'énergie  $E$ . Quand l'activation

thermique est faible, les fluctuations de l'aimantation deviennent négligeables et cela correspond au régime statique du retournement de l'aimantation. Dès qu'on approche la température de blocage par valeur inférieure, le comportement de l'aimantation devient stochastique, c'est un processus aléatoire. Au dessus de la température de blocage, l'aimantation change en permanence d'orientation, et sa valeur moyenne est nulle; on est dans le régime superparamagnétique. On comprend alors qu'il est naturel de d'abord analyser l'anisotropie d'une nanoparticule aux très basses températures, avant de passer au retournement thermiquement activé de l'aimantation.

## 1.4 Quelles grandeurs peut-on mesurer ?

On ne peut pas directement mesurer n'importe quel paramètre physique issu des différents modèles présentés dans les parties théoriques, par exemple on ne peut pas accéder directement au potentiel auquel est soumise la particule. Le micro-SQUID permet de mesurer avec une très grande sensibilité les champs magnétiques pour lesquels l'aimantation change d'orientation, de tels champs sont appelés champs de retournement d'aimantation. On peut mesurer des champs de retournement avec les différents modes d'utilisation possibles présentés ultérieurement, et ceci de manière vectorielle : l'ensemble des champs  $\vec{h}$  est alors une surface critique, dont la traversée s'accompagne d'un changement d'orientation de l'aimantation. Caractériser cette surface est donc essentiel car quand on peut la déterminer entièrement, on connaît alors sans ambiguïté l'anisotropie effective de la nanoparticule. Mathématiquement, on dit qu'il y a correspondance biunivoque entre la surface des champs critiques et l'anisotropie effective. On verra plus loin que la géométrie de cette surface peut-être complexe, à plusieurs nappes, et qu'elle dépend des dérivées premières et secondes de l'anisotropie, ce qui la rend plus sensible qu'une mesure de susceptibilité. Une fois le paysage d'énergie mieux connu, on peut explorer différents mécanismes de retournement de l'aimantation, autres que le comportement quasi-statique, comme par exemple le retournement thermiquement activé. On peut alors mesurer des probabilités de retournement de l'aimantation, en accumulant des mesures dans les mêmes conditions de champ et de température. Cela est possible parce qu'on dispose d'un contrôle fin sur deux paramètres essentiels : la vitesse de balayage  $\vec{v}$  du champ et la température  $T$ .

Nous avons pu aussi sonder les comportements dynamiques par l'ajout de pulses de microondes; en effet on accède alors à différentes informations sur la précession de l'aimantation.

Cela nous permet de tester différents modèles, en premier lieu celui de

Stoner–Wohlfarth généralisé, celui de Néel-Brown, ou bien les résultats prédits par la reformulation de Kurkijärvi. Toutes les mesures vont de nouveau reposer sur des mesures de champ de retournement, qu'on va utiliser directement aux plus basses températures pour les études statiques, tandis que pour le comportement thermique on va les utiliser de manière statistique. Comme nous ne pouvons pas effectuer de mesure en temps réel de l'état d'aimantation, ce sont de nouveau des mesures de champs de retournement statiques qui sont utilisées pour analyser les comportements dynamiques. On verra comment les différents protocoles de mesures que nous avons développés permettent d'extraire des informations.

## 1.5 Plan général

Dans cette thèse, nous aborderons tout d'abord le problème de la statique du retournement de l'aimantation, puis celui de la stochastique, et enfin de la dynamique. Ces trois aspects complémentaires du même problème permettent de mieux comprendre les propriétés particulières des nanoparticules, et on verra qu'on peut transposer certains résultats à d'autres systèmes. La démarche de ce travail est de comparer prédictions théoriques et expériences, ainsi dans chaque partie on trouvera une confrontation de calculs et de mesures, pour valider les hypothèses de ces calculs. La statique du retournement de l'aimantation nous permettra d'étudier les différentes contributions à l'anisotropie, et de définir la densité d'énergie libre. C'est le support avec lequel on pourra approfondir le sujet en examinant la stochastique du retournement de l'aimantation, qui désigne ici le comportement thermique du système. On accède alors indirectement à une première information de la dynamique du système, et il est donc naturel de finir par une étude de la dynamique précessionnelle de l'aimantation. Nous donnerons enfin quelques conclusions sur ces nouveaux résultats, et des perspectives.



## Chapitre 2

# Description générale du dispositif expérimental

### 2.1 Historique du micro-SQUID

Pendant ces dernières années, nous avons développé la technique micro-SQUID qui est actuellement la technique la plus sensible pour mesurer le retournement de l'aimantation d'une nanoparticule isolée. Il est important de mentionner que nous sommes parvenus à rendre la technique du micro-SQUID mille fois plus sensible en insérant dans la masse de la boucle du SQUID les agrégats, au moment même de son élaboration. Le record est donc battu : le microSQUID permet de mesurer le comportement magnétique d'objets individuels contenant seulement de l'ordre de mille atomes. Au début, cette technique était restreinte aux très basses températures et aux champs magnétiques appliqués dans le plan du SQUID. Ceci n'est plus le cas grâce à des modes particuliers de fonctionnement du SQUID qui nous permettent de détecter le retournement de l'aimantation pour toutes les directions du champ magnétique et pour les températures entre 0,03 et 30 K, c'est à dire jusqu'à la température de blocage d'une nanoparticule de Co de 3 nm de diamètre. Nous verrons plus loin quel protocole expérimental il a fallu développer pour résoudre ce paradoxe apparent : comment mesurer un champ de retournement à une température  $T$  susceptible d'être supérieure à la température critique  $T_c$  (donc de fonctionnement) du supraconducteur qui constitue le micro-SQUID ?

Les dernières évolutions concernant les expériences réalisées au micro-SQUID viennent compléter l'arsenal des mesures possibles. En effet pour pouvoir étudier les problèmes de dynamique rapide du retournement d'aimantation, nous avons ajouté la possibilité de soumettre les échantillons

à un rayonnement microonde. Comme pour les mesures du comportement thermique des nanoparticules, nous avons alors défini un nouveau protocole, adapté aux difficultés inhérentes aux microondes.

## 2.2 Présentation générale

Le micro-SQUID fonctionne aux basses températures, et un des objectifs de l'étude des nanoparticules est leur comportement thermique. Pour satisfaire à toutes ces contraintes, on utilise un cryostat à dilution. Comme il est d'un type particulier, on va commencer par décrire son principe de fonctionnement.

### 2.2.1 Le cryostat à dilution

Pour se rapprocher des situations théoriques idéales, il est nécessaire de travailler aux très basses températures. Pour cela nous disposons d'un cryostat à dilution  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , doté d'un bouilleur supplémentaire qui permet une mise en froid beaucoup plus rapide. Une autre grosse différence avec les cryostats traditionnels est qu'il travaille en tête inversée : la partie froide où se trouve l'échantillon est en haut, protégée de l'extérieur par plusieurs enceintes et dans le vide, tandis que dans un cryostat à dilution classique la canne de dilution baigne dans de l'hélium liquide. La première cloche isole de l'extérieur par un vide d'environ 0.1 Pa, et celle-ci permet le cryopompage de tout le gaz résiduel sur la paroi froide. Ensuite il y a plusieurs écrans pour protéger les zones froides du rayonnement de corps noir, qui sont thermalisés à 100 K, 30 K et 4 K. Ce dernier écran est directement refroidi par une circulation d'hélium liquide, tandis que les deux autres le sont par les vapeurs froides d'hélium. Le porte-échantillon est situé sur la boîte de mélange, qui est le point froid. On peut atteindre des températures d'environ 30 mK. Pour toutes les températures intermédiaires entre 30 mK et 10 K, on utilise une résistance électrique, asservie par un micro-ordinateur. On dispose d'un jeu de thermomètres en carbone et en oxyde de ruthénium pour les plus basses températures, qu'on choisit d'utiliser suivant la gamme de température de fonctionnement, pour avoir la meilleure sensibilité possible.

Maintenant qu'on connaît les grandes lignes de son fonctionnement, on va l'oublier et le considérer comme un boîte noire, qui applique une température donnée sur l'échantillon. On dispose d'une régulation en température qui nous permet d'être stable à  $\pm 4$  mK entre 30 mK et 10 K.

Pour appliquer un champ dans l'espace, on dispose d'un système de bobines trois axes, d'un très petit volume, environ  $10\text{ cm}^3$ . Ce sont des bobines

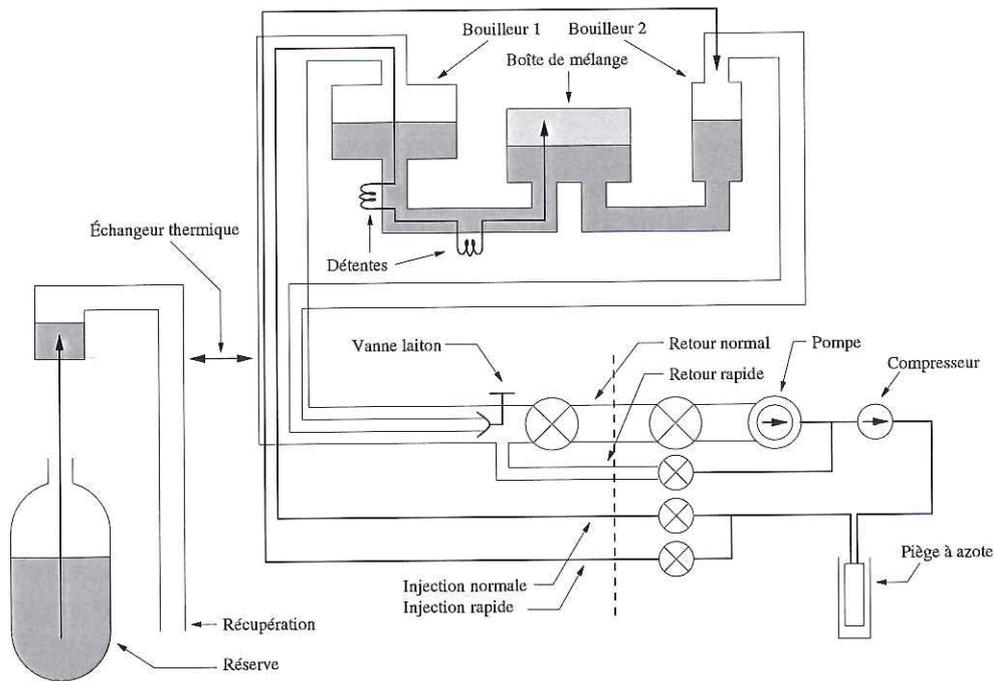


FIG. 2.1 – Schéma du cryostat à tête inversée.

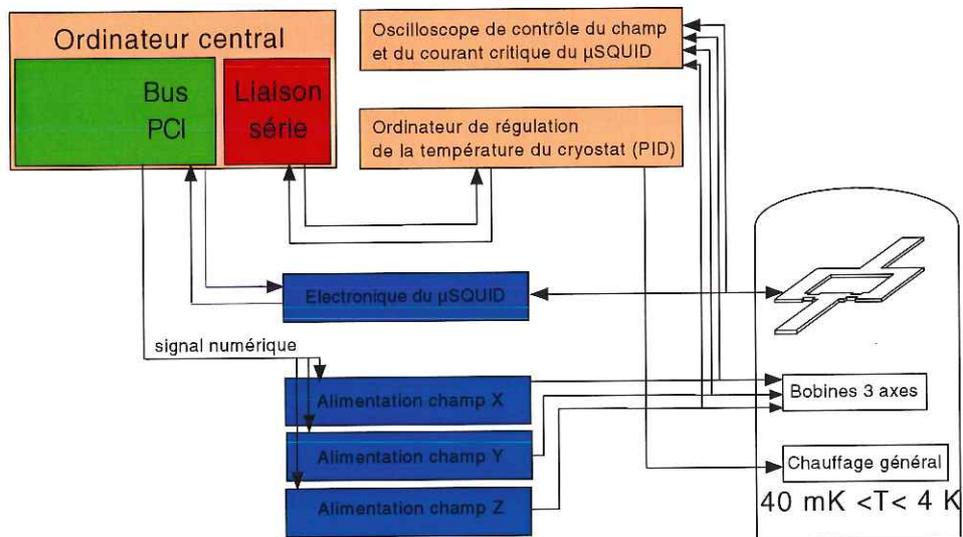


FIG. 2.2 – Schéma général du dispositif expérimental.

réalisées avec du fil supraconducteur, et elles sont thermalisées sur la plaque à 4 K. Elles sont pilotées numériquement par un micro-ordinateur avec une

électronique développée spécialement pour le micro-SQUID. Pour pouvoir réaliser une mesure, il faut synchroniser l'application du champ et la mesure de courant critique du micro-SQUID. Pour cela la base de temps commune est numérique, et elle est programmée par interruptions logicielles, ce qui permet une bonne régularité dans l'acquisition des mesures. La période est d'une milliseconde. On peut scruter directement 24 micro-SQUID montés sur une même plaquette. L'horloge qui sert de timer aux interruptions nous donne une base de temps de référence, ce qui est crucial car cela permet de remonter aux champs de retournement, puisqu'on balaye le champ appliqué avec une vitesse bien déterminée.

## 2.3 Micro-SQUID hystérétique

On va maintenant décrire le micro-SQUID lui-même, d'abord en revenant rapidement au phénomène physique qui en fait le dispositif le plus sensible au flux magnétique, puis en expliquant comment on le met en œuvre dans nos différentes techniques de mesure. Il faut savoir qu'à l'origine, la technique micro-SQUID a été développée pour l'étude des courants permanents dans les métaux classiques puis les supraconducteurs, et que depuis, cette technique a été utilisée à d'autres fins. Par exemple, on peut signaler une technique de microscopie en champ proche pour l'observation des vortex dans les supraconducteurs de type II [8]. Nous utilisons au laboratoire Louis Néel une adaptation de la technique micro-SQUID pour la magnétométrie, mais elle est plus générale.

### 2.3.1 SQUID classique

SQUID est l'acronyme de *Superconducting QUantum Interference Device*. C'est un dispositif constitué de deux jonctions Josephson montées sur une boucle supraconductrice. Il est sensible à une fraction de quantum de flux qui pénètre dans la boucle, par un effet d'interférence quantique, comme nous allons le voir. Nous nous restreindrons aux SQUID à deux jonctions mesurés en courant continu, (ou SQUID DC), car ils présentent les meilleures performances.

Les micro-SQUID que nous utilisons sont fabriqués par lithographie électronique, et leur taille est de l'ordre du micron carré. Il faut remarquer qu'ils ne comportent pas deux véritables jonctions, mais deux microponts. Par vraie jonction, on entend une jonction constituée par un supraconducteur, une barrière d'oxyde, et un supraconducteur de nouveau, tandis qu'un micropont est un étranglement du supraconducteur. C'est beaucoup plus simple à réaliser

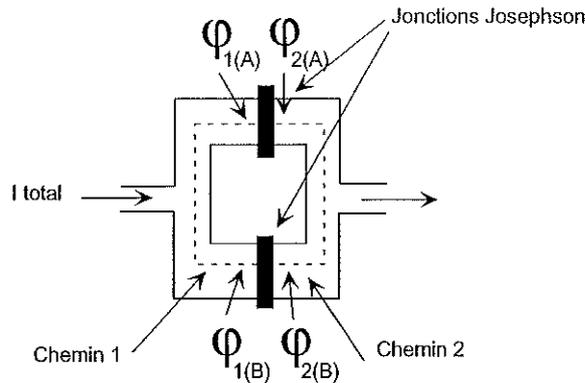


FIG. 2.3 – Schéma d'un SQUID typique.

du point de vue de la lithographie électronique, puisqu'il suffit d'une seule étape, et cela suffit pour notre utilisation. Le supraconducteur que nous utilisons est le niobium, mais il est aussi possible d'employer l'aluminium, que nous avons employé par le passé. Des essais concluants ont été réalisés avec du nitrure de niobium, qui a l'avantage d'avoir une température critique plus élevée, d'environ 15 K [9]. Ces derniers micro-SQUID ont été élaborés avec une technique originale, en effet au lieu d'utiliser une lithographie électronique classique, les auteurs ont utilisé une pointe d'AFM pour dessiner le motif du microSQUID en oxydant les zones voulues d'une couche mince. Cela donne l'avantage de pouvoir choisir l'endroit où on va fabriquer le micro-SQUID, et particulièrement sa zone la plus sensible, les microponts. C'est particulièrement intéressant si à la surface du substrat se trouvent des objets magnétiques. Dans le cadre d'une collaboration avec O. Fruchard et *al.*, nous pouvions étudier des particules de fer de taille sub-micronique croissent sur une surface de molybdène.

### Courant dans un supraconducteur

On peut décrire les paires de Cooper par une fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0 e^{i\varphi}$ , et on a le courant lié au potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  et au gradient de phase :

$$I = \frac{h}{m} \left( \nabla \varphi - \frac{2e\mathbf{A}}{h} \right) \Psi_0^2 \quad (2.1)$$

C'est bien sur dans le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  que se trouve le champ magnétique, qu'on va faire apparaître sous la forme d'un flux.

## Jonction Josephson

Idéalement, les jonctions Josephson se présentent comme deux milieux supraconducteurs séparés par un milieu isolant, ce dernier étant suffisamment mince pour permettre la traversée par effet tunnel des paires de Cooper. Il passe aux bornes de la jonction un courant, appelé courant Josephson, sans différence de potentiel, et qui suit la loi :

$$I = I_0 \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (2.2)$$

où  $I_0$  est lié à la transparence de la barrière, et  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont les phases d'un côté et de l'autre de la jonction (voir la figure 2.3). Si on applique une tension continue  $V_0$  aux bornes de la jonction, on observe alors un courant alternatif de fréquence  $\frac{2eV_0}{h}$ .

## Interférence quantique

On sait que dans un supraconducteur massif, le courant ne circule qu'à la surface. On peut donc dire qu'il existe dans le supraconducteur un chemin sur lequel  $I$  est nul. Si on considère le SQUID avec ses deux jonctions, on a une boucle fermée, et on peut écrire d'après (2.1) :

$$\nabla\varphi = \frac{2e\mathbf{A}}{h} \quad (2.3)$$

On sait que la phase doit être conservée sur l'anneau du SQUID (modulo  $2\pi$ ), donc on peut intégrer et on trouve :

$$\Delta\varphi(A) - \Delta\varphi(B) = \frac{2e}{h} \oint \mathbf{A} d\mathbf{l} = \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \quad (2.4)$$

où  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$  est le quantum de flux, et  $\Delta\varphi(P)$  est la variation de la phase au point  $P$  dans le sens de parcours de la boucle :

$$\Delta\varphi(P) = \varphi_2(P) - \varphi_1(P)$$

Si on considère que l'auto-inductance du SQUID est négligeable devant le courant circulant dans les jonctions, on a alors pour le courant total :

$$I_{total} = \frac{I_0}{2} (\sin(\Delta\varphi(A)) + \sin(\Delta\varphi(B))) \quad (2.5)$$

$$= I_0 \sin\left(\frac{\Delta\varphi(A) + \Delta\varphi(B)}{2}\right) \cos\left(\frac{\Delta\varphi(A) - \Delta\varphi(B)}{2}\right) \quad (2.6)$$

Donc d'après 2.4 on a :

$$I_{total} = I_0 \sin\left(\frac{\Delta\varphi(A) + \Delta\varphi(B)}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (2.7)$$

D'où l'expression du courant critique pouvant traverser le SQUID sans différence de potentiel :

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

On peut interpréter ce résultat de la façon suivante : le flux magnétique total perçu par la boucle du SQUID est quantifié, et se compte en un nombre entier de  $\Phi_0$ . Une partie de ce flux est dûe au champ extérieur et la fraction restante a un courant d'écrantage qui tourne dans la boucle et se traduit par cette modulation du courant critique  $I_c$ . On constate sur la mesure (2.4) que la résolution est bien meilleure que  $\Phi_0$ , et comme ce dernier est très petit ( $\Phi_0 = 2 \times 10^{-15}$  Wb), le SQUID est vraiment d'une extrême sensibilité. En effet c'est la mesure de  $I_c$  qui permet de déterminer la fraction de  $\Phi_0$  à laquelle on est sensible, et  $I_c$  suivant les SQUID, peut varier de la dizaine de microampère au milliampère. La mesure (2.4) est légèrement asymétrique,

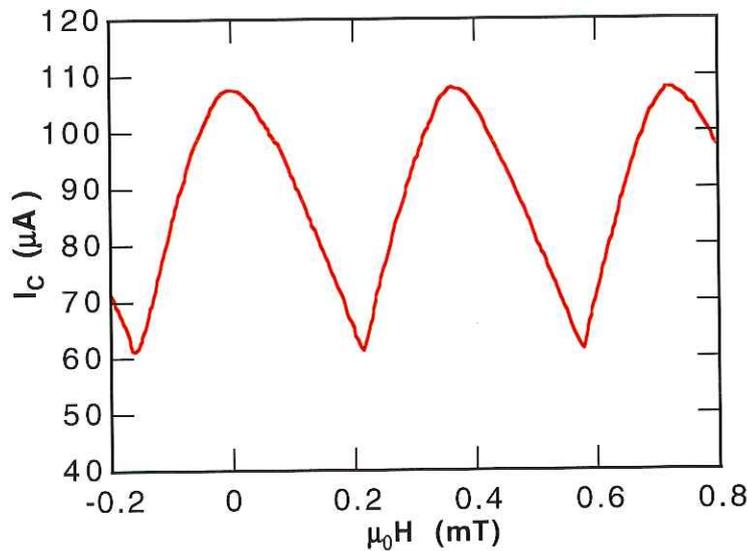


FIG. 2.4 - Mesure du courant critique d'un micro-SQUID en fonction du champ appliqué.

c'est un défaut très courant des micro-SQUID, qui provient généralement des petites différences entre les deux microponts. Beaucoup de micro-SQUID ont un défaut plus gênant, leur caractéristique  $I_c(\Phi)$  est multi-valuée, mais

bien que leur utilisation soit plus délicate, cela ne change pas les méthodes de mesure décrites plus loin. Un "bon" micro-SQUID sera pour nous caractérisé par une grande dynamique, c'est à dire une amplitude de modulation conséquente. Cela dépend très largement du matériau utilisé, de sa qualité et aussi de l'épaisseur de la couche. La qualité de la lithographie électronique est cruciale, car il faut des micro-ponts bien résolus pour avoir une modulation significative, et un rapport signal/bruit correct.

### 2.3.2 Principes et spécificités du micro-SQUID

La différence fondamentale entre un SQUID classique et les micro-SQUID tient essentiellement à ce que l'utilisation d'un SQUID classique implique la présence d'un système de transformateur, ou de bobine d'induction, alors que le micro-SQUID est directement couplé à l'échantillon. Cela signifie aussi qu'en fonction de la taille de l'échantillon par rapport à la boucle du micro-SQUID, on ne mesure pas la même chose. En effet, l'échantillon se trouve à même la plaquette du micro-SQUID, comme représenté sur la figure (2.5). Cela a beaucoup de conséquences :

1. on n'est pas limité par le temps de réponse du système inductif ;
2. on observe le champ proche de l'échantillon, et non pas une valeur moyenne de champ lointain ;
3. la sensibilité est beaucoup plus importante.

Comme le microSQUID est beaucoup plus sensible, et plus rapide qu'un système utilisant des bobines de détection, une mesure d'un cycle d'hystérésis sera beaucoup plus rapide aussi, et en pratique elle est limitée par la vitesse de balayage du champ appliqué.

Les deux microponts, comme on peut le voir schématiquement sur la figure 2.5, ne sont pas formés d'une barrière isolante, mais sont constitués simplement d'un rétrécissement important sur une longueur petite devant  $\xi$ , la longueur de cohérence des paires de Cooper. À l'heure actuelle, la physique de tels systèmes n'est pas encore bien comprise, mais il semblerait que l'affaiblissement local de la supraconductivité suffise pour avoir un courant tunnel de paires de Cooper, et des interférences. Le vieillissement des micro-SQUID se manifeste par un affaiblissement du courant critique  $I_c$ , qu'on peut expliquer par la diffusion d'oxyde aux joints de grains du niobium polycristallin, dans le micropont. De plus pour les nanoparticules noyées dans le supraconducteur, on sait que le niobium est nanocristallin, ce qui doit avoir pour conséquence d'augmenter cette diffusion.

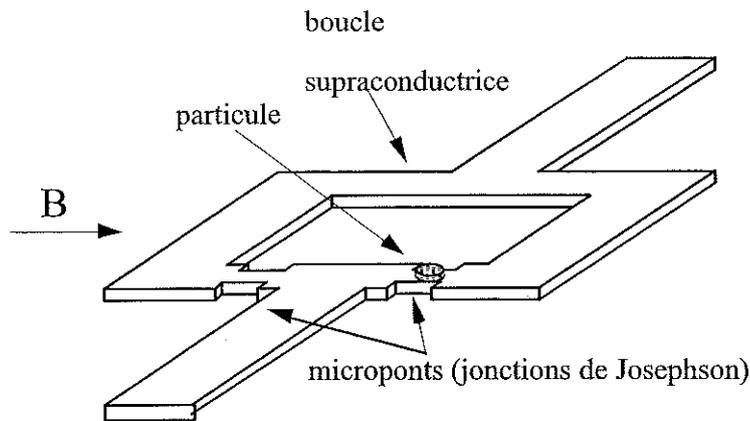


FIG. 2.5 – Schéma d'un micro-SQUID avec une particule sur le micropont.

## 2.4 Modes de mesures

En fonction de l'amplitude du signal à mesurer, on utilise le micro-SQUID de manière différente. En effet le micro-SQUID peut être utilisé pour effectuer des mesures de flux, mais aussi pour détecter des variations d'aimantation. Nous expliquons ici les principales méthodes de mesure, et dans quel contexte nous les utilisons. Les deux premiers modes de fonctionnement sont assez intuitif, et leur principe est couramment utilisé avec toute sorte de capteurs. Il s'agit soit d'une mesure directe, soit d'une mesure dite "de zéro", où l'on compense le signal par un asservissement. Par contre, le mode froid et le mode aveugle sont des spécificités provenant des propriétés des jonctions supraconductrices, *a priori* pas transposables dans un autre contexte.

### 2.4.1 Mode direct

Pour des variations de flux plus petites que  $\Phi_0/2$ , on voit sur la mesure (2.4) que le courant critique varie quasi-linéairement en fonction du flux dans le SQUID, et donc en mesurant rapidement ce courant critique, on remonte avec une bonne sensibilité au flux. Si maintenant on examine la caractéristique courant/tension, on a le schéma suivant :

On répète périodiquement le cycle hystérétique de la caractéristique  $V(I)$  pour pouvoir mesurer le diagramme 2.7. Dans la figure 2.6, on a schématisé la caractéristique du SQUID, on a les comportements suivants :

- sur AD, le SQUID est supraconducteur ;
- en D, le courant critique  $I_c$  est atteint, et le SQUID transite vers l'état normal ;

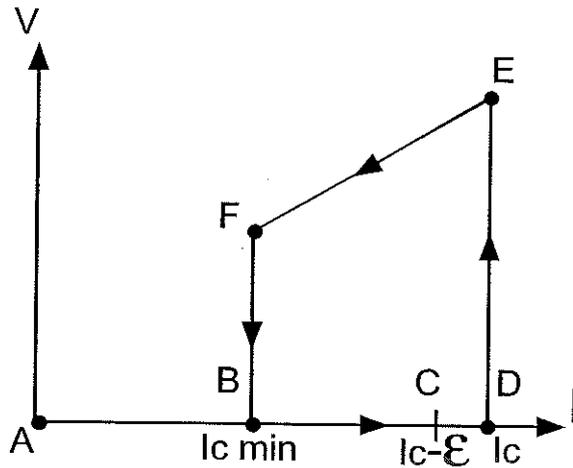


FIG. 2.6 – Caractéristique  $V(I)$  du SQUID.

- sur EF, le SQUID est résistif et chauffe, il est donc nécessaire de le parcourir avec une vitesse de balayage la plus grande possible pour minimiser le temps de chauffage ;
- sur FB, le SQUID transite de l'état normal vers l'état supraconducteur.

La dissipation dans EF implique que le courant  $I_{cmin}$  est plus petit que  $I_c$ . Pour utiliser cette méthode, il faut pouvoir couper le courant très vite dès qu'on a passé la transition supra  $\rightarrow$  normal, sans quoi on chauffe par effet Joule très rapidement l'échantillon. De plus  $I_c$  est une grandeur qui fluctue, et donc pour obtenir la valeur moyenne de  $I_c$  on répète périodiquement la mesure, et on moyenne. Ainsi les fluctuations  $\delta I_c$  sont réduites d'autant qu'on intègre longtemps, et on obtient la moyenne statistique  $\langle I_c \rangle$ . Nous utilisons le mode direct pour de petits cristaux submillimétriques, ou encore des objets microniques[10].

## 2.4.2 Mode feedback et mode froid

Pour des variations de flux plus grandes que  $\Phi_0/2$ , on ne mesure plus directement le courant critique, car il va se produire des sauts de flux : un quantum de flux est susceptible de changer le courant critique  $I_c$ , et de créer des discontinuités gênantes. Il est alors beaucoup plus facile de compenser le flux crée par la particule qui traverse le SQUID avec un champ de compensation qui annule toutes ses variations. Pour cela, sur la courbe  $I_c(H)$ , on définit un point de fonctionnement,  $P$  ou  $P'$  sur la figure 2.7, et par un asservissement on est ramené à une mesure de zéro autour de ce point de

fonctionnement. Le signe du gain de la boucle d'asservissement permet de s'adapter au signe de la pente de la caractéristique de  $I_c$ , et l'intensité de ce gain est fonction de la pente de cette caractéristique, qui dépend du champ appliqué. Si la pente est positive comme en  $P'$ , le signe de la rétroaction est négatif, et sinon c'est le contraire.

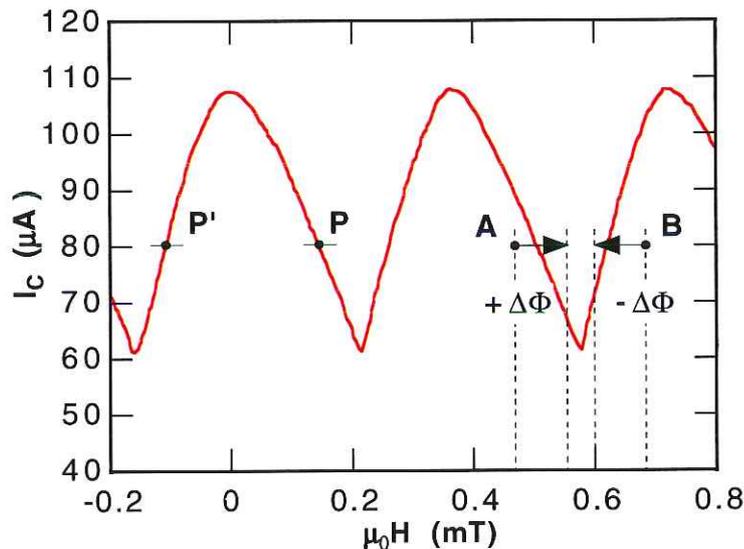


FIG. 2.7 – Diagramme courant/flux d'un micro-SQUID.

Le point de fonctionnement est défini de manière à avoir le maximum de dynamique. On voit sur la figure (2.7) qu'on a  $\pm\Phi_0/2$  si on le place au milieu de la zone linéaire. Dans le cas des caractéristiques  $I_c(H)$  multi-valuées, c'est en déplaçant ce point qu'on sélectionne la branche qui permet de maximiser la dynamique. Les modes direct et feedback permettent de mesurer des cycles d'hystérésis, mais ne s'appliquent pas pour les nanoparticules, tout simplement parce que le signal est trop petit, ou bien que les sauts d'aimantations dans cycles  $m(h)$  que nous utilisons pour les mesures de particules submicroniques [10] deviennent trop petits. Il faut trouver un moyen d'augmenter la sensibilité du micro-SQUID, et pour cela l'idée est d'utiliser la transition supra→normal elle-même. De plus, la difficulté principale de l'étude du champ de retournement avec un SQUID tient au fait que celui-ci chauffe par effet Joule dès que le courant critique est atteint. Une fois que le SQUID a transité, il dissipe pendant environ 100 ns, ce qui réchauffe la particule magnétique qui lui est couplée, et ainsi influe sur l'état d'aimantation. Idéalement, on voudrait pouvoir réaliser une mesure qui ne perturbe pas cet état d'aimantation. Le mode froid constitue une solution à ce problème, car on

utilise alors le SQUID comme un trigger [11].

Dans l'état supraconducteur, le SQUID est polarisé juste sous la valeur du courant critique  $I_c$ , avec un champ appliqué perpendiculairement au plan du SQUID, afin qu'il soit dans l'état A ou B sur la figure 2.7, qui correspond respectivement au saut de flux positif  $+\Delta\Phi$  ou négatif  $-\Delta\Phi$  induit par un retournement d'aimantation. C'est ce retournement qui déclenche la transition du SQUID dans l'état normal. Grâce à cette méthode, l'échantillon est réchauffé seulement après le retournement d'aimantation. C'est cette méthode de mesure que nous appelons le mode froid [12]. On peut ainsi détecter un saut d'aimantation dans un intervalle de quelques dizaines de nanosecondes.

### 2.4.3 Mode aveugle et mesure tridimensionnelle

Si on fait un bilan des différentes techniques présentées jusqu'ici, on remarque que seul le mode froid est utile pour les mesures de champ de retournement sur les nanoparticules individuelles, et qu'il oblige à abandonner la mesure directe de l'aimantation elle-même. Il arrive que la variation de l'aimantation au voisinage de certains champs critique devienne très faible, et dans ce cas là le mode froid ne suffit plus. Lorsque le retournement de l'aimantation ne suffit plus pour faire déclencher le micro-SQUID en mode froid, et si on a pu mesurer une partie de l'astroïde en mode froid, on procède d'une manière indirecte :

- on s'assure de l'état d'aimantation de la particule avec un balayage en champ adéquat, c'est le point A sur la figure (2.8),
- on va sonder la zone de champ où l'on suppose qu'il y a retournement,
- on va vérifier l'état d'aimantation dans une zone de champ où l'on est sûr que la particule doit voir son aimantation se retourner (c'est le point B sur la figure 2.8).

L'étape du "sondage" peut être effectuée pas à pas, c'est à dire en incrémentant le champ par pas constants, ou encore par dichotomie, en définissant deux limites et en subdivisant cet intervalle successivement, ce qui est plus beaucoup plus rapide, mais nécessite un faible niveau de bruit, car c'est une méthode qui ne tolère pas les erreurs. C'est ce que nous appelons le mode aveugle. Cette méthode peut être enrichie pour mesurer la surface critique du champ de retournement directement en trois dimensions, en effet il suffit de définir le point de test dans le plan du SQUID, et d'aller sonder dans la direction de l'espace souhaitée. Une mesure de champ de retournement va systématiquement commencer par un balayage radial en mode froid du plan ( $H_x O H_y$ ), puis on passe au mode aveugle, pour compléter la mesure par continuité, dans le même plan, ou éventuellement en dehors de ( $H_x O H_y$ ).

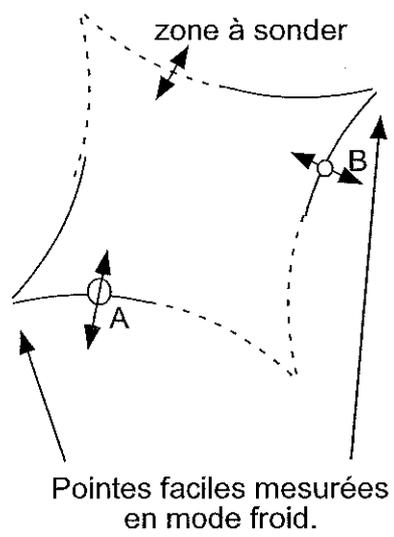


FIG. 2.8 – *Technique de mesure d'une astroïde en mode aveugle.*



# Chapitre 3

## Présentation des échantillons

Grâce à l'extrême sensibilité des micro-SQUID, et particulièrement au mode froid, on peut mesurer des nanoparticules isolées, et non pas la somme des contributions d'une assemblée de particules avec les interactions qui en découlent. Cela nous permet de remonter directement aux phénomènes physiques liés au retournement de l'aimantation, en particulier d'analyser les différentes contributions à l'anisotropie. On distingue deux catégories d'objets : les nanoparticules, et les agrégats. Les nanoparticules correspondent à des diamètres de plus de 10 nm, tandis que les agrégats sont sous la barre des 10 nm. Les méthodes d'élaboration sont très différentes entre ces objets, cela va de la décharge d'arcs électriques dans un plasma, à de la chimie organique. Pour tous ces objets, un problème constant est l'oxydation. On doit dans la mesure du possible l'empêcher, car elle modifie le comportement magnétique, par exemple en élargissant les distributions de champ de retournement.

### 3.1 Élaboration des nanoparticules

#### 3.1.1 Particules sphériques

Nous disposons de particules élaborées par l'équipe de M. H. Pascard du laboratoire des Solides Irradiés à l'école Polytechnique. Ces particules sont enrobées dans du carbone, ce qui les protège de l'oxydation. Elles sont monocristallines, et sont d'excellente qualité, dans le sens où il n'y a pas d'impuretés. La taille moyenne se situe autour de 20 nm, et la rugosité est au maximum de deux couches atomiques, elles sont très sphériques.

Un énorme avantage de ces nanoparticules vient du fait que dès la phase de cristallisation, le carbone protecteur empêche toute oxydation à la surface.

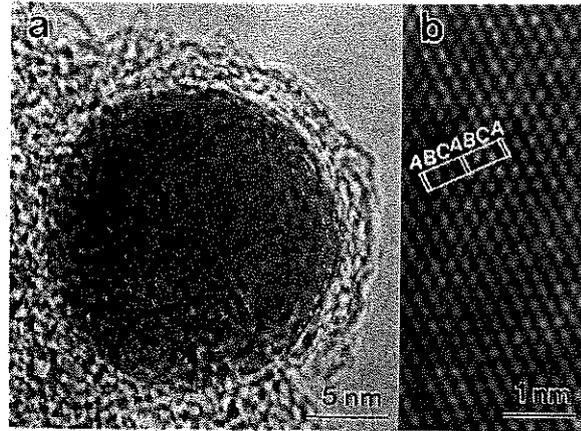


FIG. 3.1 – Image HRTEM d'une nanoparticule de cobalt enrobée dans des couches protectrices de carbone.

### 3.1.2 Sur substrat pré-gravé

Dans le but de mieux contrôler l'anisotropie, et plus particulièrement l'orientation des axes de facile aimantation, une idée naturelle est de fabriquer un objet en épitaxie par rapport à son substrat. M. Klaui et ses collaborateurs, du laboratoire Cavendish de Cambridge ont pu réaliser de tels échantillons. La première étape consiste à pré-graver le substrat de silicium, pour former des nano-piliers. C'est sur leur face supérieure qu'on va ensuite déposer le matériau voulu, ici du cobalt. La croissance se fait alors en épitaxie, ce qui permet d'émettre les hypothèses suivantes concernant l'anisotropie :

- dans la direction du grand axe du nanopilier, on attend un axe de difficile aimantation
- dans le plan parallèle à la face supérieure du pilier une anisotropie magnéto-cristalline cubique à cause de la structure cfc.

### 3.1.3 Élaboration des agrégats magnétiques

Les agrégats magnétiques sont fabriqués par l'équipe du Département de Physique des Matériaux de Lyon. Ils peuvent produire des agrégats de presque tous les types de matériaux, y compris des alliages, selon la technique mise au point par R. E. Smalley [13], en utilisant une source à vaporisation laser inventée par Milani et de Heer [14]. On distingue dans la fabrication des agrégats trois grandes étapes :

- création d'un plasma ;

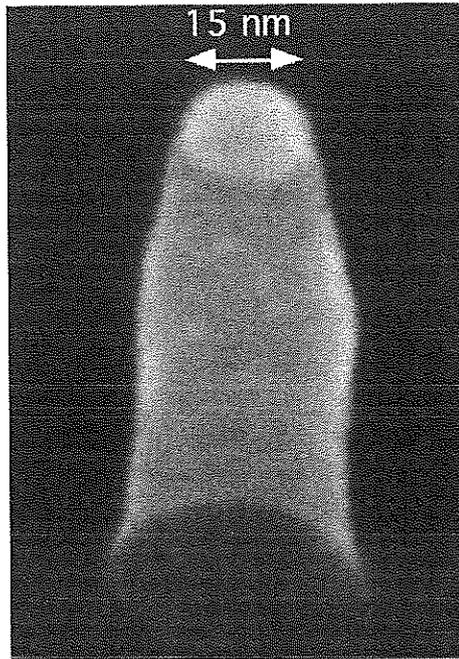


FIG. 3.2 – Image HRTEM d'un nanopilier d'un substrat pre-gravé de silicium, avec une particule de cobalt sur sa partie supérieure, déposée en épitaxie.

- trempe et nucléation ;
- dépôt.

### Description de la source

L'impact laser sur le barreau du matériau dont on veut des agrégats génère un plasma très chaud composé d'atomes neutres et ionisés, c'est la première étape. Ce plasma est ensuite trempé par une bouffée de gaz inerte sous pression (de 2 à 8 bars), ici de l'hélium ultra-pur. Cette injection de gaz est synchronisée avec le laser. La croissance des agrégats dans la chambre de nucléation obéit à un mécanisme d'agrégation, et ce sont les chocs avec les atomes d'hélium qui permettent d'extraire leur énergie. Le jet d'agrégats stabilisés a alors une distribution de taille de un à plusieurs milliers d'atomes, il s'agit de la deuxième étape. On peut modifier cette taille moyenne en changeant les conditions de fonctionnement, et ces nombreux paramètres permettent de s'adapter à différents matériaux. C'est avec un spectromètre à temps de vol que le jet est analysé. À la sortie de la chambre de nucléation, il y a une buse conique, ce qui permet une détente isentropique, et la pression diminuant, on stoppe le processus de nucléation. À ce stade, les agrégats

ont peu d'énergie, en effet ils sont à la température ambiante, et ont une faible énergie cinétique. C'est ce qu'on appelle le LECBD : *Low Energy Cluster Beam Deposition*. On peut alors les déposer sur un substrat, sur lequel ils peuvent éventuellement se combiner et cristalliser en plus gros agrégats suivant les temps d'exposition. C'est le contrôle du taux de dépôt, mesuré avec une balance à quartz, qui permet de choisir la dilution des agrégats en matrice.

### Description des agrégats

Lorsqu'un agrégat a une taille de trois nanomètres, soit environ 1000 atomes, il n'a pas une forme sphérique, mais polyédrique, ce sont des surfaces de Wulff, par exemple le Cobalt prend la forme d'un octaèdre tronqué. Cela tient au fait que certaines configurations structurales sont thermodynamiquement instables. Une mesure par spectrométrie de masse d'un jet d'agrégat est très singulière : elle présente des pics très marqués pour certaines masses, et des sous-pics beaucoup plus faibles en intensité.

Lorsque les dimensions des particules sont inférieures à 10 nm, il devient très difficile d'avoir un bon couplage entre la nano-particule et le micro-SQUID, aussi plutôt que de poser les échantillons sur le micropont, il est beaucoup plus intéressant de noyer dans la masse du micropont les particules qu'on veut mesurer. La position optimale d'une nanoparticule, qui donnerait le meilleur couplage possible, se situe au voisinage du cœur du micropont. Seul le cœur du micropont est vraiment supraconducteur, car l'oxydation du niobium en surface détruit la supraconductivité. Bien sûr, la technique d'élaboration du micro-SQUID est la même, et la difficulté principale est la réalisation de la couche hétérogène, mais nous avons pu effectuer les premières mesures sur de tels objets, que nous avons présentées lors du Colloque Louis Néel 1999. Il s'agissait de particules de cobalt de 2–3 nm dans un micropont en niobium. L'élaboration se fait alors par co-dépôt : d'abord, sur un substrat approprié, on dépose du niobium, puis un jet très bref d'agrégats, et enfin de nouveau du niobium pour les enterrer, et ainsi les protéger de l'oxydation. On réalise le micro-SQUID par lithographie électronique avec une technique de masquage avec cette couche contenant les agrégats.

#### 3.1.4 Caractérisation de la structure cristalline des agrégats

Lorsque les agrégats de Cobalt sont noyés en matrice de Niobium, il se crée à la surface de l'agrégat une interface complexe, présentant plusieurs types de liaisons. Matthieu Jamet a pu caractériser au Lure par des mesures

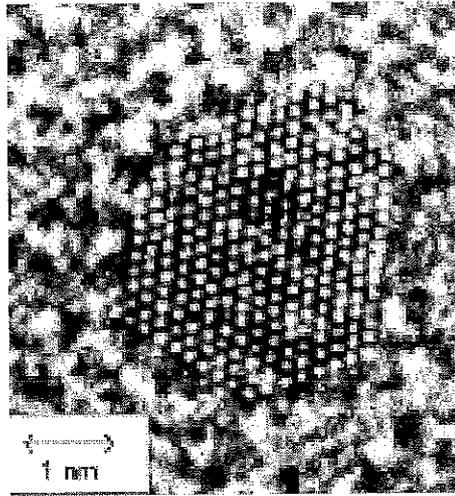


FIG. 3.3 – Image HRTEM d'un agrégat facetté de cobalt en matrice (ici carbone).

EXAFS les différents environnements des atomes de cobalt dans ces systèmes. Il ressort de ce travail qu'à l'interface entre l'agrégat et la matrice, il se forme un alliage non-magnétique, qui va diminuer le volume magnétique de l'agrégat.

Une question légitime est de savoir si, pour les agrégats noyés en matrice, on étudie le magnétisme des agrégats eux-mêmes ou bien un comportement plus complexe dû à une interaction entre la matrice supraconductrice et les agrégats. Cela revient à se poser la question de la façon dont interagissent les électrons des paires de Cooper et les électrons porteurs du magnétisme. Du point de vue des propriétés supraconductrices, les micro-SQUID contenant des agrégats dans leur masse ne présentent pas des caractéristiques de courant critique  $I_c$  différentes de ceux sans agrégats [15]. De plus la dépendance en température de cette caractéristique  $I_c$  est la même, ce qui laisse supposer que l'on n'est pas en présence d'une supraconductivité modifiée. Du point de vue magnétique, les mesures de champ de retournement sont tout à fait explicable dans le cadre du magnétisme classique, ce qui nous permet d'affirmer qu'on n'a pas non-plus affaire à un magnétisme modifié.

Pour aller plus loin dans l'étude des agrégats de Cobalt noyés en matrice de Niobium, il fallait pouvoir disposer d'un paramètre de contrôle de l'anisotropie à l'interface entre l'agrégat et la matrice. Pour cela, il a été ajouté un troisième matériau, l'argent, qui a la propriété de subir une ségrégation quand il est mélangé avec le cobalt. On a alors le système suivant : des agrégats

gats de Cobalt avec de l'argent à leur surface, le tout plongé dans une matrice en niobium. En jouant sur la stoechiométrie du barreau Co/Ag, on obtient un recouvrement partiel de l'agrégat par l'argent, ce qui modifie l'anisotropie de surface. Il y a même la possibilité d'avoir un recouvrement parfait, d'exactlyment une couche atomique d'argent.

# Chapitre 4

## Statique du retournement d'aimantation

### 4.1 Introduction

On va d'abord présenter le modèle de Stoner-Wohlfarth, qui permet de calculer le champ de retournement d'aimantation d'une particule ferromagnétique monodomaine, sous certaines hypothèses que l'on précisera, puis une extension récente de ce modèle, très utile, et conduisant à des résultats assez surprenant.

### 4.2 Modèle de Stoner-Wohlfarth

Ce modèle décrit le retournement de l'aimantation par une rotation uniforme à température nulle. Les hypothèses sont les suivantes :

- la température est nulle : pas d'activation thermique
- l'aimantation est uniforme dans toute la particule et  $|\vec{M}| = M_s$  ;
- la particule est constitué d'un matériau idéal dans lequel l'énergie d'échange fige les spins parallèles les uns aux autres : c'est l'hypothèse du macrospin.

Il n'y a compétition qu'entre l'énergie d'anisotropie et les effets du champ appliqué, car l'énergie d'échange est constante d'après les hypothèses. Stoner et Wohlfarth ont supposé que l'anisotropie était seulement de forme, induite par la non sphéricité de l'échantillon, c'est à dire l'anisotropie de l'énergie magnétostatique. On a alors un potentiel de la forme  $K \sin^2(\phi)$ , et donc l'énergie par unité de volume de la particule est donnée par :

$$E = K \sin^2(\phi) - \mu_0 M_s H \cos(\phi - \theta) \quad (4.1)$$

où  $\theta$  désigne l'angle entre  $\vec{H}$  et l'axe Ox, et  $\phi$  l'angle entre  $\vec{M}$  et l'axe Ox.

On peut comprendre le champ de retournement  $H_{sw}$  comme étant le champ pour lequel la barrière de potentiel disparaît. On peut représenter l'évolution du potentiel quand  $H$  augmente sous forme d'une famille de courbes paramétrées par  $H$ . D'une manière générale, la hauteur de la barrière de potentiel diminue, et on voit que l'on passe d'un état à l'autre au moment où on a simultanément la pente et la courbure nulle, c'est à dire  $\frac{\partial E}{\partial \phi}$  et  $\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2}$  qui s'annulent, donc en utilisant  $h = \frac{\mu_0 H M_s}{2K}$ , le champ réduit, on a :

$$\begin{cases} \sin(2\phi) = -2h \sin(\phi - \theta) \\ \cos(2\phi) = -h \cos(\phi - \theta) \end{cases} \quad (4.2)$$

En divisant ces deux équations, on obtient :

$$\tan(2\phi) = 2 \tan(\phi - \theta)$$

ou encore, après transformation :

$$\tan(\phi) = \tan^{\frac{1}{3}}(\theta) \quad (4.3)$$

On a, en sommant les carrés des deux équations du système 4.2 :

$$\frac{\mu_0 H M_s}{2K} = \frac{1}{(\sin^{\frac{2}{3}}(\theta) + \cos^{\frac{2}{3}}(\theta))^{\frac{3}{2}}} \quad (4.4)$$

ou encore :

$$H_{sw} = H_a \frac{1}{(\sin^{\frac{2}{3}}(\theta) + \cos^{\frac{2}{3}}(\theta))^{\frac{3}{2}}} \quad (4.5)$$

où  $H_a = 2K/(\mu_0 M_s)$  désigne le champ d'anisotropie.

Cette courbe est la célèbre astroïde de Stoner-Wohlfarth [16]. On peut maintenant faire un calcul plus général à deux dimensions, qui a l'avantage de nous donner le lieu des champs de retournement sous la forme d'une courbe polaire paramétrée, pour une anisotropie quelconque  $G(\phi)$ . On a :

$$E_{\vec{h}}(\vec{m}) = E_{\vec{h}}(\phi) = G(\phi) - \vec{h} \cdot \vec{m} = G(\phi) - h_x \cos \phi - h_y \sin \phi \quad (4.6)$$

On veut simultanément  $\frac{\partial E_{\vec{h}}(\phi)}{\partial \phi}$  et  $\frac{\partial^2 E_{\vec{h}}(\phi)}{\partial \phi^2}$  qui s'annulent, ce qui conduit au système :

$$\begin{cases} \frac{\partial G(\phi)}{\partial \phi} = -h_x \sin \phi + h_y \cos \phi \\ \frac{\partial^2 G(\phi)}{\partial \phi^2} = -h_x \cos \phi - h_y \sin \phi \end{cases} \quad (4.7)$$

De manière matricielle :

$$\begin{pmatrix} -\sin \phi & \cos \phi \\ -\cos \phi & -\sin \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial G}{\partial \phi} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

On reconnaît une matrice de rotation que multiplie  $\vec{h}$ , donc son inverse est égale à sa transposée, et on peut directement écrire la solution :

$$\begin{cases} h_x = -\sin \phi \frac{\partial G}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \\ h_y = \cos \phi \frac{\partial G}{\partial \phi} - \sin \phi \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \end{cases} \quad (4.9)$$

### 4.3 Passage à trois dimensions

Les fonctions d'anisotropie que nous devons prendre en compte sont définies dans l'espace, et donc il faut pouvoir calculer le lieu des champs de retournement pour  $G(\vec{m})$ , et pas seulement  $G(\phi)$ . La formule (4.9) ne se généralise pas directement dans tout l'espace, car pour définir le champ de retournement d'aimantation et le critère de stabilité on doit travailler sur les dérivées partielles premières et secondes, et plus particulièrement le hessien de  $G(\vec{m})$ . Dans [17], Thiaville généralise le modèle de Stoner-Wohlfarth, mais sa formule n'est pas applicable sous cette forme, en effet les divisions par  $\sin(\theta)$  divergent au voisinage des pôles, on décrit ici une autre formule utilisable numériquement. Par abus de langage, on continuera d'appeler astroïde le lieu des points des retournements d'aimantation.

### 4.4 Le calcul à trois dimensions du champ de retournement

On a :

$$E_{\vec{h}}(\vec{m}) = G(\vec{m}) - 2\vec{h} \cdot \vec{m} \quad (4.10)$$

On travaille avec la base  $\mathcal{B}$  de vecteurs suivante :

$$\mathcal{B} = \{\vec{m}, \vec{e}_\theta = \partial_\theta \vec{m}, \vec{e}_\phi = (1/\sin \theta) \partial_\phi \vec{m}\} \quad (4.11)$$

La restriction sur la sphère  $\mathcal{S}^2$  de  $\nabla E_{\vec{h}}$  s'écrit :

$$\nabla_{|\mathcal{S}^2} E_{\vec{h}} = \partial_\theta E_{\vec{h}} \vec{e}_\theta + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi E_{\vec{h}} \vec{e}_\phi \quad (4.12)$$

On veut les zéros de  $\nabla_{|\mathcal{S}^2} E_{\vec{h}}$  par rapport à  $\vec{m}$ , donc :

$$\begin{cases} \partial_\theta G - 2\vec{h} \cdot \vec{e}_\theta = 0 \\ \partial_\phi G - 2 \sin(\theta) \vec{h} \cdot \vec{e}_\phi = 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

Donc dans la base  $\mathcal{B}$ , l'expression du champ de retournement  $\vec{h}$  est de la forme :

$$\vec{h} = \frac{1}{2} \partial_\theta G \vec{e}_\theta + \frac{1}{2 \sin \theta} \partial_\phi G \vec{e}_\phi + \lambda \vec{m} \quad (4.14)$$

Il reste à déterminer  $\lambda$ . On doit avoir une annulation du hessien de  $E_{\vec{n}}$  au voisinage de  $\vec{m}$  et on trouve deux solutions :

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} = & -\frac{1}{4} \left( \frac{\partial_{\phi\phi} G}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\theta} G + \partial_{\theta\theta} G \right) \\ & \pm \frac{1}{4} \sqrt{\left( \frac{\partial_{\phi\phi} G}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\theta} G - \partial_{\theta\theta} G \right)^2 + 4 \left( \partial_{\theta} \left( \frac{\partial_{\phi} G}{\sin \theta} \right) \right)^2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

On ne peut pas utiliser cette expression sous cette forme pour un calcul numérique, en effet les termes en  $\frac{1}{\sin \theta}$  divergent au voisinage des pôles, et on sait expérimentalement qu'une astroïde est contenue dans une région finie de l'espace des champs. Par conséquent cette divergence n'a pas de réalité physique, et on va pour contourner le problème l'écrire autrement. On veut aussi que  $G$  soit exprimée en coordonnées cartésiennes, pour pouvoir appliquer des rotations quelconques.

## 4.5 Reformulation

on peut écrire :

$$\partial_{\theta} \left( \frac{\partial_{\phi} G}{\sin \theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \left( \partial_{\theta\phi} G - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\phi} G \right) \quad (4.16)$$

Posons :

$$\begin{cases} A = \frac{1}{\sin \theta} \left( \frac{\partial_{\phi\phi} G}{\sin \theta} + \cos \theta \partial_{\theta} G \right) \\ B = \frac{1}{\sin \theta} \left( \partial_{\theta\phi} G - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\phi} G \right) \end{cases} \quad (4.17)$$

On peut alors écrire en substituant dans (4.15) les expressions de  $A$  et  $B$  :

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{4} \left[ - (A + \partial_{\theta\theta} G) \pm \sqrt{(A - \partial_{\theta\theta} G)^2 + 4B^2} \right] \quad (4.18)$$

On va maintenant expliciter toutes les dérivées de  $G$ , pour montrer que les expressions de  $A$ ,  $B$  et  $\lambda_{\pm}$  ne posent plus de problèmes au voisinage des pôles.

### 4.5.1 Passage aux coordonnées cartésiennes

On a d'abord besoin de  $\vec{m}$  et de ses dérivées.

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} x = \cos \phi \sin \theta \\ y = \sin \phi \sin \theta \\ z = \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

$$\partial_{\theta}\vec{m} = \vec{e}_{\theta} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \\ \sin \phi \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

$$\partial_{\phi}\vec{m} = \sin \theta \vec{e}_{\phi} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \sin \theta \\ \cos \phi \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

$$\partial_{\theta\theta}\vec{m} = \begin{pmatrix} -\cos \phi \sin \theta \\ -\sin \phi \sin \theta \\ -\cos \theta \end{pmatrix} = -\vec{m} \quad (4.22)$$

$$\partial_{\theta\phi}\vec{m} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \cos \theta \\ \cos \phi \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

$$\partial_{\phi\phi}\vec{m} = \begin{pmatrix} -\cos \phi \sin \theta \\ -\sin \phi \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

On pose  $\nabla G = (\partial_x G \ \partial_y G \ \partial_z G)$ , et  $H_G$  le hessien (la matrice des dérivées secondes) de  $G$ . On peut alors écrire :

$$\begin{cases} \partial_{\theta} G = \nabla G \cdot \partial_{\theta}\vec{m} \\ \partial_{\phi} G = \nabla G \cdot \partial_{\phi}\vec{m} \end{cases} \quad (4.25)$$

et pour les dérivées secondes :

$$\begin{cases} \partial_{\theta\theta} G = \nabla G \cdot \partial_{\theta\theta}\vec{m} + (H_G \ \partial_{\theta}\vec{m}) \cdot \partial_{\theta}\vec{m} \\ \partial_{\phi\phi} G = \nabla G \cdot \partial_{\phi\phi}\vec{m} + (H_G \ \partial_{\phi}\vec{m}) \cdot \partial_{\phi}\vec{m} \\ \partial_{\theta\phi} G = \nabla G \cdot \partial_{\theta\phi}\vec{m} + (H_G \ \partial_{\theta}\vec{m}) \cdot \partial_{\phi}\vec{m} \end{cases} \quad (4.26)$$

On substitue les dérivées de  $G$  dans  $A$  et  $B$  :

$$\begin{cases} A = \frac{1}{\sin^2 \theta} [\nabla G \cdot \partial_{\phi\phi}\vec{m} + (H_G \ \partial_{\phi}\vec{m}) \cdot \partial_{\phi}\vec{m}] + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \nabla G \cdot \partial_{\theta}\vec{m} \\ B = \frac{1}{\sin \theta} [\nabla G \cdot \partial_{\theta\phi}\vec{m} + (H_G \ \partial_{\theta}\vec{m}) \cdot \partial_{\phi}\vec{m} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \nabla G \cdot \partial_{\phi}\vec{m}] \end{cases} \quad (4.27)$$

$$\begin{cases} A = \nabla G \cdot \frac{1}{\sin \theta} \left[ \frac{\partial_{\phi\phi}\vec{m}}{\sin \theta} + \cos \theta \partial_{\theta}\vec{m} \right] + (H_G \ \frac{\partial_{\phi}\vec{m}}{\sin \theta}) \cdot \frac{\partial_{\phi}\vec{m}}{\sin \theta} \\ B = \nabla G \cdot \frac{1}{\sin \theta} \left[ \partial_{\theta\phi}\vec{m} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\phi}\vec{m} \right] + (H_G \ \partial_{\theta}\vec{m}) \cdot \frac{\partial_{\phi}\vec{m}}{\sin \theta} \end{cases} \quad (4.28)$$

D'après (4.24), (4.20), (4.23) et (4.21), on a :

$$\begin{cases} \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_{\phi\phi}\vec{m} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\theta}\vec{m} = -\vec{m} \\ \partial_{\theta\phi}\vec{m} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \partial_{\phi}\vec{m} = \vec{0} \end{cases} \quad (4.29)$$

Donc finalement, on obtient :

$$\begin{cases} A = (H_G \vec{e}_\phi) \cdot \vec{e}_\phi - \nabla G \cdot \vec{m} \\ B = (H_G \vec{e}_\theta) \cdot \vec{e}_\theta \end{cases} \quad (4.30)$$

Ces deux formules montrent de manière explicite que  $A$  et  $B$  sont définis partout sur  $S^2$ , et donc  $\lambda_\pm$  donné dans (4.18) est toujours défini. On a donc la formule de champ de retournement suivante :

$$\begin{aligned} \vec{h}_\pm = & \frac{1}{2} [(\nabla G \cdot \vec{m})\vec{m} + (\nabla G \cdot \vec{e}_\theta)\vec{e}_\theta + (\nabla G \cdot \vec{e}_\phi)\vec{e}_\phi] \\ & - \frac{1}{4} [(H_G \vec{e}_\phi) \cdot \vec{e}_\phi + (H_G \vec{e}_\theta) \cdot \vec{e}_\theta] \vec{m} \\ & \pm \frac{1}{4} \sqrt{((H_G \vec{e}_\phi) \cdot \vec{e}_\phi - (H_G \vec{e}_\theta) \cdot \vec{e}_\theta)^2 + 4((H_G \vec{e}_\theta) \cdot \vec{e}_\phi)^2} \vec{m} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Une propriété remarquable de cette formule est qu'elle constitue une application bijective de la sphère des aimantations  $S_{\vec{m}}^2$  vers une variété de dimension deux de l'espace des champs.

On peut se demander ce que change cette formule par rapport à l'approximation bidimensionnelle, et quand est-ce que cette dernière constitue une bonne approximation ou pas. En fait, dès que la surface d'énergie présente une symétrie de révolution, l'intersection entre un plan contenant l'axe de symétrie et l'astroïde à trois dimensions est la même que celle donnée par la formule (4.9). La nécessité de cette généralisation se fait sentir dès qu'on souhaite ajuster aux mesures des astroïdes calculées. En effet, pour les mesures dont le champ est restreint dans le plan du SQUID, si on ne sait *a priori* rien en dehors du plan du SQUID, il est essentiel pour faire un ajustement de calculer avec les formules tridimensionnelles généralisées la surface des champs de retournement, puis de calculer l'intersection géométrique entre le plan du SQUID et cette surface.

## 4.6 Cas particulier : $G$ d'ordre 2

Si l'anisotropie effective du système est d'ordre 2, c'est à dire qu'elle est descriptible par une forme quadratique  $G$ , alors la surface des champs de retournement a une seule nappe. Comme  $Tr(G)$  est arbitraire, on a seulement deux cas possibles :

### -cas dégénéré

Si une valeur propre de  $G$  est négative et les deux autres positives et égales, alors on a un axe de facile aimantation, et un plan de difficile ai-

mantation, on peut montrer que nécessairement la surface est à symétrie de révolution, c'est une anisotropie effective uniaxiale.

### -cas non-dégénéré

Quand les trois valeurs propres sont différentes, on casse la symétrie de révolution, et on a une anisotropie effective biaxiale. Dans le plan difficile, l'intersection avec la surface des champs de retournement est alors une ellipse.

## 4.7 Anisotropie d'ordre plus élevée

On va de nouveau distinguer deux cas :

- pour tout  $\vec{h}$  la fonction d'énergie n'a pas plus de deux minima
- il existe  $\vec{h}$  pour lequel la fonction d'énergie présente plus de deux minima

Dans le premier cas, on a encore une surface de champ de retournement à une nappe, mais dont on ne peut pas définir analytiquement de formule générale pour ses intersections avec un plan de l'espace des champs. On procède alors de manière géométrique : on pave par des triangles le plan des angles  $(\theta, \phi)$  définissant l'orientation de  $\vec{m}$ , et de l'image de ce pavage par la formule générale de  $\vec{h}_{sw}$  on obtient une surface triangulée qui permet de calculer une intersection approximée. Dans le second cas, il y a plusieurs sauts d'aimantation possibles puisqu'il y a plus de deux minima, donc on a une surface de champs critique à plusieurs nappes. La formule de  $\vec{h}_{sw}$  est continue par rapport à  $\theta$  et  $\phi$  sur tout  $\mathcal{S}^2$ , donc les nappes sont connectées entre elles, nécessairement par une variété de dimension un ou zéro. Les orientations de champs correspondant à ces connexions coïncident avec des symétries de l'anisotropie effective, et nous informent directement sur l'orientation d'un axe de facile aimantation par exemple. Les auto-intersections de la surface complète correspondent à des champs pour lesquels on a l'annihilation simultanée de deux minima. Contrairement aux connexions des nappes, ils ne donnent pas d'informations particulières. Tous les termes décrivant une anisotropie effective doivent être pairs, donc le premier cas pour lequel on rencontre une astroïde à plusieurs nappes correspond à un polynôme des composantes de  $\vec{m}$  de degré 4.

On voudrait pouvoir représenter de manière synthétique tous les sauts d'aimantation possibles, pour toutes les trajectoires de champ continues. On ne s'intéresse pas aux positions exactes des extrema, mais à leur disposition relative, on va donc représenter schématiquement les points critiques de l'énergie, pour garder uniquement l'information topologique. Quand le

champ varie, le paysage d'énergie change, en particulier les minima métastables vont disparaître tour à tour, et suivant le nombre d'extrema, il aura une évolution en champ différente. On a donc deux problèmes en un :

- Topologique : comme  $G$  est définie sur  $S^2$ , elle est périodique en  $\theta$  et  $\phi$ , et cela impose quelques restrictions sur ses extrema ;
- Combinatoire, car il y a beaucoup de cas similaires par permutation des axes de coordonnées.

Une conséquence du caractère topologique des différents sauts d'aimantation possibles est la suivante : comme  $S^2$  est un compact, quel que soit le champ  $\vec{h}$  il existe toujours au moins un minimum et un maximum sur la fonction d'énergie. Maintenant on va définir une représentation générale des fonctions d'énergie, qui permet sans ambiguïté de décrire quel que soit le champ  $\vec{h}$  les extrema, et plus généralement les points critiques :

- un minimum sera noté  $\oplus$ , car les deux valeurs propres du hessien de  $G$  sont positives ;
- un maximum sera noté  $\ominus$ , car les deux valeurs propres du hessien de  $G$  sont négatives ;
- un point de création/anhiliation d'un extremum par  $\otimes$ , correspondant à une annulation de  $\det(G)$  : sur ces points il peut y avoir un changement de concavité.

Dans cette représentation, certaines combinaisons sont impossibles, par exemple on ne peut pas trouver deux extrema de même type l'un à côté de l'autre sans qu'ils soient séparés par un extremum de type contraire :

- $\ominus - \otimes - \ominus$
- $\oplus - \otimes - \oplus$
- $\ominus - \otimes_1 - \otimes_2 - \ominus$
- $\oplus - \otimes_1 - \otimes_2 - \oplus$

Les changements d'état d'aimantation sont la dernière chose à définir pour construire la représentation cherchée, on adopte pour cela la convention suivante : si l'aimantation se trouve dans un minimum métastable, son orientation ne change pas jusqu'à ce que ce minimum disparaisse par une variation du champ. Il s'agit de la "convention d'attente" [18], que l'on oppose à la convention de Maxwell, dans laquelle l'aimantation pointe toujours vers le minimum absolu pour un champ  $\vec{h}$  donné. Ce choix est complètement justifié par les températures auxquelles nous mesurons les astroïdes : environ 40 mK. À ces très basses températures l'activation thermique est négligeable et l'aimantation ne "saute" pas une barrière d'anisotropie. Tant que  $k_B T / \Delta E$  est petit cela reste vrai (cf chapitre thermique). À champ nul, on a une situation de forte symétrie, et au fur et à mesure que l'on tue les différents minima, elle change. Considérons le cas le plus simple d'une anisotropie effective uniaxiale. La surface d'énergie présente à champ nul une symétrie de

révolution, et les deux minima sont séparés par un maximum dégénéré, en effet il n'est pas ponctuel, mais circulaire, en fait une des valeurs propres est nulle, et l'autre est négative. Dès que  $\vec{h} \neq \vec{0}$  et que l'orientation de  $\vec{h}$  est différente de l'axe de facile aimantation  $\vec{n}$ , la symétrie de révolution est brisée. La fonction d'énergie présente alors deux minima, un maximum et un point de selle. Puis si  $|\vec{h}| > |h_{SW}|$ , on n'a plus qu'un seul minimum et un maximum. On peut regrouper toutes les évolutions possibles de la fonction d'énergie sur le graphe en figure (4.1) :

saut d'aimantation :  
brisure de symétrie

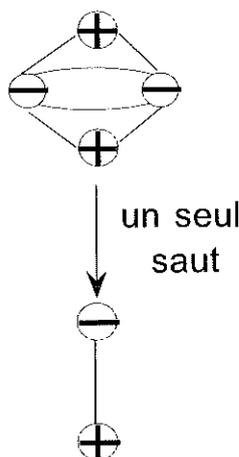


FIG. 4.1 – Graphe des différentes configurations de l'énergie uniaxiale pour toutes les classes de chemins possibles dans l'espace des champs, en partant du champ nul.

Pour deux minima, il n'existe qu'un seul saut d'aimantation, mais dès qu'on a affaire à des anisotropies d'ordre plus élevée, il peut y avoir plus de minima. On va étudier un cas particulier, pour illustrer la complexité du problème des trajectoires de champ. On considère une anisotropie magnéto-cristalline cubique :  $G_c(\vec{m}) = K_c(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2)$  avec  $K_c < 0$  à laquelle on ajoute un axe difficile selon  $\vec{n}$ . L'anisotropie effective totale s'écrit alors :

$$G(\vec{m}) = K(\vec{m} \cdot \vec{n})^2 + G_c(\vec{m}) \quad (4.32)$$

On va restreindre  $\vec{n}$  dans un cône proche de  $(Oz)$ , pour simplifier le problème. On a alors la situation suivante : on peut représenter sur un anneau les quatre minima dans le plan orthogonal à l'axe difficile à champ nul, et sur le même

principe que pour l'anisotropie uniaxiale construire un graphe d'évolution. Cet arbre a quatre niveaux, représente les différentes régions dans l'espace

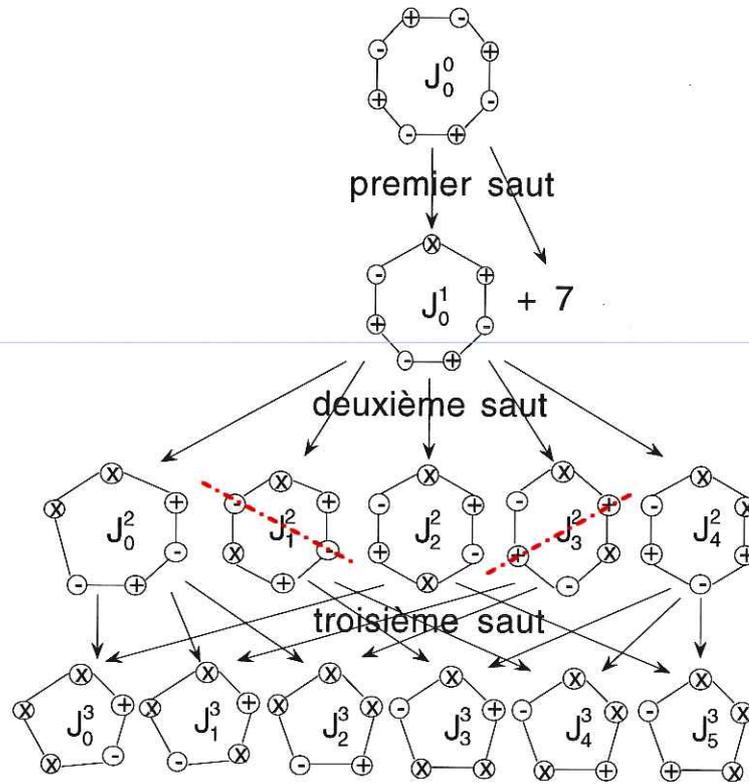


FIG. 4.2 – Graphe des différentes configurations de la fonction d'énergie cubique pour toutes les classes de chemins possibles dans l'espace des champs, en partant du champ nul.

des champs séparées par la surface des champs critiques de retournement d'aimantation. On va classier les différentes situations  $J_b^a$  de la manière suivante :

- l'indice a correspond aux sauts, ici (0;1;2;3);
- l'indice b les différentes configurations des extrema.

Lorsque l'on passe d'un niveau à un autre plus bas de cet arbre, il y a eu saut d'aimantation, et toutes les trajectoires de champ vont avoir une correspondance dans ce graphe. Il n'y a pas de restriction sur les trajectoires possibles autre que la continuité, ce qui a pour conséquence l'autorisation de faire des aller et retour dans l'arbre. On va maintenant étudier les chemins radiaux, que l'on sépare en deux classes :

- ceux qui respectent certaines symétries de  $E_{\vec{h}}(\vec{m})$  le long du chemin de champ ;
- ceux qui cassent la symétrie de  $G$  à un point donné du chemin de champ.

Dans le premier cas, par exemple  $(\theta, \phi)_{\vec{h}} = (\pi/2, \phi)$ , l'énergie  $E_{\vec{h}}(\vec{m})$  se réduit à :

$$E(\phi) = \frac{K_c}{4} \sin^2(2\phi) - h \cos(\phi) \quad (4.33)$$

On veut savoir quelle est la représentation de ce cas là, donc on calcule les deux premières dérivées pour connaître la nature des extrema :

$$\frac{\partial E}{\partial \phi}(\phi) = \frac{K_c}{2} \sin(4\phi) + h \sin(\phi) \quad (4.34)$$

Il s'ensuit que dans le voisinage de  $\phi = 0$  et  $\phi = \pi$  il y a un extremum, quel que soit  $h$ , ce qui conduit à la situation symétrique  $J_3^2$ .

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2}(\phi) = 2K_c \cos(4\phi) + h \cos(\phi) \quad (4.35)$$

Donc en  $\phi = 0$ , on a toujours un minimum, tandis qu'en  $\phi = \pi$ , la nature de l'extrema dépend du champ, en effet :  $\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2}(\phi = \pi) = 2K_c - h$

Si  $h < 2K_c$ , on a un minimum en  $\pi$ , sinon un maximum, ce qui signifie qu'on peut seulement se trouver dans la représentation  $J_1^3$ . Donc le saut  $J_3^2 \rightarrow J_1^3$  est invisible par l'ensemble des chemins de champ radiaux.

Dans le deuxième cas, on est uniquement dans les situations  $J_0^2, J_2^2, J_4^2$ , où il n'y a plus de symétries, et il est alors impossible de descendre à toutes les configurations de l'étage le plus bas de l'arbre,  $J_{1...6}^3$  par tous les chemins possibles de l'arbre. Cela montre qu'il est impossible de voir tous les sauts d'aimantation possible si on se restreint aux chemins de champs radiaux, et qu'on ne peut pas mesurer toutes les nappes de cette façon. Il faut utiliser des trajectoires de champ beaucoup plus complexes pour les générer. Les auto-intersections des surfaces de champ critique sont plus simple à comprendre dans le contexte de ce graphe, elles correspondent à des situations symétriques particulières pour un chemin donné de champ, par exemple  $J_1^2$  et  $J_3^2$ . De cette étude résulte le constat suivant, il est impossible de mesurer l'ensemble d'une astroïde en balayant le champ uniquement radialement pour tous les angles. Il faut donc préparer les états d'aimantation et induire les différents sauts avec des classes de trajectoires de champ différentes pour chaque nappe de l'astroïde. Une mesure d'un champ critique va donc consister en la préparation d'un état donné  $J_x^i$  : on sature l'échantillon pour fixer l'orientation de l'aimantation dans la direction d'un minimum, ensuite on revient

à champ nul par le même chemin. L'aimantation, ne change pas d'orientation, et on peut alors tester un éventuel saut vers  $J_x^{i+1}$  avec un autre chemin de champ. On se pose maintenant la question suivante : pour une anisotropie quelconque, quel chemin suivre dans l'espace des champs pour atteindre un minimum métastable donné, ensuite basculer l'aimantation vers un autre minimum, et ainsi mesurer la nappe d'astroïde correspondante ? Pour cela, il faudrait représenter  $E_{\vec{h}}(\vec{m})$  sous la forme d'une fonction à un paramètre vectoriel  $\vec{h}$  du couple d'angles d'aimantation  $(\theta, \phi)$ . On peut visualiser les minima, maxima et les points de selle à l'aide des courbes de niveaux, c'est à dire les points d'énergie égales. Ces courbes ont un autre intérêt, en effet elles sont la solution d'une dynamique précessionnelle sans amortissement (voir plus loin), et permettent aussi de comprendre l'activation thermique. On peut les utiliser pour redéfinir la notion de champ de retournement, ce qui s'avère très utile pour une approche semi-classique. Pour illustrer les différents sauts d'aimantation possibles, on va examiner dans un cas précis les surfaces d'énergie. On examine l'énergie suivante :

$$E(\vec{m}) = K_c(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) - \vec{h} \cdot \vec{m} \quad (4.36)$$

Au lieu de représenter  $E$  comme une fonction de  $(\theta, \phi)_{\vec{m}}$  et d'utiliser la surface correspondante, on va utiliser la représentation sphérique suivante :

$$(r, \theta, \phi) = (E_0 + E(\theta_{\vec{m}}, \phi_{\vec{m}}), \theta_{\vec{m}}, \phi_{\vec{m}}) \quad (4.37)$$

La lecture de ces graphiques est alors beaucoup plus simple, en effet les courbes d'iso-énergie se referment tout naturellement et indépendamment des pôles  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$ , ce qui n'est pas le cas si on reportait directement  $\theta$  et  $\phi$  sur les axes (Ox) et (Oy). De plus, comme on construit les courbes d'iso-énergie de telle sorte qu'elles soient équi-réparties, on a une information quantitative sur la profondeur relative d'un minimum comparé à un autre. Pour une anisotropie cubique pure, à champ nul,  $E = G(\vec{m}) = K_c(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2)$ , et on a 6 minima : les centres des faces du cube, 8 maxima : les sommets du cube, et 12 selles, les arêtes. Si on balaie le champ radialement selon une orientation qui ne respecte pas les symétries de  $G$  par rapport à  $\vec{m}$ , alors on va faire disparaître un à un les minima de la surface d'énergie.

Sur cette suite de surfaces d'énergie, dans un cas assez simple puisqu'il s'agit d'une anisotropie cubique pure, on réalise déjà qu'une mesure des champs de retournement va être nécessairement réalisée en plusieurs étapes pour les différentes nappes. En effet il faudra tour à tour préparer les différents états d'aimantation correspondant aux minima, puis choisir la trajectoire de champ qui fait basculer d'un minimum vers un autre. La stratégie

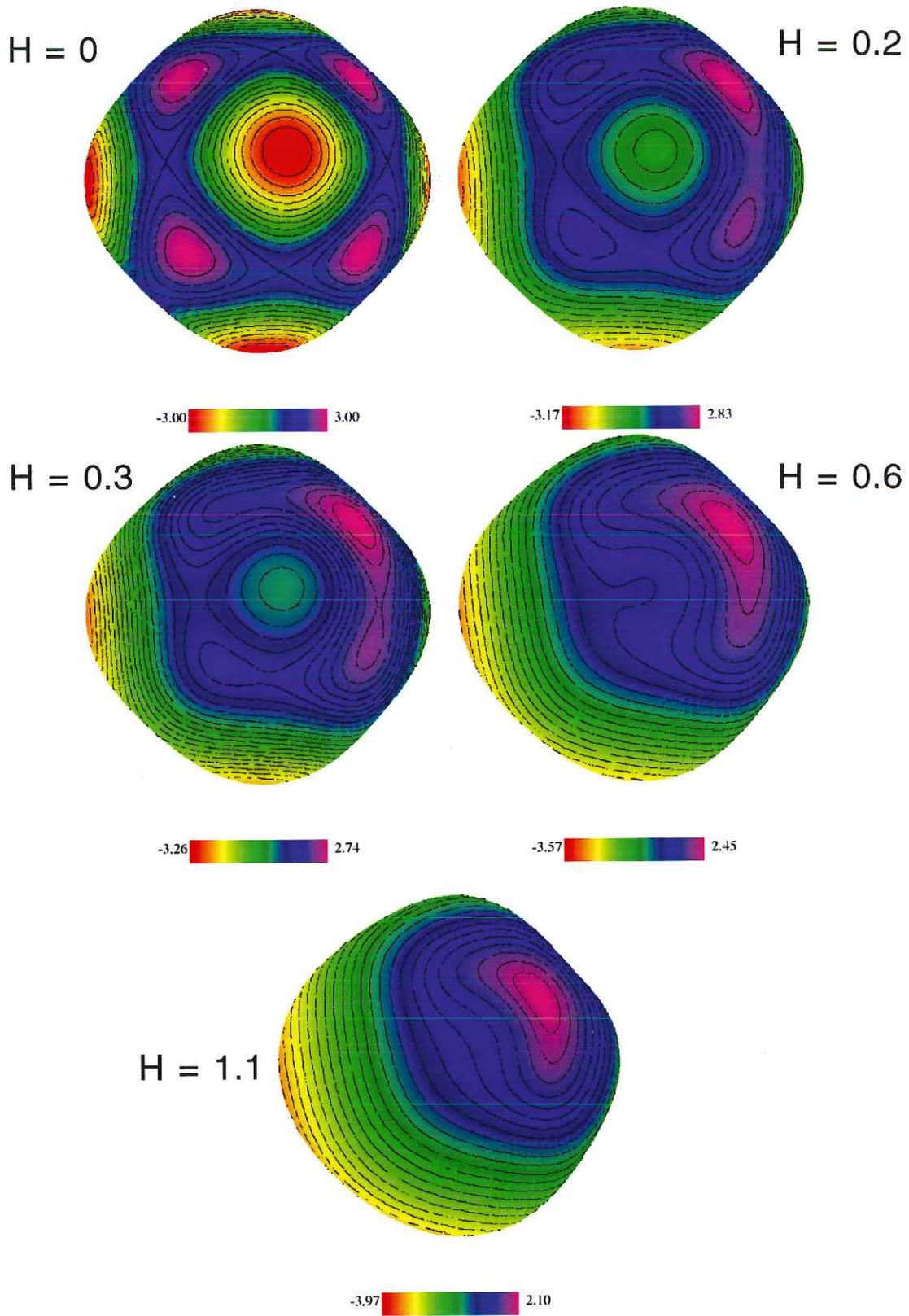


FIG. 4.3 – Surface d'énergie pour une anisotropie cubique à champ nul, puis pour  $h = 0, 2; 0, 3; 0, 6; 1, 1$  dans une direction non-privilégiée

que nous employons consiste à d'abord utiliser le mode froid, en balayage radial, qui permet de révéler les champs donnant lieu à des sauts d'aimantation au voisinage des axes faciles. Ensuite, à partir de cette information partielle sur l'anisotropie, prolonger les branches de l'astroïde par le mode aveugle, en essayant de préparer l'état d'aimantation de manière différente, avec une démarche essai/erreur.

## 4.8 Illustration du modèle de Stoner-Wohlfarth 3D par des mesures

Dans cette partie, nous allons utiliser les résultats obtenus par la reformulation des calculs de champ de retournement généralisés, dans le contexte de la théorie des catastrophes, pour mieux comprendre comment sur une même série d'échantillons nous avons pu mesurer des astroïdes allant d'une anisotropie uniaxiale à une anisotropie cubique. Une question récurrente dans l'étude des nanoparticules est pourquoi observe-t-on toujours une anisotropie uniaxiale dominante, alors que il est attendu pour du Co fcc une anisotropie magnétocristalline cubique. Historiquement, un des premiers objets que nous avons pu mesurer en trois dimensions est la nanoparticule baptisée "particule du siècle". Elle est si bien protégée de l'oxydation qu'on la mesure encore aujourd'hui, dix ans après son élaboration, tandis que d'autres systèmes plus fragiles ont une durée de vie qui ne dépasse pas six mois.

Une analyse de l'anisotropie effective de la particule du siècle a montré qu'elle était très proche du cas uniaxial d'ordre 2 [19]. Cependant, pour obtenir un bon ajustement, il est nécessaire de considérer un terme uniaxial d'ordre 4. Rajouter ce terme est discutable, dans le sens où c'est plutôt un terme cubique qu'il faudrait rajouter, et cela renforce l'idée de considérer l'anisotropie comme effective : elle englobe des termes d'anisotropie connus, mais aussi d'autres contributions, comme l'anisotropie de surface, dont on ne sait pas quelle peut être leur forme mathématique. De plus, on est à la frontière du domaine de validité du modèle de rotation uniforme, pour cette taille de nanoparticule. Dans la même famille de nanoparticules, nous avons pu mesurer un autre objet, très différent en terme d'anisotropie. En effet malgré une taille similaire, et une forme toute aussi ronde que la particule du siècle, il n'y a pas véritablement de pointe facile, si caractéristique d'une anisotropie uniaxiale. Au lieu de cela, on voit une pointe tordue, qui vue de dessus présente un surplomb.

Cette mesure en trois dimensions d'une nanoparticule d'environ 50nm figure 4.5 présente des signatures d'anisotropie d'ordre élevé. En effet il y a

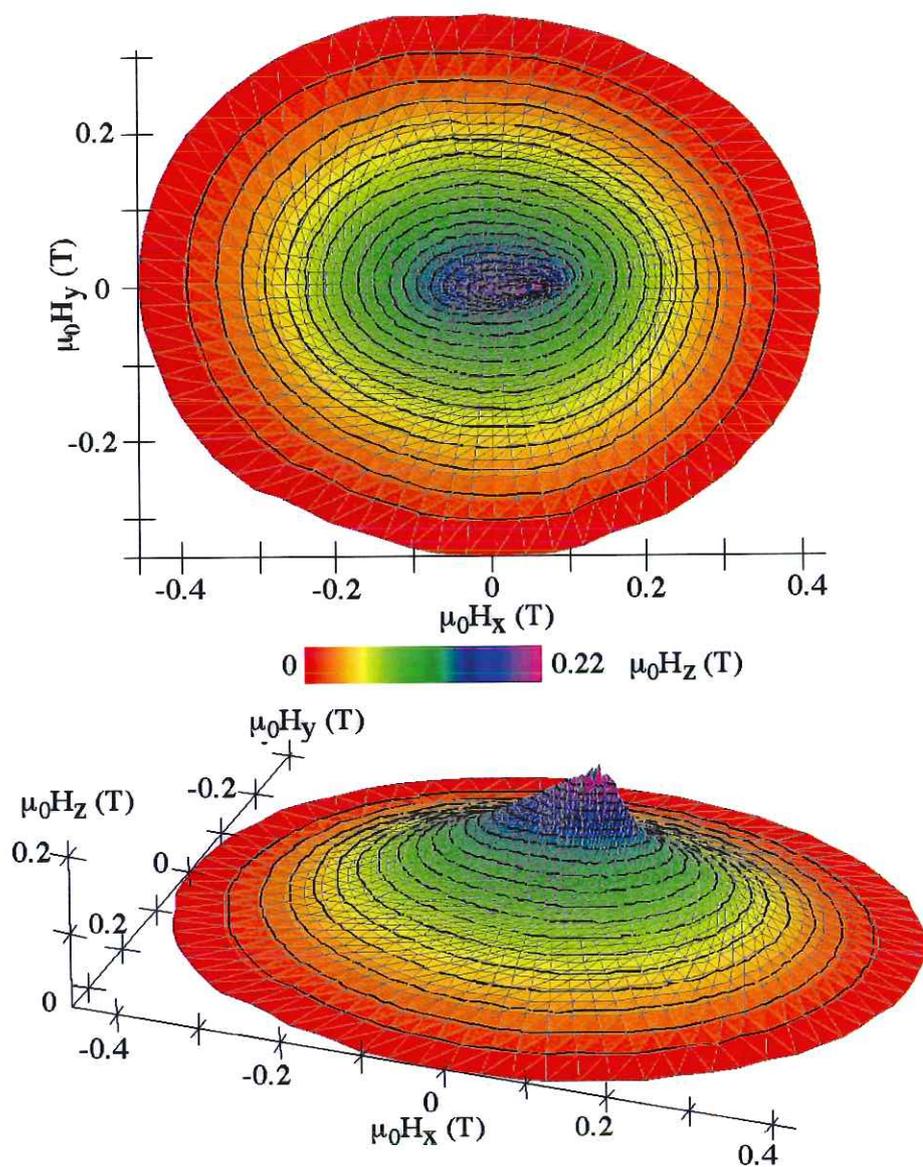


FIG. 4.4 – Astroïde de "la particule du siècle", une particule de Cobalt de 20 nm.

une courbure globale sur l'ensemble de la surface qui est faible, et il y a des cassures franches. Il est alors naturel de chercher avec le mode aveugle aux voisinages de ces cassures des prolongements des nappes de la surface.

Dans le plan du SQUID, on a pu mesurer toutes les nappes de l'astroïde (4.5), et malgré sa taille, qui incite à une certaine prudence vis à vis de

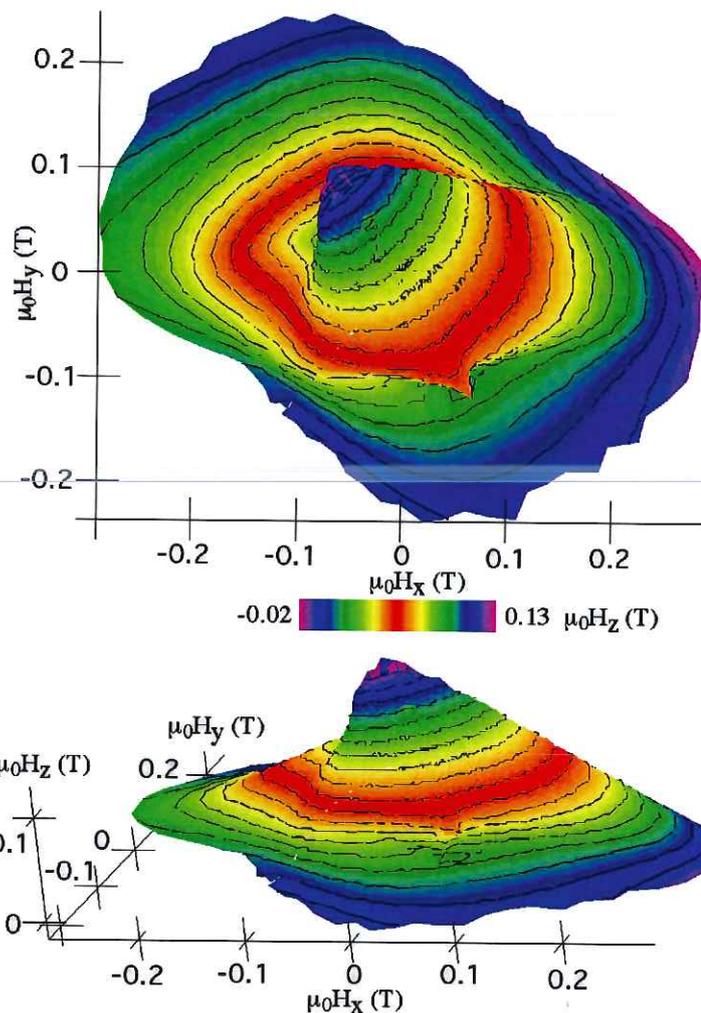


FIG. 4.5 – Asteroïde mesurée dans tout l'espace des champs, première nappe.

l'approximation de rotation uniforme, on peut encore retrouver l'allure de cette section. Il y a contribution à la fois d'un terme d'anisotropie cubique et d'anisotropie biaxiale. Il est surprenant que deux objets aussi proches que la particule du siècle et cette nanoparticule présentent des surfaces de champs de retournement aussi différentes, mais il faut bien garder à l'esprit que les champs de retournement ne dépendent pas linéairement de l'anisotropie, comme en atteste la formule (4.31). Pour mieux respecter les hypothèses de Stoner-Wohlfarth, nous nous sommes tournés vers des échantillons beaucoup plus petits, élaborés avec la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) [20], expliquée plus haut. Comme il était attendu que l'ani-

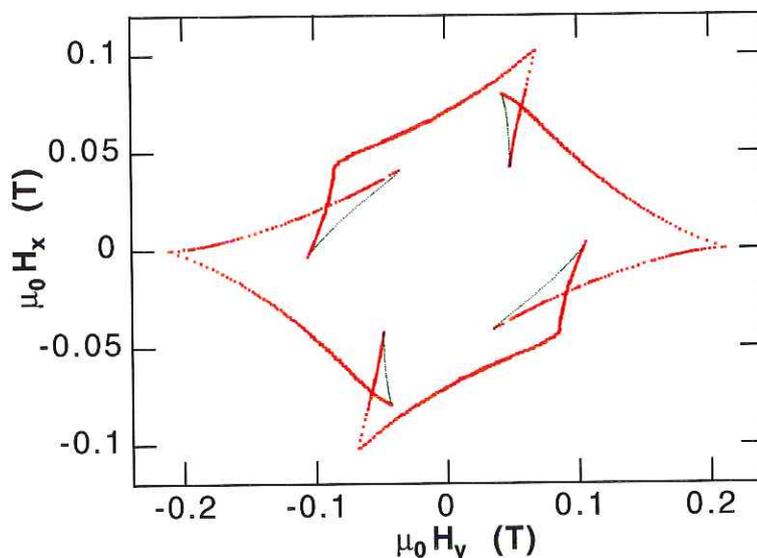


FIG. 4.6 – *Astroïde mesurée dans le plan du SQUID de l'espace des champs.*

sotropie soit dominée par le terme magnéto-cristallin cubique, nous pensons que des agrégats de quelques nanomètres pourraient être les bons candidats.

Nous avons tout d'abord étudié des agrégats très petits, de l'ordre de trois nanomètres de diamètres, fabriqués par la méthode LECBD. Nous pouvons mesurer toute la surface critique des champs de retournement sur ces objets, et donc déterminer sans ambiguïté l'anisotropie effective totale. Pour une anisotropie biaxiale, on a une surface de champs de retournement qui n'a plus la symétrie de rotation autour de l'axe de facile aimantation. On obtient une surface qui présente une fronce vers l'axe facile, et un plan difficile dont l'intersection avec l'astroïde est une ellipse. La surface mesurée est construite à partir de points obtenus selon un balayage radial dans l'espace des champs, et on définit un maillage triangulaire correspondant à ces directions de mesure. Pour mieux manipuler les données expérimentales, on calcule des courbes de niveau sur ces surfaces, c'est à dire des equi-hauteurs de champs, issues de l'intersection d'un plan parallèle à  $(H_x O H_y)$  et de la surface critique mesurée. Sur cette mesure, on peut réaliser un ajustement de la fonction d'anisotropie avec :

$$G(\vec{m}) = -m_z^2 + 0.4m_x^2 \quad (4.38)$$

Mais si on compare les equi-hauteurs de champs entre la mesure et le calcul de l'astroïde théorique correspondant à  $G$ , on constate que les distances entre les courbes vues de dessus en approchant le plan difficile ne suivent pas le

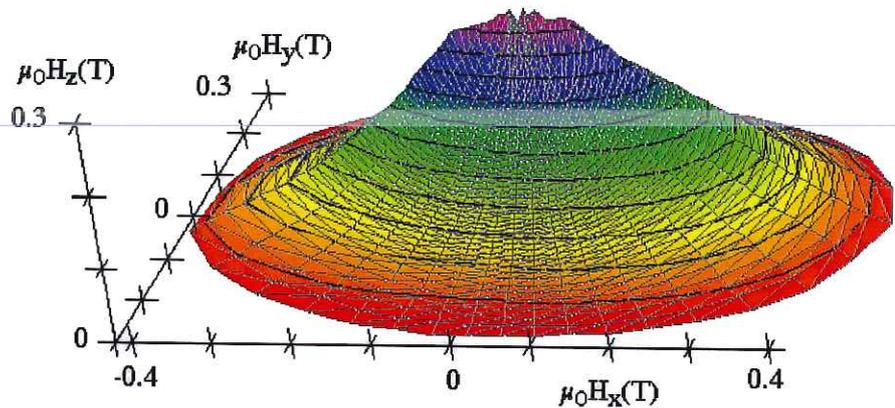


FIG. 4.7 – Surface de champs de retournement pour une nanoparticule de Cobalt de 3nm.

même comportement, ce qui conduit à introduire un terme d'ordre supérieur dans l'anisotropie effective :

$$G(\vec{m}) = -m_z^2 + 0.4m_x^2 - 0.1(m_x^2m_y^2 + m_y^2m_z^2 + m_z^2m_x^2) \quad (4.39)$$

Cette nouvelle surface des champs de retournement permet de beaucoup mieux ajuster les courbes de niveaux au voisinage du plan difficile. De même la fronce au voisinage de l'axe facile a sensiblement le même allongement, qu'on ne pouvait pas reproduire avec seulement des termes d'ordre deux. Le terme d'ordre 4 permet donc un meilleur ajustement de l'ensemble de la surface des champs de retournement, mais n'est pas de l'ordre de grandeur attendu. En effet, ce devrait être un terme dominant, et non pas le contraire dans l'anisotropie effective totale  $G$ . Il faut alors se rendre à l'évidence, il y a une contribution à l'anisotropie totale qui n'est pas explicitement prise en compte dans le modèle de Stoner-Wohlfarth, et qui n'est pas négligeable, c'est l'anisotropie de surface. Son effet est d'autant plus important, que pour un agrégat de trois nanomètres, soit environ mille atomes, il y a autant

d'atomes à la surface qu'en son cœur. On arrive alors à ce résultat : pour qu'une nanoparticule montre une anisotropie cubique dominante, il est essentiel qu'elle ne soit pas trop petite, de telle sorte que l'anisotropie de surface ne puisse l'emporter. Pour vérifier cette affirmation, nous avons voulu modifier la nature de l'interface entre le cobalt et le niobium de ces agrégats. Pour cela, des agrégats de Co/Ag ont été élaborés avec la même technique LECBD. Comme l'argent ségrège à la surface du Cobalt, on devait au moins constater un changement dans l'anisotropie totale de l'agrégat. C'est bien ce qui se produit, bien qu'on ne puisse pas ajuster la mesure (fig. 4.8) de façon satisfaisante. Nous pouvons toutefois être convaincus que l'anisotropie totale contient bien des termes d'ordre 4 ou supérieur, à cause des branches multiples et des ruptures de pente très marquées.

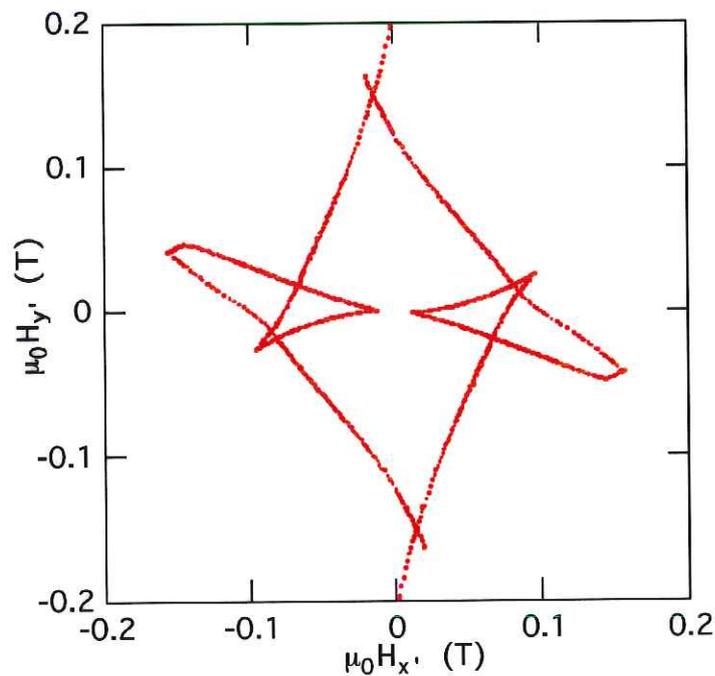


FIG. 4.8 – Astroïde d'une nanoparticule de Co/Ag mesurée dans le plan du SQUID, l'anisotropie cubique est beaucoup plus marquée que pour le même type d'objets sans Ag.

Une autre voie possible pour mieux comprendre l'anisotropie effective des nanoparticules, et particulièrement cet effet d'interface, est d'obtenir un objet en épitaxie par rapport à son substrat. En effet si les directions des axes cristallographiques s'accordent, il est légitime de penser que l'anisotropie

de surface sera différente du cas où il n'y a aucune correspondance. Les échantillons sur substrat pré-gravé ont cette qualité remarquable, et ils ont montré comme on le constate sur la mesure (??) une anisotropie cubique dominante.

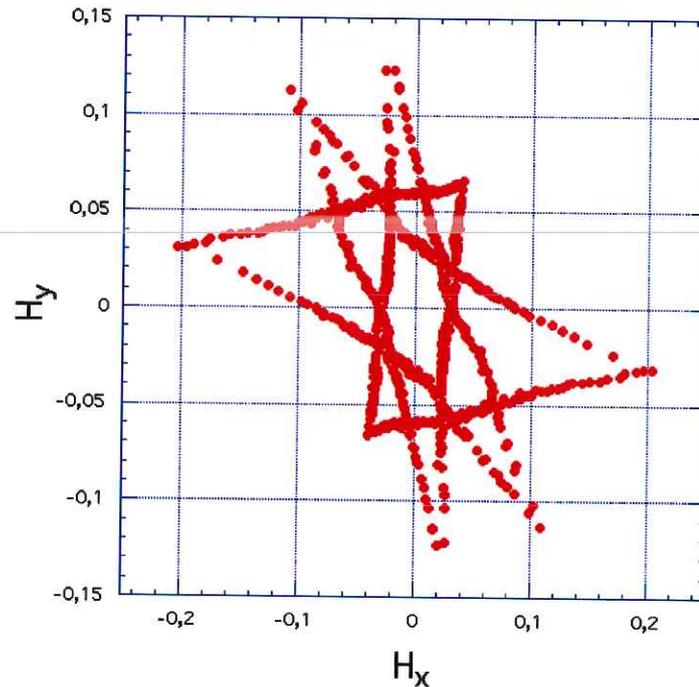


FIG. 4.9 – *Astroïde quasi-cubique mesurée dans le plan du SQUID, on est très proche d'une anisotropie cubique pure.*

Toujours à partir de la formule (4.31), nous avons réalisé un ajustement très convaincant de la mesure (4.9). L'épitaxie nous permettait de faire l'hypothèse d'un axe difficile orthogonal à un plan dans lequel l'anisotropie serait cubique. C'est à partir de cette base qu'on a pu réaliser des ajustements des trois mesures (4.10), (4.8) et (4.8). En faisant varier faiblement les orientations relatives des axes d'ordre deux et quatre, il est en effet possible d'obtenir des topologies aussi différentes que ces trois mesures. Cela peut paraître surprenant, mais il ne faut pas oublier que la formule (4.31) n'est pas linéaire, et que dans le cas présent on est proche d'un cas dégénéré bien particulier. En effet suivant la perturbation appliquée à l'axe difficile, on détruit très facilement certains minima, ce qui a pour conséquence de changer le nombre de

nappes, et donc la topologie de la mesure.

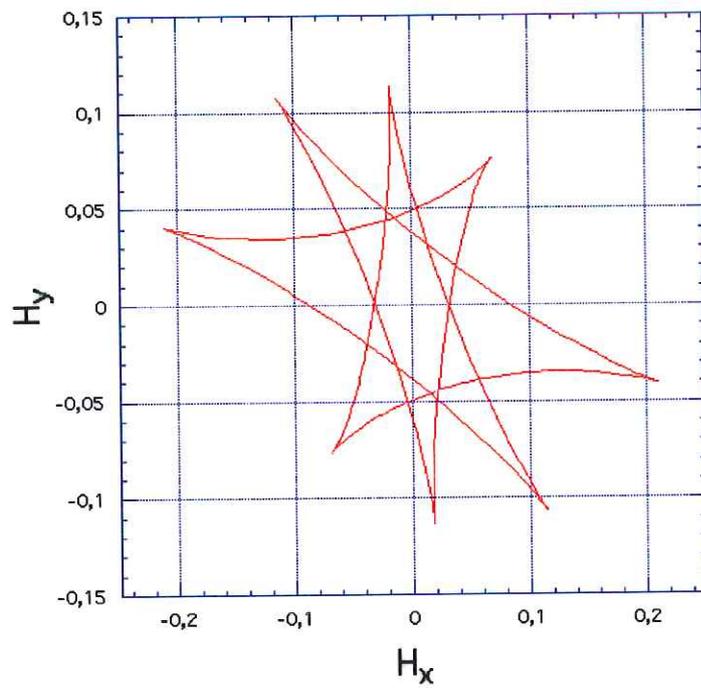


FIG. 4.10 – *Astroïde quasi-cubique calculée.*

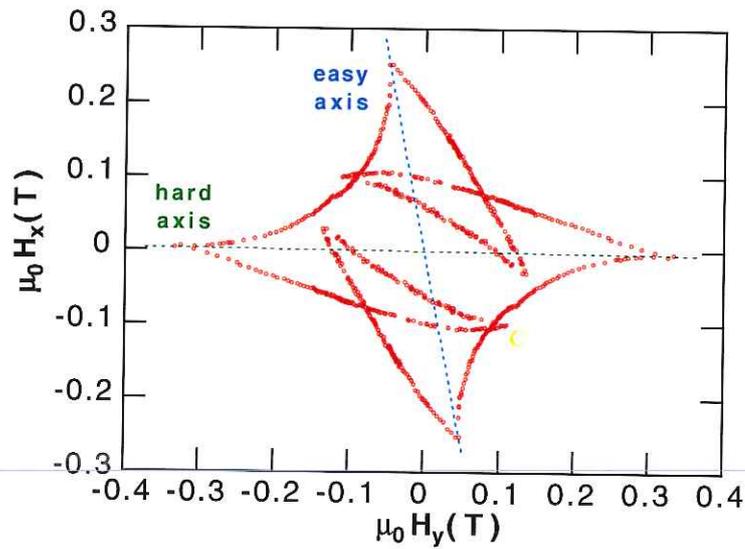


FIG. 4.11 – Champs de retournement d'une nanoparticule de Co, mesurés dans le plan du SQUID. On a encore un fort caractère cubique, mais la topologie est différente parce que le second ordre est supérieur au cas (4.10).

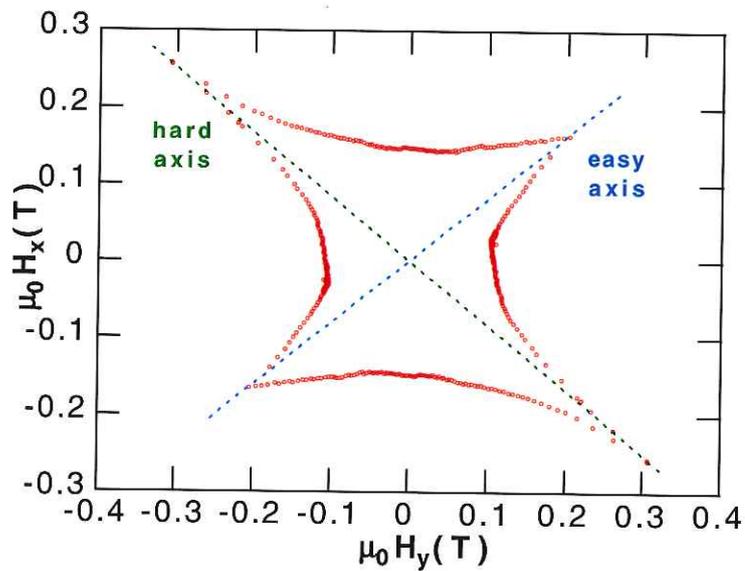


FIG. 4.12 – Champs de retournement d'une nanoparticule de Co, mesurés dans le plan du SQUID. On est dans une situation topologiquement similaire à une anisotropie uniaxiale, parce que les termes d'ordre deux dominant.

## Chapitre 5

# Stochastique du retournement d'aimantation

Les mesures de champs de retournement statiques, quand elles sont effectuées en trois dimensions, permettent de déterminer l'anisotropie effective de la nanoparticule étudiée. Cela donne des informations structurales, mais ne dit rien sur ce qu'il se produit pendant ce retournement. Une première possibilité pour explorer le comportement dynamique de l'aimantation est de s'intéresser aux aspects thermiques de cette dernière. Les informations temporelles auxquelles on accède par ce biais sont par exemple la fréquence d'essai, introduite par Néel. On parle de dynamique lente, car dans le contexte du modèle de Néel, on considère des suites temporelles d'états d'équilibres de l'aimantation. Par rapport au modèle de Stoner-Wohlfarth, qui était à température nulle, un changement profond est nécessaire, et pour aller plus loin dans la description du mécanisme de retournement d'aimantation d'une particule ferromagnétique, et tenir compte de l'influence de la température, il faut voir les choses de manière statistique. En particulier il faut faire intervenir les phénomènes d'activation thermique, qui nécessitent pour être modélisés correctement l'utilisation des notions de processus stochastiques.

La première tentative d'inclure les effets thermiques dans les processus de retournement d'aimantation a été faite par Néel [21] [22], et largement approfondie par Bean et Livingstone [23] [24]. Le modèle de Néel voulait donner une explication phénoménologique aux phénomènes de relaxation mesurés dans des assemblées de particules. Dans son premier calcul, il considère une assemblée sans interactions, sans anisotropie, et décrit son aimantation moyenne en fonction de la température, avec l'utilisation de la physique statistique classique. Puis il a introduit une anisotropie uniaxiale, et une distribution uniforme des orientations des axes de facile aimantation, et a repris son calcul. Une notion importante qu'il a introduite, le temps de relaxation, se

retrouve dans tous les modèles, donc on va tout d'abord dans ce chapitre reprendre le calcul pour une nanoparticule pour bien comprendre d'où vient cette grandeur, et ce qu'elle signifie dans les différents modèles qui ont suivi cette première approche. Notre motivation expérimentale est de mesurer l'influence de l'activation thermique sur le retournement de l'aimantation, et de confronter les mesures au modèle de Néel-Brown. C'est ce modèle qu'il semble particulièrement intéressant de tester, car aux très basses températures, des déviations sont possibles. De plus, comme les mesures sur des objets individuels peuvent être modélisées avec peu de paramètres, des simulations peuvent être entreprises. Si on peut définir un protocole de mesure du champ de retournement en fonction de la température, on va pouvoir mesurer l'influence de cette dynamique lente, et on aura par exemple accès à la fréquence d'essai de l'aimantation. On voit à ce stade qu'une information temporelle est cachée dans les mesures thermiques, aussi il est naturel de chercher des paramètres expérimentaux permettant d'y accéder. Une possibilité expérimentale se présente : on peut appliquer des pulses d'une température  $T$  pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ . Pour des intervalles de temps grands devant le temps d'essai, on devrait alors retrouver les prédictions du modèle de Néel-Brown. Par contre, pour des intervalles de temps plus courts, il doit arriver un moment où des déviations au modèle de Néel-Brown apparaissent. Cette partie se décompose en deux grands chapitres distincts, une présentation des différents modèles décrivant l'activation thermique, qui mène à la stochastique du retournement d'aimantation, et ensuite les différents modes de mesures et le protocole expérimental utilisé, pour finir par une confrontation entre des mesures d'astroïdes en fonction de la température et un calcul numérique selon le modèle de Néel-Brown.

## 5.1 Les différents modèles d'activation thermique

### 5.1.1 Modèle des orientations discrètes

Si l'énergie de la barrière d'anisotropie est grande devant  $k_B T$  mais pas non plus trop grande de manière à ce qu'elle soit franchie en un temps mesurable, on peut supposer que  $\mathbf{r}$  se trouve presque tout le temps dans des minima locaux de l'énergie libre. On a alors à traiter un processus Markovien où la distribution  $W$  des orientations d'aimantation est remplacée par  $n_i$  : le nombre de particules d'orientation  $i$ . Si on a un grand nombre de particules identiques  $n = \sum n_i$  qui n'interagissent pas, on a l'équation maîtresse :

$$\dot{n}_i = \sum_{i \neq j} (\nu_{j,i} n_j - \nu_{i,j} n_i) \quad (5.1)$$

où  $\nu_{i,j}$  est la probabilité par unité de temps qu'une particule d'orientation  $i$  transite à l'orientation  $j$ .  $\nu_{i,j}$  dépend de la température  $T$ , de la constante d'anisotropie  $K$ , et du champ appliqué  $H$ .

Si on se place dans le cas uniaxial, on a deux orientations possibles, et l'équation 5.1 devient<sup>1</sup> :

$$\dot{n}_1 = -\dot{n}_2 = \nu_{2,1}n_2 - \nu_{1,2}n_1 \quad (5.2)$$

On peut alors trouver l'équation d'évolution pour  $n_1$  :

$$\dot{n} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 \Rightarrow \dot{n}_1 = \nu_{2,1}n - (\nu_{1,2} + \nu_{2,1})n_1 \quad (5.3)$$

On aboutit finalement au temps de relaxation de Néel :

$$\tau = (\nu_{1,2} + \nu_{2,1})^{-1} \quad (5.4)$$

On pose généralement  $\nu_{i,j} = \nu_{i,j}^0 e^{\beta(V_0 - V_i)}$ , où  $\nu_{i,j}^0$  varie lentement avec la température, et peut donc être considéré en première approximation comme constants. On a alors, quand les hauteurs des barrières sont égales :

$$\tau = C e^{\beta(V_0 - V_1)} \quad (5.5)$$

où  $C$  est une constante.

### 5.1.2 Modèle de Néel

Le modèle de Néel a été introduit en 1949 pour des systèmes présentant une anisotropie uniaxiale et initialement en équilibre thermique en présence d'un champ magnétique important, coupé au temps  $t = 0$ . Les hypothèses sont :

1. Les spins d'une même particule sont couplés de manière rigide, c'est à dire qu'ils sont supposés précesser de manière synchrone quand l'aimantation change de sens.
2. Quand la barrière d'énergie qui s'oppose à ce retournement est grande devant  $k_B T$ , alors la direction de l'aimantation, qui est traitée de manière stochastique, est supposée prendre un nombre fini de valeurs, à savoir les minima de l'énergie libre.

Néel a proposé la formule suivante pour le temps de relaxation (basée sur l'approximation des orientations discrètes) :

$$\tau = \tau_N e^{\beta K} \quad (5.6)$$

---

<sup>1</sup>On a choisi arbitrairement 1 comme orientation positive.

Le pré-facteur  $\tau_N$  est appelé temps de relaxation de Néel, et est donné par :

$$\tau_N = \frac{M_s}{3K\gamma|\lambda_s|} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta G}} \quad (5.7)$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique,  $\lambda_s$  est la constante de magnétostriction à saturation, et  $G$  est le module de Young.  $\tau_N$  a une valeur typique de  $10^{-10}$  s.

### 5.1.3 Modèle de Brown

Brown a critiqué ce modèle parce qu'il ne permet pas à la particule de passer du temps dans un état intermédiaire d'orientation avant de sauter, ni de revenir dans son état stable initial d'orientation. Il a aussi argumenté que le système devait être traité explicitement comme un système gyromagnétique. On va décrire d'abord le modèle de Landau Lifshitz Gilbert à température nulle, et on va introduire alors le modèle du bruit thermique pour obtenir une équation de Langevin, puis le modèle de Néel-Brown, qui donne une approche phénoménologique de la température, plus précisément des fluctuations thermiques, et qui permet d'écrire une équation de Fokker-Planck.

Dans un système ferromagnétique, un électron a un moment magnétique  $\mu = \gamma\omega$ , où  $\gamma = -\frac{e}{mc}$  est le facteur gyromagnétique. En présence d'un champ magnétique effectif  $\mathbf{H}_{eff}$ , la particule est soumise à un couple  $\mu \times \mathbf{H}_{eff}$  sur chaque électron. On a alors l'équation gyromagnétique :

$$\dot{\mu} = \gamma\mu \times \mathbf{H}_{eff} \quad (5.8)$$

On verra plus tard, dans le chapitre traitant des mesures dynamiques, comment on peut par la mécanique quantique trouver cette équation. Pour une particule monodomaine, tous ces moments sont supposés alignés, car ils sont très fortement couplés par l'échange, et on a un comportement d'ensemble (on parle de macrospin) :

$$\dot{\mathbf{r}} = \gamma\mathbf{r} \times \mathbf{H}_{eff} \quad (5.9)$$

Cette équation représente la précession non-amortie de  $\mathbf{r}$  autour de  $\mathbf{H}_{eff}$ . À cause de nombreux mécanismes de dissipation, par exemple les collisions entre les électrons,  $\mathbf{r}$  s'aligne avec  $\mathbf{H}_{eff}$ , ce qui a conduit Gilbert à introduire un terme d'atténuation effective :

$$\dot{\mathbf{r}} = \gamma\mathbf{r} \times (\mathbf{H}_{eff} - \eta M_s \dot{\mathbf{r}}) \quad (5.10)$$

où  $\eta$  est une constante d'atténuation phénoménologique. Après quelques manipulations vectorielles, on trouve la forme explicite de l'équation de Gilbert :

$$\dot{\mathbf{r}} = aM_s \mathbf{r} \times \mathbf{H}_{eff} + bM_s (\mathbf{r} \times \mathbf{H}_{eff}) \times \mathbf{r} \quad (5.11)$$

où

$$a = \frac{\gamma}{(1 + \alpha^2)M_s} \quad b = \frac{\alpha\gamma}{(1 + \alpha^2)M_s} \quad \alpha = \eta\gamma M_s = \frac{b}{a} \quad (5.12)$$

Si on suppose  $\alpha^2 \cong 0$ , l'équation 5.10 se simplifie et on retrouve l'équation de Landau-Lifshitz. Le terme contenant  $a$  est appelé terme gyromagnétique, le terme contenant  $b$  est le terme d'alignement. Le champ magnétique effectif peut être exprimé en fonction de l'énergie libre par unité de volume  $V$  :

$$\mathbf{H}_{eff} = -\frac{1}{M_s} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.13)$$

On remplace  $\mathbf{H}_{eff}$  dans 5.10 et on développe le double produit vectoriel, comme  $\mathbf{r} \cdot \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = 0$ , on trouve :

$$\dot{\mathbf{r}} = -a\mathbf{r} \times \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} - b \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.14)$$

Le terme d'atténuation phénoménologique introduit dans l'équation de précession doit s'accompagner de l'introduction d'un terme de fluctuation pour respecter le théorème de fluctuation/dissipation. Pour cela, on ajoute un champ aléatoire  $\mathbf{h}_{al}$  au champ appliqué au système. On suppose que le champ aléatoire est un bruit blanc, c'est à dire qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée, pas de corrélation temporelle, pas de coupure dans son spectre. Ce champ fluctuant doit donc respecter les conditions suivantes :

$$\langle \mathbf{h}_{al} \rangle_t = \vec{0} \quad (5.15)$$

$$\langle h_{al,i}(t)h_{al,j}(t') \rangle = 2D\delta_{ij}\delta(t - t') \quad (5.16)$$

$D$  est une constante de diffusion et vaut [25] :

$$D = \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \frac{k_B T}{\gamma M_s} \quad (5.17)$$

La première condition sur la moyenne temporelle de  $\mathbf{h}_{al}$  signifie qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée, la deuxième condition signifie que les trois composantes spatiales de ce champ aléatoire ne sont pas couplées, sont sans corrélations temporelles, et que leur spectre est blanc. Il n'y a aucun effet mémoire, et cela reste valide pour les échelles de temps en présence ici : le bain thermique relaxe beaucoup plus vite que l'aimantation ne peut varier. Cette définition des deux premiers moments correspond à un processus Gaussien, et l'équation LLG devient alors une équation différentielle stochastique. La

technique consistant à ajouter un champ aléatoire est connue sous le nom d'équation de Langevin. Ici, à cause de la composition des produits vectoriels, on peut restreindre le champ aléatoire à deux dimensions, pour conserver la norme de l'aimantation. Le vecteur aléatoire à un instant donné est alors dans le plan tangent à la sphère des aimantations. À partir de toutes ces hypothèses, il est possible soit d'intégrer directement l'équation de Langevin, soit d'avoir une approche probabiliste globale, avec la détermination d'une équation de Fokker-Planck [26] [27].

Ajouter un champ fluctuant dans une équation différentielle ordinaire change complètement la nature mathématique de cette dernière. En effet, pour l'équation LLG classique, dès lors qu'on se donne une condition initiale  $\vec{m}(t=0)$ , il existe une et une seule solution, tandis que pour l'équation de Langevin, il n'y a que des réalisations de l'aimantation, toutes différentes parce que la suite des champs aléatoires  $\mathbf{h}_{al}$  n'est jamais la même au cours du temps. Se pose alors une question difficile, qu'est ce qu'une solution d'une équation différentielle stochastique? Cela revient à définir la notion d'intégrale pour une fonction aléatoire, et pour l'équation de Langevin considérée ici, savoir si on va intégrer à la Ito ou bien à la Stratonovitch. Cela change fondamentalement la nature des réalisations que l'on va trouver, en particulier, en choisissant une intégrale à la Ito et en utilisant les schéma d'intégration approprié, la norme de  $\vec{m}(t)$  tend vers zéro, et pas une valeur finie d'équilibre [25]. Numériquement, cela signifie aussi qu'on ne peut pas utiliser les mêmes méthodes d'intégrations pour ces deux classes de problèmes différentes [28] [29].

### 5.1.4 Dérivation d'une équation de Fokker-Planck

Brown a considéré les orientations des aimantations individuelles du système de particules magnétiques comme un ensemble de points représentatifs se déplaçant sur la sphère unité avec une densité  $W(\mathbf{r}, t)$  et un courant de densité  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  [26]. Comme il y a conservation du nombre de ces points représentatifs, on a l'équation de continuité :

$$\dot{W} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{J} \quad (5.18)$$

Pour tenir compte du champ thermique aléatoire qui disperse les concentrations de ces points représentatifs autour des points d'orientations d'aimantation stable, il a postulé l'existence d'un terme de diffusion de la forme  $-k' \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}}$ , où  $k' > 0$  et est constant pour une température donnée. On a alors :

$$\mathbf{J} = W \dot{\mathbf{r}} - k' \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.19)$$

On peut alors achever le calcul en substituant  $\dot{\mathbf{r}}$  par son expression, et en développant les doubles produits vectoriels (on trouvera le détail du calcul dans [30]), on obtient l'équation de Fokker-Planck pour la distribution de l'orientation des aimantations :

$$\dot{W} = a\mathbf{r}\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \times \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}}\right) + b\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left(W\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\right) + k'\frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}^2} \quad (5.20)$$

À l'équilibre thermique, on a  $\dot{W} = 0$ , et  $W$  est la distribution d'équilibre  $W_0 = Ae^{-\beta V}$  où  $\beta = \frac{v}{k_B T}$  est le rapport entre le volume de la particule magnétique et l'énergie thermique. Si on substitue  $W$  par son expression à l'équilibre  $W_0$ , on a alors :

$$-\beta a e^{-\beta V} \mathbf{r}\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \times \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\right) + (b - \beta k')\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left(e^{-\beta V}\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\right) = 0 \quad (5.21)$$

Le terme gyroscopique disparaît, et comme le dernier terme doit être nul, on a  $k' = \frac{b}{\beta}$ , donc (5.20) se réécrit :

$$\dot{W} = a\mathbf{r}\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \times \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}}\right) + b\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left(W\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\right) + b\beta^{-1}\frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}^2} \quad (5.22)$$

Cette équation n'a pas de solution analytique simple dans le cas général, mais elle a été résolue pour certaines symétries : dans le cas d'une anisotropie uniaxiale par exemple [31]. On peut en effet développer sur la base des harmoniques sphériques une projection des opérateurs intervenant dans (5.22), et obtenir des relations de récurrence que l'on combine pour obtenir une relation de récurrence exprimant la solution cherchée. Il y a aussi des approches de développement en fraction continue pour résoudre certains cas présentant des symétries particulières [27]. Si on projette l'opérateur de Fokker-Planck  $\Lambda_{FP}$  sur la base des harmoniques sphériques, on va obtenir si on diagonalise la matrice représentative de  $\Lambda_{FP}$  ses valeurs propres, qui sont les temps caractéristiques de diffusion de la densité de probabilité. Dans la situation où la plus petite des valeurs propres non nulle est très largement inférieure à la suivante, on est ramené à un problème avec une seule constante de temps, et on retrouve alors une loi de retournement d'aimantation de type Arrhénius. On peut se demander quelle est la différence entre l'approche "Langevin" et l'équation de Fokker-Planck qu'on en déduit. En fait, le calcul analytique de solutions asymptotiques est possible avec l'approche à la Fokker-Planck, et permet l'estimation de  $\alpha$  par ajustement. D'autres approches, utilisant les techniques de calcul de champ moyen, ont été utilisées pour reconstruire une astroïde en fonction de la température [32], mais cela a été fait au voisinage de la température de Curie, et donc ne s'applique pas ici.

### 5.1.5 Approximation de la barrière haute

Si on a un puits de potentiel asymétrique dans la densité d'énergie libre  $V(\mathbf{r})$  où  $\mathbf{r} = \mathbf{M}/M_s$  avec deux minima en  $\mathbf{n}_1$  et  $\mathbf{n}_2$  et un point de selle en  $\mathbf{n}_0$  les séparant, et dans le cas où  $\beta(V(\mathbf{n}_0) - V(\mathbf{n}_i)) \gg 1$ , Coffey et al. ont montré que le temps de relaxation le plus long est donné dans le cas d'un amortissement critique défini par  $\alpha\beta(V(\mathbf{n}_0) - V(\mathbf{n}_i)) > 1$  (voir [31]) par :

$$\frac{1}{\tau} \cong \frac{\Omega_0}{2\pi\omega_0} (\omega_1 e^{-\beta(V(\mathbf{n}_0) - V(\mathbf{n}_1))} + \omega_2 e^{-\beta(V(\mathbf{n}_0) - V(\mathbf{n}_2))}) \quad (5.23)$$

où  $\omega_0$  et  $\Omega_0$  sont les fréquences angulaires propres au point de selle et au point de selle atténué :

$$\omega_0 = \frac{\gamma}{M_s} \sqrt{-c_1^{(0)} c_2^{(0)}}$$

$$\Omega_0 = \frac{\gamma}{M_s} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \left( -c_1^{(0)} - c_2^{(0)} + \sqrt{(c_2^{(0)} - c_1^{(0)})^2 - \frac{4c_1^{(0)} c_2^{(0)}}{\alpha^2}} \right)$$

Avec  $\omega_i$  la pulsation :

$$\omega_i = \frac{\gamma}{M_s} \sqrt{c_1^{(i)} c_2^{(i)}}$$

où  $c_1^{(i)}$  et  $c_2^{(i)}$  sont les courbures du potentiel aux points  $\mathbf{n}_i$  qui peuvent être déterminées par la mesure tridimensionnelle de la surface critique du champ de retournement en appliquant le calcul de Thiaville [33, 17].

Si on néglige  $\nu_{2,1}$  devant  $\nu_{1,2}$ , on a  $\dot{n}_1 = -\nu_{1,2} n_1$ , et donc :

$$n_1 = n_1(t=0) e^{-\nu_{1,2} t} \quad (5.24)$$

avec  $\nu_{1,2} = 1/\tau$ , et donc d'après (5.23) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\beta(V(\mathbf{n}_0) - V(\mathbf{n}_1))} \quad (5.25)$$

où  $\frac{1}{\tau_0} = \frac{\Omega_0}{2\pi\omega_0} \omega_1$ .

## 5.2 Reformulation de Kurkijärvi

Toujours sous l'hypothèse précédente (dite de la barrière haute), Kurkijärvi a reformulé les résultats précédents [34] pour faire apparaître des paramètres contrôlables sur une expérience, comme la vitesse de balayage du

champ par exemple. Si la hauteur de la barrière d'énergie  $E$  est suffisamment grande devant  $k_B T$ , la probabilité de retournement suit une loi exponentielle. Si on sait qu'à  $t = 0$  la particule est dans son état métastable, la probabilité pour qu'elle ne se soit pas retournée au temps  $t$  est donnée par :

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} \Rightarrow p(t) = e^{-t/\tau} \quad (5.26)$$

La constante de temps  $\tau$  dépend de la hauteur de la barrière suivant une loi d'Arrhénius :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-E/k_B T} \quad (5.27)$$

$\tau_0$  est un préfacteur qui dépend peu de la hauteur de la barrière. Il peut être calculé en fonction de la dynamique de l'aimantation et des courbures  $c_j^{(i)}$  dans le paysage du potentiel. Souvent, on néglige sa variation en première approximation.

La hauteur  $E$  de la barrière d'énergie dépend du champ appliqué. On peut développer cette dépendance au premier ordre et on trouve :

$$E = E_0 h^\alpha \quad (5.28)$$

où  $h$  est une coordonnée réduite du champ. L'exposant  $\alpha$ , qui correspond au premier terme non nul du développement, vaut toujours 3/2 sauf dans quelques cas pathologiques où il vaut 2.

Dans une expérience où on mesure un champ de retournement, on part d'un état initial à  $t = 0$  où l'aimantation est dans son état métastable et on balaye le champ jusqu'à ce que l'aimantation se renverse. Dans ce cas,  $h$ ,  $E$  et  $\tau$  sont toutes les trois des fonctions décroissantes du temps. La probabilité pour que l'aimantation ne se soit pas renversée au temps  $t$  vaut alors, d'après 5.26,

$$P(t) = \exp \int_0^t -\frac{dt'}{\tau(t')}$$

La densité de probabilité de retournement,  $-\frac{dP}{dt}$  est alors maximale quand :

$$\frac{d\tau}{dt} = -1$$

Si on remplace  $\tau$  par son expression dans (5.27) et qu'on néglige les variations de  $\tau_0$ , l'équation ci-dessus devient :

$$\frac{dE}{dt} = -k_B T \frac{1}{\tau_0} e^{-E/k_B T}$$

En utilisant l'expression de  $E$  donnée par l'équation (5.28), on trouve que le champ de retournement le plus probable est donné par :

$$h^\alpha = \frac{k_B T}{E_0} \ln \left( \frac{k_B T}{E_0 h^{\alpha-1} \alpha v \tau_0} \right)$$

où  $v = -\frac{dh}{dt}$  est la vitesse de balayage du champ. On peut grâce à cette reformulation tenir compte directement de la vitesse de balayage du champ appliqué, ce qui est fondamental pour utiliser les mesures de distributions de champs de retournement.

## 5.3 Les mesures

### 5.3.1 Les différentes méthodes

On distingue trois classes de mesures possibles :

- temps d'attente ;
- balayage en champ ;
- bruit télégraphique.

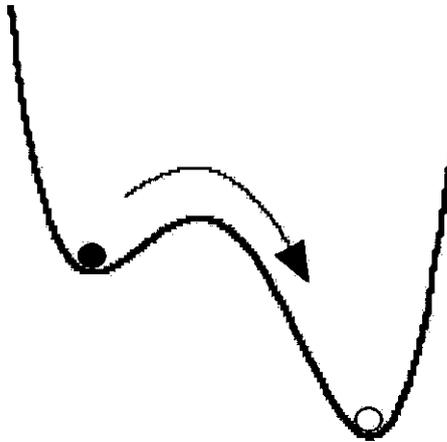


FIG. 5.1 - *Potentiel à température fixe, champ constant.*

Pour les mesures dites de temps d'attente, le principe est le suivant : on applique un champ statique  $\vec{h}_s$ , et on attend un certain laps de temps  $\Delta t$ , en fonction de la température  $T$ , il y a alors une certaine probabilité  $P$  pour que le système ne franchisse pas la barrière d'anisotropie. On obtient, si la probabilité d'aller-retour est négligeable, une loi du type  $P_T(t) = e^{-t/\tau}$ . Pour que le retour du minimum absolu vers le minimum métastable soit

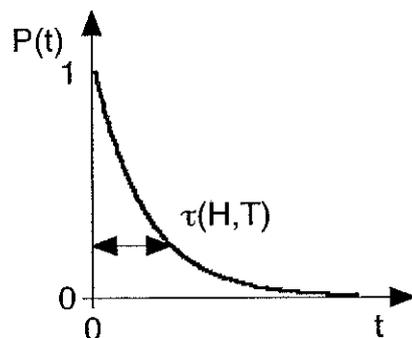


FIG. 5.2 – Loi de probabilité de retournement à température fixe, champ constant

très improbable, il faut que la barrière d'énergie soit très dissymétrique. Le problème de cette technique de mesure est que le temps qu'il faut attendre est rédhibitoire. En effet pour avoir un rapport signal sur bruit acceptable, on ne peut pas trop abaisser la barrière d'anisotropie, et donc le temps d'attente moyen devient exponentiellement plus grand.

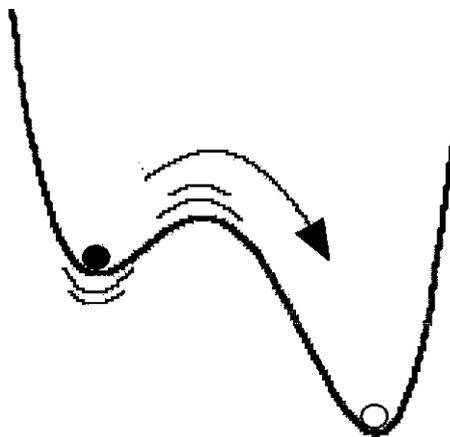


FIG. 5.3 – Potentiel à température fixe, vitesse de balayage de champ constante.

Si au lieu de choisir de travailler à champ fixe comme précédemment, on balaie à vitesse  $d\vec{h}/dt$  constante, toujours avec une température constante  $T$ , on accède à la distribution des champs de retournement, et à sa largeur en particulier. La reformulation de Kurkijärvi est alors très utile pour remon-

ter à la loi de probabilité de retournement de l'aimantation. En présence de

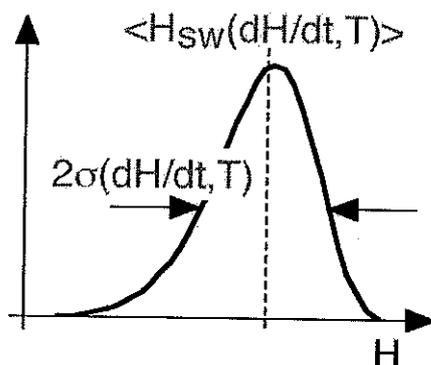


FIG. 5.4 – Distribution des champs de retournement d'aimantation à température fixe, pour une vitesse de balayage de champ constante.

retournement d'aimantation par activation thermique, si on fait varier avec une vitesse de balayage constante le champ appliqué à une nanoparticule, alors autour d'une valeur de champ de retournement le plus probable on va trouver d'autres champs pour lesquels on a aussi retournement, et ce jusqu'à champ nul, mais avec une probabilité infime. La mesure de bruit télégraphique consiste à mesurer lorsqu'on a une barrière d'anisotropie symétrique les variations d'aimantation. Pour une faible barrière symétrique, l'orientation de l'aimantation fait des aller-retour entre les deux positions d'équilibre, cette distribution en temps donne des informations sur  $\tau$ .

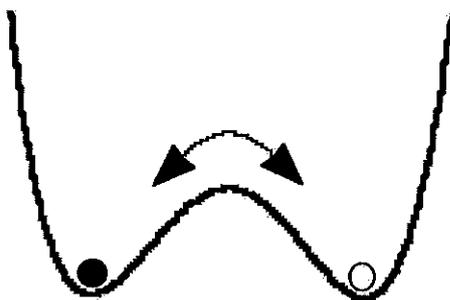


FIG. 5.5 – Potentiel symétrique à température fixe, champ constant.

Le principal inconvénient de cette méthode tient au fait qu'on ne peut choisir n'importe quelle orientation de champ appliqué, sans quoi on rompt la symétrie du potentiel.

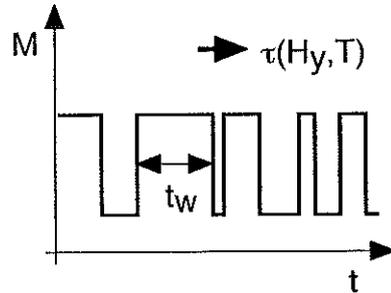


FIG. 5.6 – *Mesure de l'état d'aimantation à température fixe, champ constant.*

### 5.3.2 Le protocole de mesure

On est confronté à un paradoxe pour mesurer une astroïde en fonction de la température : le mode froid ne fonctionne qu'à très basse température, le niobium en couche mince transite vers 7 kelvin dans le meilleur des cas, et on désire mesurer des champs de retournement jusqu'à la température de blocage  $T_B$ , qui se situe au dessus de 10 K pour des particules nanométriques. Pour résoudre ce paradoxe apparent, on va utiliser une méthode indirecte, décrite dans le chronogramme fig. 5.7, qui synthétise ce principe de fonctionnement.

Sur le chronogramme 5.7, on a représenté trois grandeurs en fonction du temps : le module du champ appliqué, l'état d'aimantation, dont l'orientation est notée +1 ou -1, et la température. Tout d'abord, à basse température, on prépare l'état d'aimantation de la nanoparticule, en appliquant un champ de saturation. Ensuite, pendant l'application d'un certain champ statique  $\vec{h}_s$ , on chauffe avec un pulse de température de durée  $\Delta t$  la nanoparticule. Pendant ce laps de temps, l'état de l'aimantation révèle son caractère stochastique : il peut éventuellement changer par activation thermique. Ensuite on refroidit rapidement l'échantillon. C'est une fois que le système est de nouveau froid que l'on vérifie l'état d'aimantation : on teste si pour le champ statique  $\vec{h}_s$  et le pulse de température  $T$  de durée  $\Delta t$  on a eu ou pas retournement d'aimantation. On peut répéter de nombreuses fois la mesure pour construire une statistique de champ de retournement, et ainsi étudier sa distribution. Cette méthode permet aussi d'étudier la loi de probabilité de retournement d'aimantation, en estimant de proche en proche où est le maximum de probabilité de retournement. Si on examine attentivement le protocole de mesure, on constate que nous utilisons une méthode mixte : il y a à la fois un laps de temps pendant lequel on balaye le champ appliqué, et un autre au cour du-

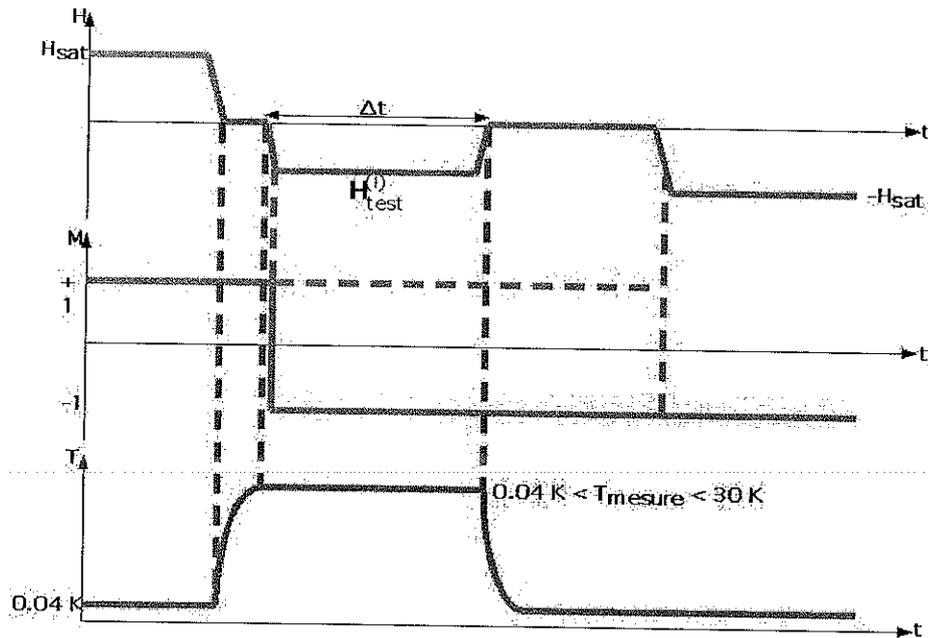


FIG. 5.7 – Chronogramme de mesure de champ de retournement en fonction de la température.

quel on pratique le temps d'attente, c'est ce dernier qui constitue l'essentiel de la probabilité de retournement d'aimantation.

### 5.3.3 Dispositif expérimental et mesure

Dans le chronogramme de mesure en fonction de la température 5.7, on voit qu'il faut prendre garde à avoir un pulse de température très bien défini en temps, il faut pouvoir injecter et retirer la chaleur le plus rapidement possible. Il est donc nécessaire d'avoir le moins possible d'inertie thermique, ce qui signifie que la thermalisation ne doit pas être réalisée par une grosse masse froide. Pour cela nous avons créé un dispositif à deux étages de thermalisation, pour échanger rapidement une certaine quantité de chaleur rapidement entre l'échantillon et une plaque de thermalisation du cryostat, et avoir la meilleure résolution temporelle possible.

Le principe de fonctionnement est le suivant : l'étage 1, constitué de la plaquette du micro-SQUID et d'un chauffage, est en contact thermique avec un thermomètre, l'étage 2, lui même en contact thermique avec une plaque froide du cryostat, qui est à 40 mK. L'étage 2 est un réservoir pour l'étage 1, et la plaque à 40 mK est un réservoir pour l'étage 2. La thermalisation du

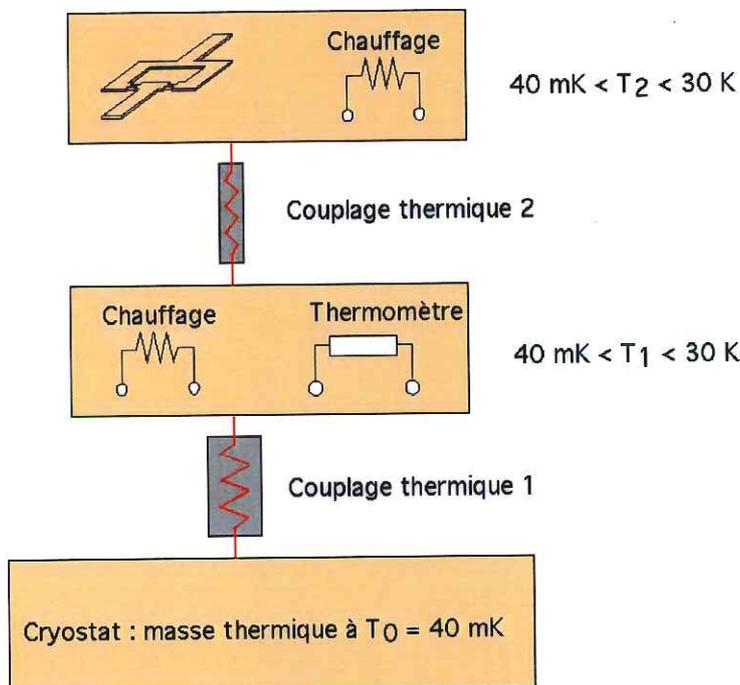


FIG. 5.8 – Schéma du dispositif de thermalisation à deux étages.

premier étage est réalisée par les fils de connexion du micro-SQUID, et c'est le deuxième étage qui joue un rôle d'écran thermique, dans le sens où il impose la température que l'on veut à l'échantillon. Il est essentiel d'étalonner le chauffage pour savoir quelle température est perçue par l'échantillon. Pour cela, avant toutes mesures de champ de retournement en fonction de la température, il faut déterminer quel courant envoyé dans la résistance de chauffage correspond à quelle température de ce cet étage du dispositif. Comme le micro-SQUID et les nanoparticules représentent une masse thermique négligeable, c'est la résistance de chauffage qui est le thermostat. Lorsqu'on veut que l'échantillon soit à la température  $T$ , on est seulement limité par le cryostat lui même, et particulièrement les fuites thermiques entre les deux étages. On peut grâce à ce système travailler jusqu'aux environs de 30 K. Les mesures d'astroïdes en fonction de la température ont été effectuées sur une nanoparticule de cobalt d'environ 3 nanomètres.

À très basse température (40 mK), on obtient une astroïde de Stoner-Wohlfarth, qui en chauffant se réduit de manière assez complexe. Nous attendions intuitivement de trouver des astroïdes qui deviennent de plus en plus petites quand la température augmente, puisque quand on approche la température de blocage le champ de retournement tend vers zéro. En effet la

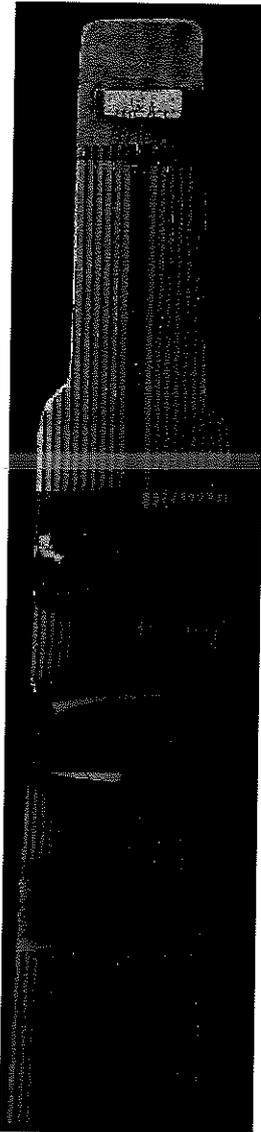


FIG. 5.9 – *Photo du dispositif de thermalisation à deux étages.*

température de blocage  $T_B$  est définie comme la température pour laquelle le temps d'attente  $\Delta t$  devient égal au temps de relaxation  $\tau$  de l'aimantation à champ nul. Par contre, la variation du rayon de courbure des branches de l'astroïde a été une surprise. Il semble en effet systématique que les 4 branches de l'astroïde deviennent de plus en plus plates, comme si le rayon de courbure tendait vers l'infini quand  $T \rightarrow T_B$ . Un autre comportement attendu est le bruit : lorsqu'on approche de la température de blocage, il devient très

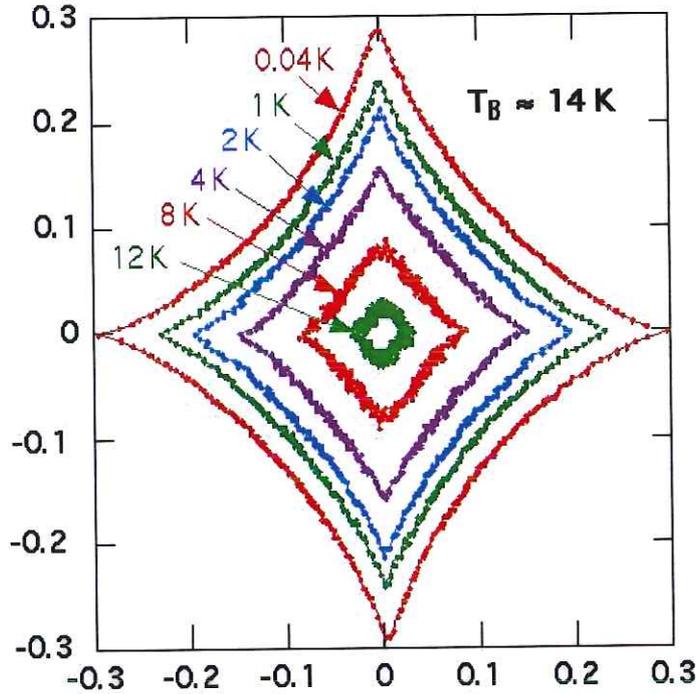


FIG. 5.10 – Série d'astroïdes mesurées en fonction de la température, jusqu'à la température de blocage  $T_B$ .

grand. Cela tient au fait que la barrière d'anisotropie tend vers zéro, et donc la distribution de champ de retournement s'élargit. Il est possible d'utiliser le protocole de mesure de champ de retournement en fonction de la température d'une autre façon : on peut, au lieu de reconstruire une astroïde pour une température donnée, fixer une orientation de champ, et mesurer la loi de probabilité de non retournement d'aimantation. Aux basses températures, le modèle de Néel Brown prédit que pour  $\theta = 0$  on doit trouver une loi en  $T^{1/2}$ , et pour  $\theta = \pi/4$  une loi en  $T^{3/2}$ . Pour les temps longs, c'est ce que nous avons obtenu, comme le montre la mesure 5.11. On peut utiliser la température de blocage  $T_B$  pour remonter au nombre total d'atomes contribuant à l'aimantation de la nanoparticule de cobalt, le modèle de Néel-Brown conduit à :

$$\Delta t = \tau = \tau_0 e^{\frac{K_{at} N_{tot}}{k_B T_B}} \quad (5.29)$$

où  $\tau_0$  est l'inverse de la fréquence d'essai, entre  $10^{-9}$  et  $10^{-11}$  secondes ;  $K_{at}$  est une anisotropie effective par atome. Pour la plus basse température  $T = 0,04$

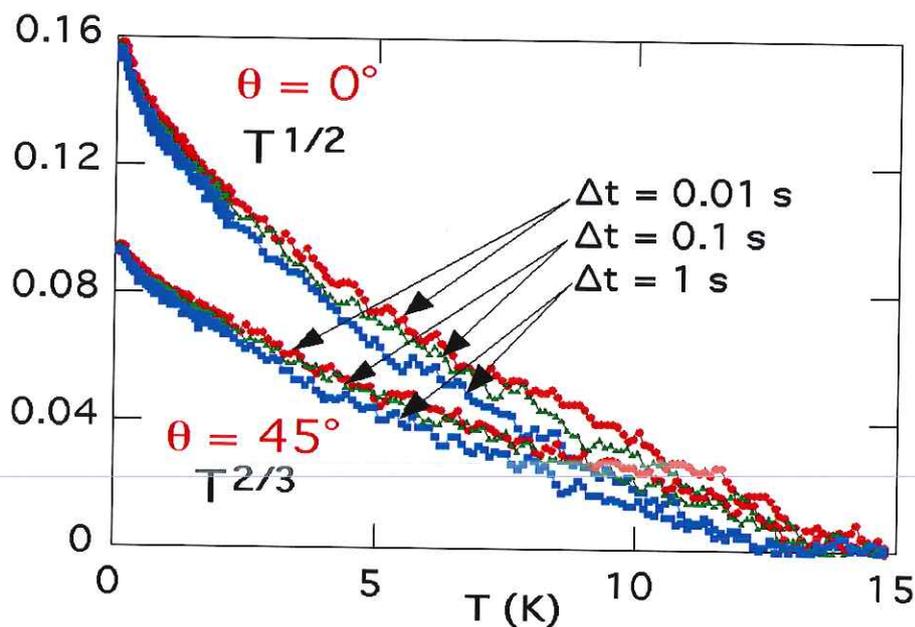


FIG. 5.11 – Loi de probabilité pour le champ de retournement d'aimantation en fonction de la température, pour différentes durées de pulse de température à  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi/4$ .

K, et selon la direction  $\theta = 0$ , on a  $\mu_0 H_{sw} = 2K_{at}/\mu_{at} = 0,3$  T, pour le cobalt  $\mu_{at} = 1,7\mu_b$ ,  $\Delta t = 0,01$ s  $\tau_0 = 10^{-10}$  s, et  $T_B = 14$  K, on trouve  $N_{tot} = 1500$ , ce qui correspond à une nanoparticule de cobalt d'environ trois nanomètres.

## 5.4 Calcul numérique

Nous avons vérifié si on trouvait par une simulation numérique la même dépendance en température de l'astroïde de Stoner-Wolfarth que nous avons mesurée. Dans ce but, on va faire l'approximation suivante : dans une vision effective de l'activation thermique, on considère que celle-ci diminue la barrière d'anisotropie à franchir, par conséquent on définit la température comme une fraction de la hauteur de barrière, et on calcule les moyennes des grandeurs  $\vec{m}$  et  $\vec{h}$  : on ne traite pas ici les fluctuations. On a tracé pour différentes températures des astroïdes, jusqu'à la température de blocage. Le principe du calcul est le suivant : on calcule numériquement la hauteur de barrière d'énergie en fonction du champ  $(H_x, H_y)$ , et ensuite on calcule les équi-hauteurs de barrière, ces courbes sont les astroïdes qu'on cherche, si on considère que la température est analogue à une fraction de hauteur de

barrière. Pour calculer chaque courbe équi-hauteur de barrière d'énergie  $\Delta E$ , on a besoin de connaître tous les extrema de  $E$ . Dans le cas d'une fonction d'anisotropie  $G$  qui pour tout champ  $\vec{h}$  n'exhibe pas plus de deux minima, deux maxima et deux selles, la barrière d'énergie est définie sans ambiguïté par la formule suivante :

$$\Delta E_{\vec{h}} = \min\{\text{selle}E\}_i - \max\{\min E\}_j \quad (5.30)$$

Cette formule se lit de la façon suivante : le minimum de l'ensemble des selles de  $E$  moins le maximum de l'ensemble des minima de  $E$ . L'intérêt de cette formulation tient au fait qu'elle n'impose qu'une restriction sur la topologie de  $E$  (cf chapitre statique du retournement d'aimantation). Le désavantage est qu'il faut déterminer tous les minima et points de selle de  $E$ . Si maintenant il existe strictement plus de deux minima, il se greffe un problème supplémentaire, qui est le chemin parcouru sur la surface d'énergie : il faut trouver un chemin continu  $\Gamma$  d'un minimum métastable défini par l'orientation  $\mathbf{n}_0$  vers une selle sans passer par le voisinage d'un autre extrema. Si on impose au chemin  $\Gamma$  d'avoir pour extrémités le point défini par  $\mathbf{n}_0$  et une selle de  $E$ , alors la barrière à franchir est la suivante :

$$\Delta E_{\vec{h}, \vec{n}_0} = \min\{\text{selle}E / \frac{dE|_{\Gamma}}{ds} > 0\}_j - E(\mathbf{n}_0) \quad (5.31)$$

Pour ne pas se tromper de selle, il suffit de rajouter la condition  $\frac{dE|_{\Gamma}}{ds} > 0$  dans l'ensemble des selles de  $E$ , ainsi on impose que sur le chemin  $\Gamma$ , on ne fait que monter vers une selle. Il suffit alors sur ce sous-ensemble de selles de prendre la plus basse, c'est nécessairement la barrière la plus petite à franchir depuis le minimum pointé par  $\mathbf{n}_0$ . Les deux formules 5.30 et 5.31 sont équivalentes pour la première classe de fonctions d'anisotropie, et nécessitent la détermination de tous les extrema. Pour cela, on cherche les zéros de la norme de  $\frac{\partial E}{\partial \vec{r}}$ . Pour définir le type d'extremum correspondant, on calcule le hessien de  $E$ . Les valeurs propres du hessien de  $E$  nous permettent de discriminer minimum, maximum et selle. La détermination des extrema est numérique, on utilise une méthode de gradient pour converger vers un minimum de  $|\frac{\partial E}{\partial \vec{r}}|$ . Cet algorithme est combiné avec un tirage au sort des conditions initiales de la méthode de gradient, afin de trouver tous les extrema. En effet, il est impossible de connaître la forme des bassins d'attraction vers les différents extrema, donc une méthode à la Monte-Carlo est inévitable. Par contre, comme on connaît le nombre maximum possible d'extrema, on sait quand arrêter la recherche des extrema. En effet, la fonction d'énergie  $E$  est un polynôme dont le degré permet la majoration du nombre d'extrema. Sur cette série d'astroïdes en fonction de la température, la fonction d'anisotropie  $G$  est :

$$G(\vec{m}) = -m_z^2 - 0.1(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) \quad (5.32)$$

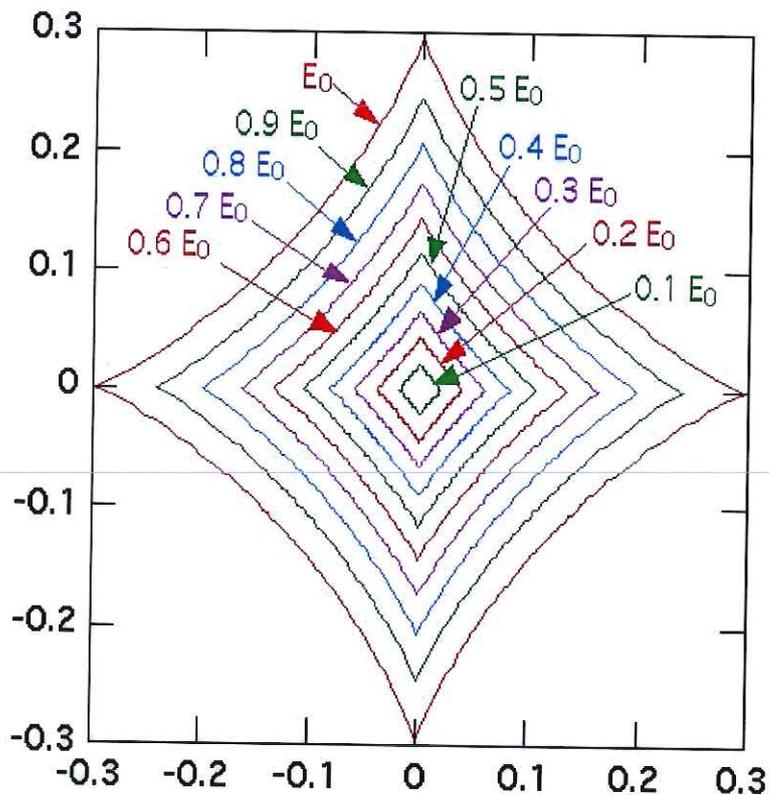


FIG. 5.12 – Série d'astroïdes calculées en fonction d'une fraction de la hauteur de barrière

Les coefficients d'anisotropie permettent de faire un ajustement de l'astroïde à trois dimensions (4.7). On peut se demander si la prise en compte directe des fluctuations thermiques dans l'intégration de l'équation de Langevin pourrait permettre de simuler le comportement du bruit sur les astroïdes en fonction de la température. En fait, les vitesses de balayage de champ appliqué qu'on peut utiliser dans une intégration numérique sont complètement irréalistes par rapport à l'expérience, à cause du temps de calcul. Aussi, on ne peut utiliser que la valeur moyenne du résultat trouvé avec l'intégration directe et appliquer les formules de Kurkijarvi pour retrouver la distribution. On obtient alors le même résultat que le calcul présenté ici, ce qui est naturel pour les largeurs de pulses de température que nous avons pu utiliser lors des mesures.

## 5.5 Conclusion

Quelle que soit la description choisie, c'est à dire modèle de Néel-Brown ou Langevin, la température et la dissipation sont introduites de manière artificielle, par le biais d'un champ aléatoire perturbatif, et d'un terme phénoménologique ( $\alpha$ ). Le problème du spectre du bruit de ce champ aléatoire  $\delta h$  n'est pas résolu aujourd'hui, et aux très basses températures, Brown a prédit qu'une limite de cette approche serait atteinte. En effet la population de phonons diminuant avec  $T$ , il devrait exister un seuil de température pour lequel le bruit aura un spectre exhibant une fréquence de coupure incohérente avec l'hypothèse du spectre blanc de  $\delta h$ . Si on veut décrire plus finement les choses, il faut définir un couplage spin/phonon avec le formalisme de la mécanique quantique. La difficulté est alors de trouver le bon spectre du bain de phonons à faire intervenir, et aussi de définir la vitesse du son selon les axes cristallographiques. Une fois l'écriture du terme de couplage effectuée, le problème est alors de trouver quels mécanismes de dissipation faire intervenir.



## Chapitre 6

# Retournement de l'aimantation par résonance non-linéaire sur une nanoparticule unique

### 6.1 Introduction

Pour aller plus loin dans la compréhension des nanoparticules, nous avons eu l'idée suivante : pourquoi ne pas entraîner la précession de l'aimantation jusqu'au point de favoriser son retournement ? Pour cela, il faudrait appliquer un champ magnétique oscillant à une fréquence proche de la fréquence de précession, pour pouvoir injecter de l'énergie et ainsi remonter dans le puits de potentiel, jusqu'à franchir la barrière. Sur la figure (6.1), nous avons

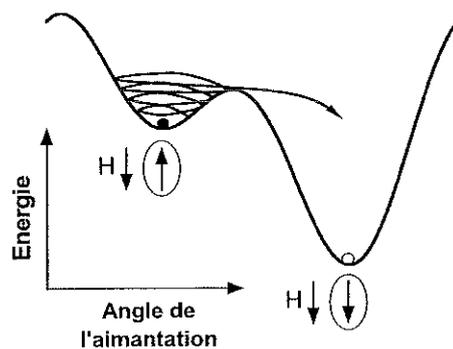


FIG. 6.1 – Représentation de l'aimantation en précession qui s'échappe d'un puits de potentiel.

illustré cette idée, qui, bien qu'elle puisse paraître simple, est difficile à réali-

ser, et à exploiter. Quelles sont les difficultés ? En fait, étant donné les temps caractéristiques impliqués dans la précession de l'aimantation, le champ oscillant à appliquer va se situer dans le régime des microondes, au dessus du gigahertz. Expérimentalement, cela signifie que la notion de courant et de tension doit être revue, car ces grandeurs dépendent alors à la fois du temps et de l'abscisse curviligne le long de la ligne de propagation, aussi le problème ne se traite correctement qu'avec les techniques hyperfréquences puisqu'on n'est plus en régime quasi-permanent. Du point de vue théorique maintenant, les expériences de résonance ferromagnétique sont utilisées depuis longtemps sur des échantillons massifs, ou encore des couches minces, mais pas sur des nanoparticules individuelles, à cause du trop faible signal de celles-ci. De plus, une expérience classique de résonance ferromagnétique constitue une mesure de réponse linéaire puisqu'il s'agit d'une oscillation au fond d'un puits de potentiel, alors qu'ici on est dans un régime très non-linéaire, puisqu'on veut aller jusqu'au retournement d'aimantation.

Si on fait un rapide tour d'horizon des différentes techniques utilisées pour accéder aux régimes de dynamiques du retournement de l'aimantation, la première constatation est qu'il existe beaucoup de méthodes très différentes pour réaliser une résonance ferromagnétique (FMR).

Une technique utilisant une sonde locale micro mécanique est aujourd'hui en plein essor [35], en effet elle bénéficie du savoir-faire issu de la microscopie AFM, qui est largement répandue. L'idée est d'utiliser les résonances mécaniques du levier pour faire une mesure de susceptibilité. Sur ce levier en silicium a été déposé l'échantillon, une couche de Permalloy, qui va être soumise à un rayonnement microonde modulé, émis par une ligne microruban.

La technique utilisée est la suivante : une onde hyperfréquence est émise par un klystron, et le signal est acheminé par un guide d'ondes vers l'échantillon. On travaille à la fréquence fixée par le klystron, et on effectue un balayage en champ, à l'aide d'un électro-aimant conventionnel. C'est la variation de réflexion de l'onde sur l'échantillon qui est utilisée pour déterminer la résonance. L'utilisation d'un klystron comme source de microondes a l'énorme avantage de fournir un signal puissant, mais l'inconvénient de ne pas pouvoir changer la fréquence. Depuis quelques années, un autre type de source microonde s'est répandu, ce sont les synthétiseurs de fréquence. Ces appareils permettent de générer un signal variant typiquement de 1 MHz à 10 GHz, de manière continue. Ils ont le grand avantage de pouvoir être directement intégrés dans un analyseur scalaire, on a alors la possibilité de mesurer le signal réfléchi et transmis, ou encore vectoriel, et on dispose en plus de l'information de leurs phases respectives [36].

Une expérience de retournement d'aimantation résolue en temps à récemment été mise au point [37], avec une résolution spatiale microscopique et une

résolution temporelle d'environ 50 ps. Elle a permis une meilleure compréhension de l'atténuation par l'utilisation de pulse de champ très bien définis temporellement pour contrôler une trajectoire d'aimantation balistique, et ainsi obtenir un temps de retournement optimum. Les effets Faraday et Kerr sont aussi largement utilisés pour imager les domaines magnétiques dans les films minces [38] [39], avec les restrictions suivantes :

- pour faire des mesures avec l'effet Faraday, il faut un échantillon transparent (mesure en transmission) : la rotation du plan de polarisation est proportionnelle à la composante de l'aimantation projetée le long de la direction de propagation du faisceau incident et à la longueur du chemin optique ;
- l'effet Kerr est utilisé en réflexion (effet Kerr polaire, transverse et longitudinal), ce qui nécessite un échantillon de faible rugosité, métallique, et a l'inconvénient de fournir des signaux plus faibles que l'effet Faraday.

L'effet Kerr polaire est analogue à l'effet Faraday, et permet de mesurer la composante de l'aimantation perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'effet Kerr longitudinal est sensible à la composante de l'aimantation dans le plan de la couche mince, et consiste en une rotation du plan de polarisation qui dépend de la composante de l'aimantation dans le plan d'incidence. L'effet Kerr transverse est lui aussi sensible à la composante de l'aimantation dans la surface de l'échantillon, mais se manifeste par une différence d'intensité réfléchie suivant le signe de la composante de l'aimantation perpendiculaire au plan d'incidence.

Avec l'utilisation de techniques stroboscopiques [40], on peut atteindre une résolution temporelle très fine, parce qu'on ne dépend plus de la rapidité du capteur, mais il faut noter ici qu'un problème majeur de la stroboscopie est la préparation de l'état initial. En effet on prend une première image à un temps  $t$ , et on doit ensuite retrouver le même état initial pour imager à un temps  $t + \delta t$ , ce qui est rendu difficile à cause des fluctuations thermiques. Les effets magnéto-optiques sont aussi utilisés dans les expériences de dynamiques ultra-rapides, c'est à dire les régimes femto-seconde.

Les neutrons aussi peuvent être utilisés, car comme ils portent un spin  $1/2$ , ils sont sensibles au champ local créé par les porteurs de moments à l'échelle atomique, mais bien qu'ils permettent une imagerie, ils ne sont pas utilisés pour l'étude de la dynamique du retournement de l'aimantation, à cause de la lenteur du dispositif.

Bien sûr, les rayons X ont aussi été utilisés pour imager les domaines magnétiques. La méthode classique, appelée topographie par rayons X, est basée sur la diffraction de Bragg, on peut observer indirectement un domaine par les effets de distortion dus à la magnétostriction. Les échantillons doivent

être monocristallins, ou avec des tailles de grains suffisamment grandes. On peut mentionner qu'une imagerie directe a été effectuée [41], en utilisant le terme de diffusion magnétique résonnante, mais cela reste anecdotique, surtout si on pense à la technique beaucoup plus générale issue des effets de dichroïsme (XMCD) [42], c'est à dire la variation d'absorption en fonction de l'état de polarisation du faisceau de photons. C'est l'orientation relative entre la polarisation du faisceau incident et l'aimantation qui est importante. Pour le dichroïsme magnétique circulaire, la variation d'absorption quand on passe d'une polarisation circulaire gauche à droite pour une direction donnée de l'aimantation s'obtient tout aussi bien, à polarisation constante, lorsque l'aimantation change de sens [39]. Comme on se place sous le seuil d'absorption de l'élément dont on veut tirer l'information, on a une sélectivité chimique avec les différentes techniques utilisant les rayons X, ce qui est très intéressant pour étudier des multicouches, par exemple [43]. La résolution temporelle est alors de 100 picosecondes, elle est fixée par le mode "bunch" de l'ESRF. Les résolutions spatiales de ces différentes techniques de mesures sont très inférieures à la résolution requise pour déterminer un changement d'état d'aimantation dans une nanoparticule, mais les résolutions temporelles sont pertinentes, en particulier pour l'étude de la dynamique des domaines, et du micromagnétisme en général.

Le micromagnétisme repose sur l'équation Landau-Lifshitz-Gilbert [44] [45], dont un paramètre essentiel est la constante phénoménologique d'amortissement  $\alpha$ . Grâce à une nouvelle technique de mesure utilisant le micro-SQUID, nous avons mis au point une méthode d'étude de ce paramètre. Nous mesurons le champ de retournement de nanoparticules individuelles, sous l'influence d'un pulse de microonde. Avec ce dernier, nous disposons de trois paramètres d'étude : le temps  $\Delta t$  d'application du pulse, la fréquence de cette oscillation et l'amplitude du champ oscillant  $H_o$ . Il reste encore l'orientation de ce pulse qui pourrait constituer un paramètre, mais comme dans l'expérience elle est fixe, on l'étudiera seulement numériquement. Par une méthode de mesure indirecte, il est ainsi possible de mesurer l'influence d'un champ magnétique alternatif sur le champ de retournement dans une large gamme de fréquence (de 0,1 à 40 GHz).

## 6.2 Dispositif expérimental

Pour réaliser les mesures d'astroïdes dynamiques, nous avons modifié en profondeur le dispositif de mesure micro-SQUID. Sur le schéma suivant, on a représenté les éléments principaux du dispositif. Le générateur de pulse est un modèle Agilent HP 8114A. Avec cet appareil, on peut préparer des pulses

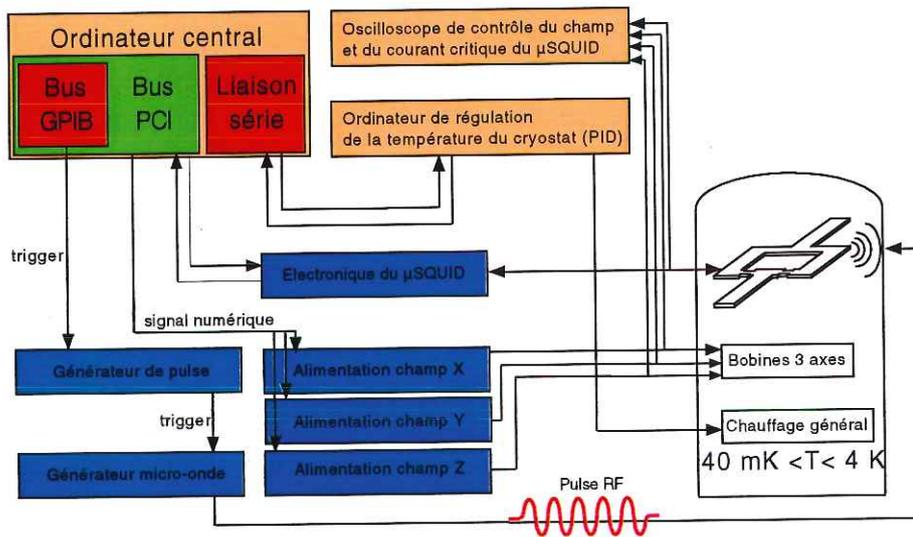


FIG. 6.2 – *Dispositif de mesure général.*

de 10 nanosecondes jusqu'à la milliseconde de largeur, avec des temps de montée et de descente de 7 nanosecondes. Le synthétiseur de fréquence est de marque Anritsu, modèle MG3694A, avec l'option de déclenchement externe par pulse. Ces deux instruments sont équipés d'une interface GPIB, ce qui nous permet de les piloter directement depuis l'ordinateur qui coordonne toutes les opérations. Dans cette expérience, il est essentiel de centraliser la commande des signaux de déclenchement, en effet il faut définir une base de temps commune pour les différents instruments. La même base de temps est utilisée pour :

- le balayage des trois axes de champ ;
- la mesure du courant critique du micro-SQUID ;
- le signal de déclenchement envoyé au générateur de pulse.

C'est grâce à cette synchronisation qu'on peut appliquer les différents protocoles de mesures, comme les astroïdes en fonction de la température par exemple. Le contrôle de la température globale du cryostat, par contre, est effectué de manière asynchrone. En effet son temps de réponse est beaucoup plus lent que les autres paramètres d'une mesure, et pour cette raison on a utilisé une liaison série indépendante du bus GPIB, dédiée au pilotage de la régulation en température du cryostat. L'interface GPIB, qui se présente sous la forme d'une carte d'extension au format PCI, est très souple d'utilisation et permet de configurer le générateur de pulse et le synthétiseur de fréquence. Cette configuration est effectuée une seule fois, avant une mesure, de manière asynchrone. Par contre, le déclenchement d'un pulse est synchronisé avec

la mesure de courant critique du micro-SQUID, sur la base de temps commune. Le temps de réponse du bus GPIB est de l'ordre de la milliseconde, comme la période des interruptions utilisées pour l'électronique de contrôle du microSQUID. Le rôle du générateur de pulse est de fabriquer le signal de déclenchement du synthétiseur de fréquence. C'est avec les fronts montants et descendants que le synthétiseur définit l'intervalle de temps pendant lequel il émet. De cette manière, on obtient un train d'ondes défini par la largeur du pulse, la puissance de sortie du synthétiseur et la fréquence. Le générateur de pulse est donc une base de temps secondaire par rapport à la base de temps de l'ordinateur qui nous permet d'avoir une résolution fine. L'ordinateur se borne à envoyer un signal de déclenchement pour que le générateur émette un pulse unique. Ce pulse, qui est un signal TTL, est alors envoyé sur l'entrée de triggering par pulse du synthétiseur de fréquence. Il est important de caractériser l'enveloppe du train d'onde émis par le synthétiseur, en effet le temps de réponse de la détection du pulse et le temps de réponse de la source de fréquence elle-même vont changer sa forme.

Pour réaliser cette série de mesures d'enveloppe, nous avons utilisé un oscilloscope à échantillonnage de marque Tektronix, le modèle TDS8000, et utilisé une tête de détection limitée à 50 gigahertz, ce qui est largement suffisant. Nous avons utilisé les pulses comme signal de déclenchement à la fois pour le synthétiseur de fréquence et l'échantillonneur, ce qui permet d'obtenir l'enveloppe, mais pas la sinusoïde, puisqu'on n'a pas de synchronisation entre ces deux signaux. On obtient alors le tableau de correspondance 6.4, entre la largeur du pulse de déclenchement et la vraie largeur du train d'ondes. Dans le tableau 6.4, on a indiqué en pourcentage de l'amplitude du plateau les amplitudes maximum de chacun des trains d'ondes. On constate que pour les temps les plus courts, c'est à dire 10 nanosecondes, l'enveloppe a une forme de gaussienne, puis quand le pulse d'entrée s'élargit, cette enveloppe se déforme, pour faire un plateau de plus en plus large. Ce plateau est atteint pour 20 nanosecondes, et l'amplitude ne change plus, alors que pour le régime intermédiaire, elle évolue. On peut compenser cette amplitude variable en changeant la consigne de puissance de sortie du synthétiseur : il suffit de diminuer la puissance de sortie pour un pulse plus large, dans la gamme de 10 à 20 nanosecondes. Tant que la fréquence est de l'ordre de la centaine de mégahertz, il n'y a pas de difficultés à acheminer le signal dans le cryostat vers l'échantillon, et n'importe quel câble coaxial cryogénique conviendra, dès lors que la puissance du signal n'est pas trop importante. Mais dès qu'on approche le gigahertz, on ne peut utiliser les techniques classiques. Cela vient du fait que la longueur d'onde devient comparable à la longueur de la ligne électrique : pour une fréquence  $\nu = 1$  GHz, la longueur d'onde vaut  $\lambda = c/n\nu = 20$  cm, alors que la longueur totale du câblage est typiquement de l'ordre de deux

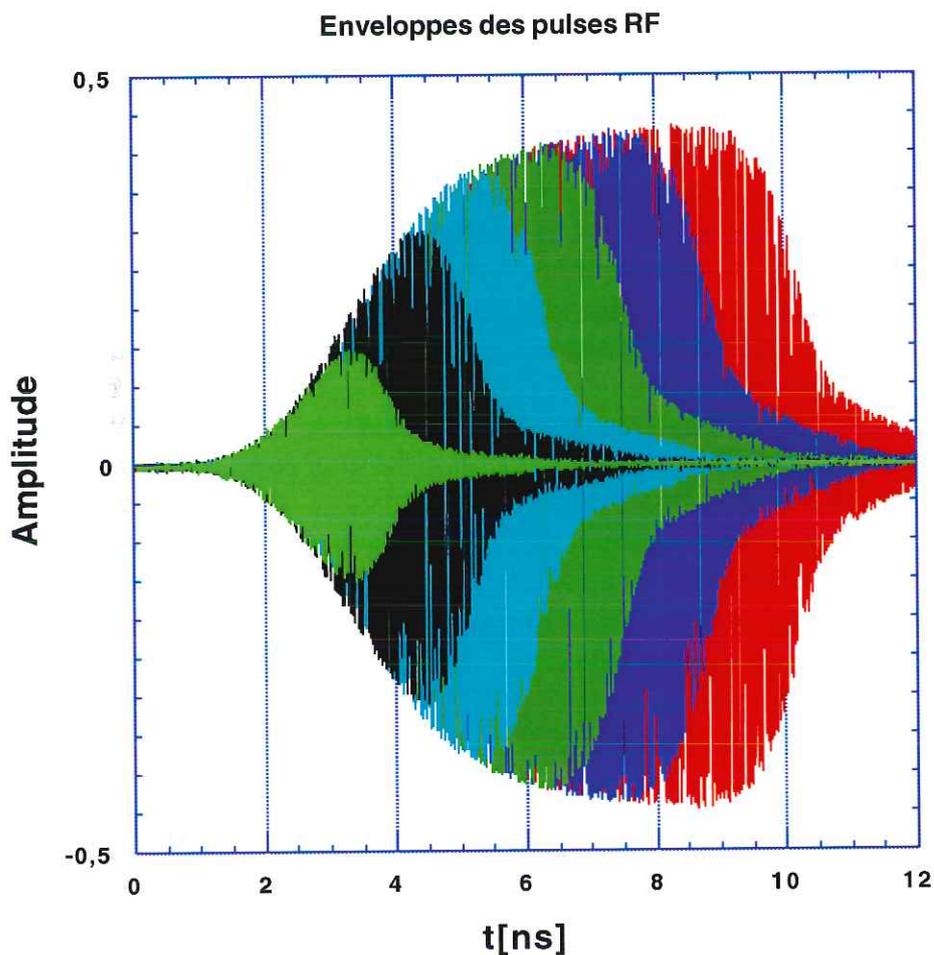


FIG. 6.3 – *Mesure des enveloppes du train d'ondes pour différentes largeurs de pulse d'entrée.*

pulse d'entrée (ns)	10	12	14	16	18	20
largeur du train d'onde (ns)	1.5	2.5	3	4.2	5.3	6.8
amplitude du train d'onde en %	35	70	86	93	98	100

FIG. 6.4 – *Tableau des caractéristiques des enveloppes du train d'ondes pour différentes largeurs de pulse d'entrée. Tous les temps de ces mesures sont exprimés en nanosecondes, et la largeur du train d'ondes est estimée à mi-hauteur. L'amplitude mesurée correspond, après atténuation, à ce que voit l'oscilloscope.*

mètres. On doit alors décrire la ligne de manière linéique, où chaque tronçon élémentaire  $dl$  est assimilable à un quadripôle ponctuel décrit par  $R, L, C, G$ . C'est l'équation des télégraphistes qu'il faut faire intervenir pour comprendre le comportement d'une ligne hyperfréquence. En particulier, l'atténuation  $\alpha$  du signal devient linéique, et donc on voudrait minimiser la longueur de la ligne pour ne pas perdre trop de puissance. C'est contradictoire avec l'obligation de thermaliser le coaxial sur les différents éléments du cryostat, ce qui oblige à employer une certaine longueur minimale. On voit bien le compromis à faire, et un problème supplémentaire apparaît, qui est celui des connecteurs. Chaque connecteur se comporte comme un filtre RC, et a une fréquence de coupure, donc on veut avoir le moins possible de connecteurs pour ne pas atténuer le signal de manière incontrôlée. On doit aussi se poser le problème de l'impédance de la ligne. Il faudrait qu'elle soit adaptée à  $50 \Omega$ , et ce sur toute la gamme de fréquences qu'on veut explorer, c'est à dire transmettre sur un spectre large-bande, de 100 MHz à 10 GHz. Pour résoudre "au mieux" tous ces problèmes simultanément, nous avons adopté la solution suivante :

- le signal est acheminé par un câble cryogénique coaxial, dont la fréquence de coupure est autour de 60 GHz, d'environ deux mètres ;
- les connecteurs sont de type SMA, pour minimiser les capacités parasites ;
- la thermalisation du câble coaxial est progressive le long de sa masse, sur des éléments de thermalisation du cryostat même entre la température ambiante et l'étage à 4K.

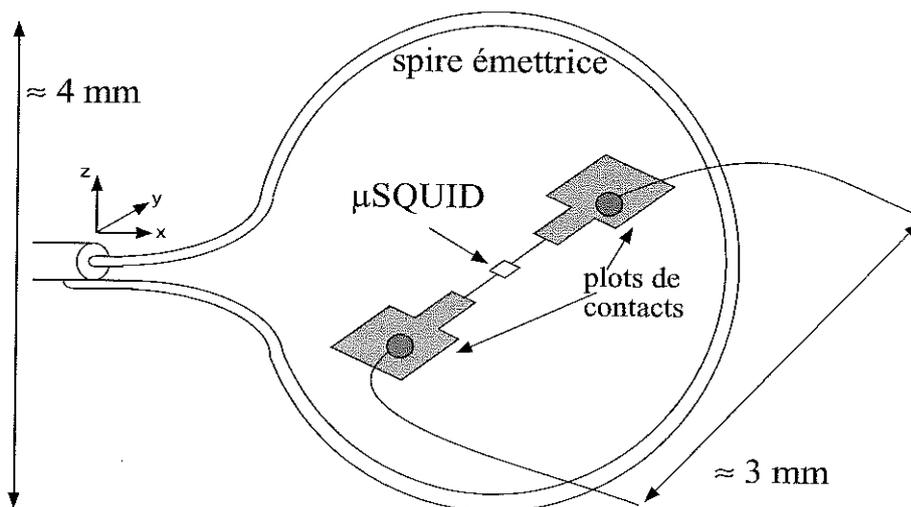


FIG. 6.5 – Représentation schématique de l'antenne et du micro-SQUID.

L'émission du signal est réalisée par une spire, qui est constituée par l'âme du câble coaxial, ainsi on évite d'avoir à rajouter un connecteur, mais on a une impédance désadaptée. Cela nous empêche de connaître l'amplitude du signal émis, car celle-ci va varier en fonction de la fréquence, en particulier il existe des fréquences où la ligne entre en résonance, ce dont on va profiter pour obtenir une amplitude maximum. Le couplage entre la spire émettrice et la nanoparticule se fait par l'intermédiaire des fils de connexion du microSQUID, comme on l'a représenté sur la figure (6.5). Cela constitue une sorte d'amplificateur, en effet la concentration des lignes de courant au voisinage du micropont permet localement d'avoir un champ émis plus intense. Le courant dans le micropont va émettre un champ électromagnétique, et c'est celui-ci qui est perçu par les nanoparticules situées dans son voisinage immédiat. Comme on le constate sur la figure (6.6), le champ perçu par la

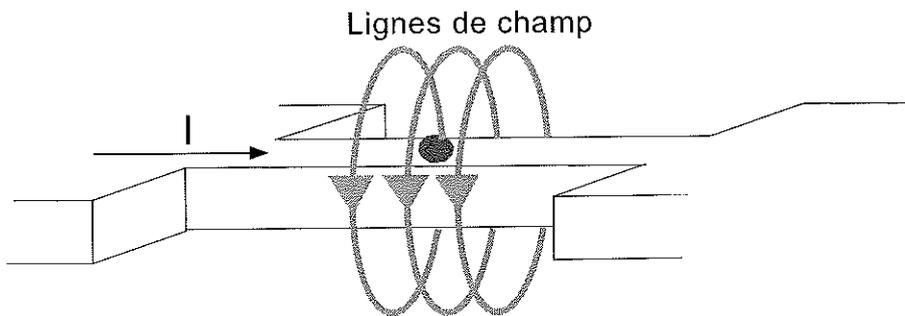


FIG. 6.6 – Représentation schématique d'un micropont d'un micro-SQUID et des lignes de champ émises.

nanoparticule est quasiment homogène dans son volume. En effet les lignes de champ sont ellipsoïdales, et comme le micropont a une section d'environ 50 nanomètres de largeur pour 10 nanomètres d'épaisseur, alors que le diamètre d'une nanoparticule est d'environ 10 nanomètres, on peut négliger la courbure des lignes de champ. La disposition relative entre le micropont et la nanoparticule rend notre système très comparable à une ligne microruban.

Les bobines trois-axes sont directement pilotées par une carte sur le bus PCI, et la base de temps commune sert à contrôler les vitesses de balayage des trois composantes du champ appliqué, indépendamment les unes des autres. Le volume d'espace des champs explorable avec ces bobines ressemble à une ellipsoïde dont le grand axe est de  $\pm 1.4$  T, l'axe intermédiaire de  $\pm 0.7$  T et le petit axe de  $\pm 0.1$  T. La forme de cette région vient à la fois du diagramme de phases du fil supraconducteur employé et de la géométrie des bobines. On atteint des vitesses de balayage de l'ordre de la dizaine de tesla par seconde.

au maximum.

### 6.3 Description du protocole de mesure

On veut pouvoir mesurer avec le micro-SQUID l'influence d'un pulse microonde sur le retournement d'aimantation. Malheureusement, on ne peut pas utiliser le micro-SQUID en même temps que l'on irradie, en effet, l'extrême sensibilité du dispositif fait qu'il est complètement perturbé par l'application du pulse. On a un problème proche de celui rencontré lors des mesures en fonction de la température, et la solution est ici aussi une méthode indirecte où on prépare l'état d'aimantation, on soumet l'échantillon à un pulse de microonde et on vérifie une fois le train d'ondes achevé si l'aimantation a changé d'orientation ou non. Le protocole de mesure est le suivant :

- (1) application d'un champ statique  $H_s$  dans une direction donnée, inférieur à  $H_{sw}$  ;
- (2) application d'un pulse de microondes (2 à 200 ns) d'une fréquence choisie ;
- (3) vérification de l'état d'aimantation ;
- (4) répétition de la procédure avec un autre champ statique  $H_s$ .

Avec cette méthode de mesure, on trouve le champ statique minimal à appliquer dans une direction de l'espace des champs pour avoir retournement d'aimantation sous l'influence du champ alternatif voulu. Si par exemple on choisit une fréquence fixe pour  $H_o$  et que l'on fait varier l'orientation du champ statique  $H_s$ , on obtient une astroïde dynamique, qui délimite dans l'espace des champs la région pour laquelle on a retournement d'aimantation de celle où il ne se produit rien. Comme le microSQUID permet l'étude d'objets individuels, et qu'une nanoparticule de moins de dix nanomètres de diamètre suit un mode de retournement uniforme, on peut utiliser l'équation du micromagnétisme (LLG) pour comparer théorie et expérience. En effet il est possible de calculer une astroïde dynamique en intégrant l'équation LLG. Les hypothèses sont que le moment total de la nanoparticule est constant, et que seule l'orientation évoluera sous l'action du champ effectif.

C'est la dépendance de l'astroïde dynamique vis à vis de  $\alpha$  qui permet sa détermination par comparaison à la mesure. De plus on peut aussi accéder au temps de retournement de l'aimantation en réduisant le temps  $\Delta t$  d'application du champ oscillant  $H_o$ . Il faut ici remarquer que l'expérience que nous avons réalisé est très différente d'une mesure de résonance ferromagnétique classique. En effet, au lieu de faire de faibles perturbations au voisinage d'un minimum local de l'énergie libre, et donc de sonder la réponse linéaire du système, on applique un champ suffisant pour fortement diminuer la barrière

d'anisotropie, et donc sonder les comportements non-linéaires de l'aimantation. L'analyse de l'astroïde dynamique nous permet de distinguer au moins deux régimes d'activation :

- comportement quasi-statique ;
- résonance non-linéaire.

Le premier correspond au cas où l'amplitude  $H_s + H_o$  est supérieure ou égale au champ de retournement classique  $H_{SW}$  de Stoner-Wohlfarth, tandis que dans le second régime on a  $H_s + H_o < H_{SW}$ , et on parle de résonance non-linéaire car on a bien un entraînement de la précession du moment pour des fréquences particulières de  $H_o(t)$ .

## 6.4 Mesures d'astroïde dynamique à différentes fréquences et puissances

Nous avons utilisé la particule du siècle pour réaliser des mesures d'astroïdes dynamiques, car on connaît son emplacement par rapport au micro-pont, et son anisotropie effective a été déterminée grâce à la mesure du champ de retournement dans tout l'espace.

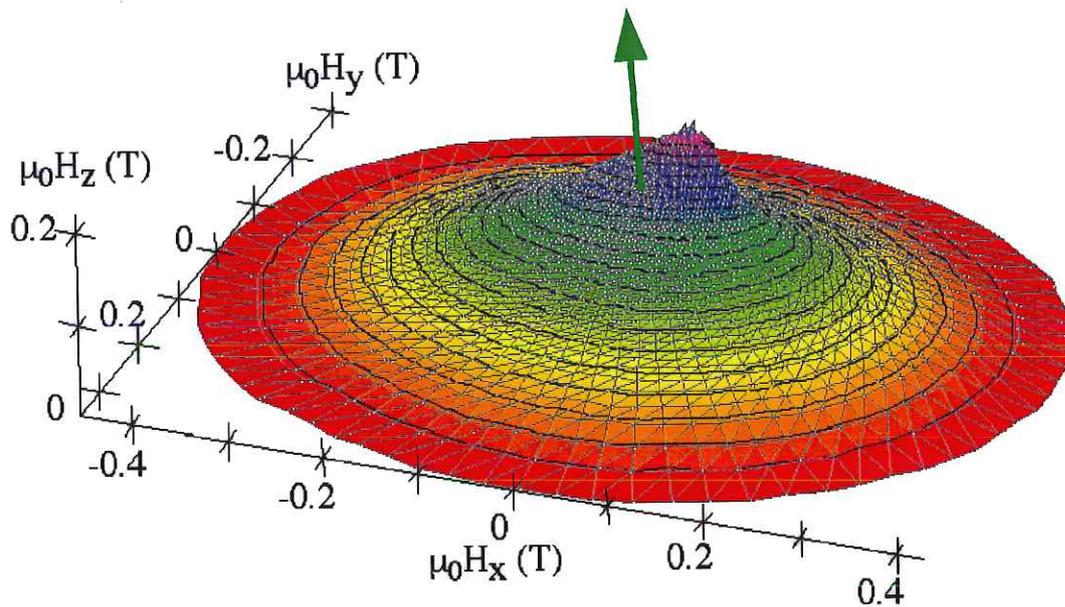


FIG. 6.7 – Astroïde de la particule du siècle, la flèche verte indique l'orientation du pulse de microondes.

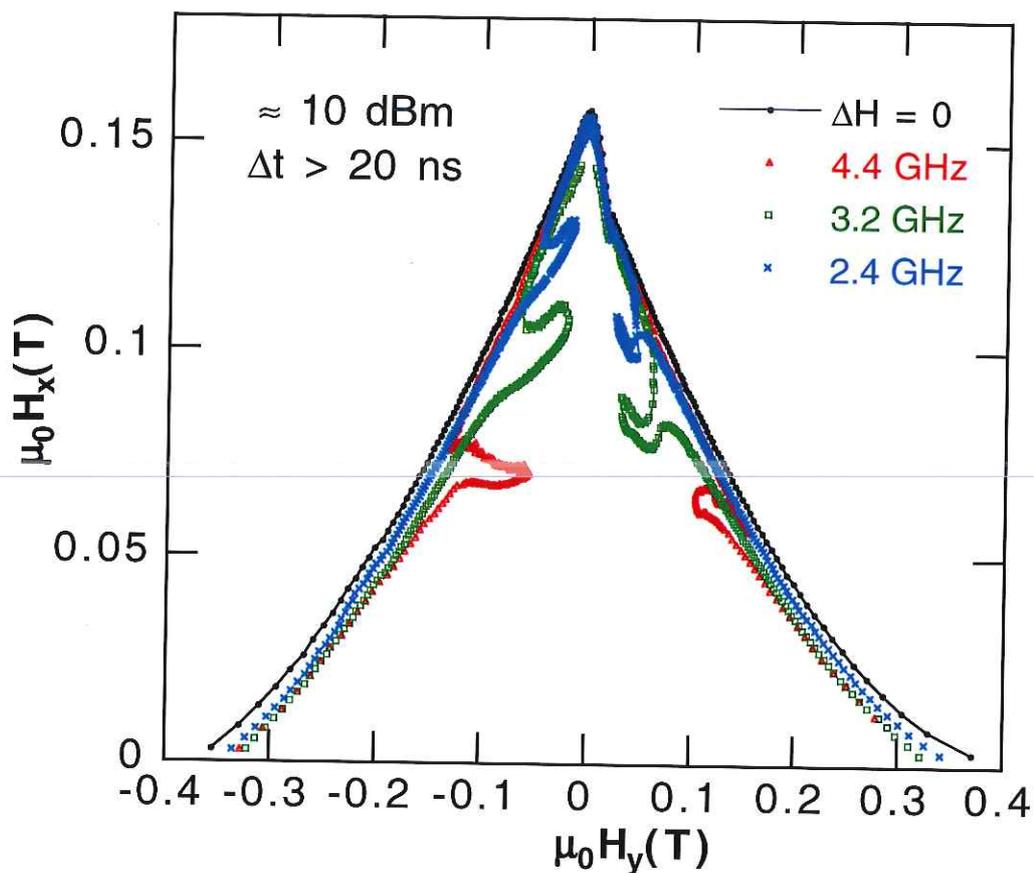


FIG. 6.8 – *Mesure d'astroïdes dynamiques pour plusieurs fréquences sur une même nanoparticule.*

Pour  $\Delta H = 0$ , on mesure une astroïde de Stoner-Wohlfarth dont l'anisotropie est proche d'une anisotropie uniaxiale. Quand on applique un pulse de microondes, on va pour certaines régions de l'espace des champs à l'intérieur de l'astroïde favoriser le retournement d'aimantation. C'est ce qu'on appelle la région de précession forcée. Le protocole de mesure décrit ci-dessus permet de trouver la frontière de cette région, c'est le sens des points de mesure d'une astroïde dynamique. Quand on fait varier la fréquence du pulse, on constate que la région de précession forcée se déplace, et change d'aire. La mesure de l'astroïde dynamique montre bien qu'il existe une fréquence  $f_0$  pour laquelle la région de précession forcée a une aire maximale, cela montre qu'on a affaire à un phénomène de résonance. Sur cette mesure, on voit aussi que l'effet des pulses n'est pas symétrique par rapport à l'axe de facile aimantation, ce qui vient du fait que  $\vec{h}_o$  n'est pas transverse mais fait un angle de 30 degrés par

rapport à cet axe. Dans les simulations, on retrouve ce comportement vis à vis de l'orientation du pulse. On peut utiliser la formule de la fréquence de résonance classique donnée dans [46] :

$$\frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M \sin \theta} \sqrt{\frac{\delta^2 E}{\delta \theta^2} \frac{\delta^2 E}{\delta \phi^2} - \left( \frac{\delta^2 E}{\delta \theta \delta \phi} \right)^2} \quad (6.1)$$

On constate que lorsque la fréquence de la microonde augmente, la région de précession forcée se décale vers l'axe de facile aimantation.

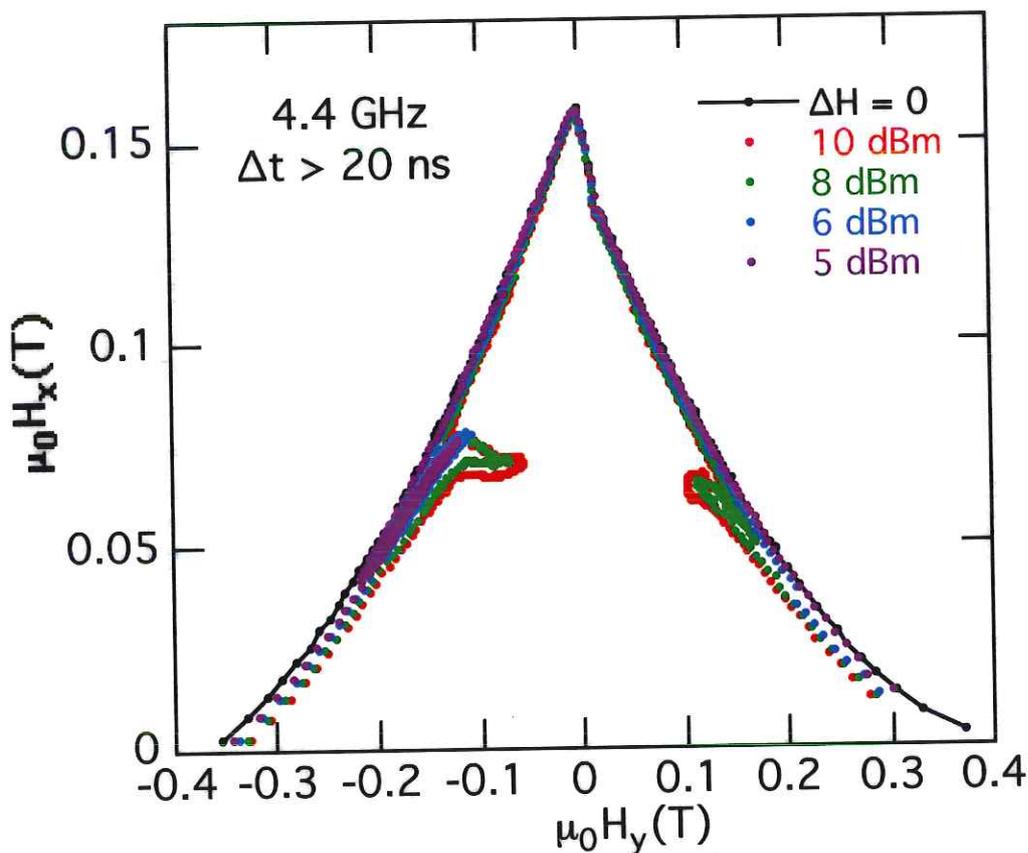


FIG. 6.9 – Mesure d'astroides dynamiques pour plusieurs puissances sur la particule du siècle.

L'effet de l'augmentation de la puissance de la source de microonde est notablement différent d'une variation de sa fréquence. Pour une même fréquence, et pour des puissances de la microonde différentes, la région de précession forcée voit sa surface augmenter, mais sans se décaler vers une direction

particulière. Cela montre le caractère résonnant du phénomène d'entraînement de la précession : il existe une fréquence pour laquelle on a un maximum de la surface de la région de précession forcée.

## 6.5 le problème mathématique

Dans ce paragraphe, nous rappelons tout d'abord d'où vient l'équation du micromagnétisme, puis nous présentons la méthode utilisée pour calculer chaque point d'une astroïde dynamique, et enfin un algorithme permettant de trouver dans un plan de l'espace des champs toute la région de précession forcée, sans calculer linéairement pour un maillage donné tous les points, ce qui permet de réduire le temps de calcul de manière importante.

## 6.6 Origine de la précession de l'aimantation

D'après la mécanique quantique, l'évolution temporelle de la valeur moyenne de  $S$ , le spin, doit suivre l'équation de Schrödinger, et donc :

$$\frac{d}{dt} \langle S \rangle (t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [S, \mathcal{H}(t)] \rangle \quad (6.2)$$

Pour un électron libre sous l'action d'un champ magnétique,  $\mathcal{H}(t) = -\frac{g\mu_B}{\hbar} S \cdot B$  et  $B = \mu_0 H$  dans le vide. Si on développe le produit  $S \cdot B$ , on trouve que le commutateur s'écrit :

$$\begin{aligned} [S, \mathcal{H}(t)] &= -\frac{g\mu_B}{\hbar} (B_y(t)[S_x, S_y] + B_z(t)[S_x, S_z]) \\ &\quad -\frac{g\mu_B}{\hbar} (B_x(t)[S_y, S_x] + B_z(t)[S_y, S_z]) \\ &\quad -\frac{g\mu_B}{\hbar} (B_x(t)[S_z, S_x] + B_y(t)[S_z, S_y]) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Comme  $[A, B] = -[B, A]$  et  $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$ ,  $[S_y, S_z] = i\hbar S_x$  et  $[S_z, S_x] = i\hbar S_y$ , on obtient :

$$\begin{aligned} [S, \mathcal{H}(t)] &= -\frac{g\mu_B}{\hbar} i\hbar (B_y(t)S_z - B_z(t)S_y) \\ &\quad -\frac{g\mu_B}{\hbar} i\hbar (-B_x(t)S_z + B_z(t)S_x) \\ &\quad -\frac{g\mu_B}{\hbar} i\hbar (B_x(t)S_y - B_y(t)S_x) \end{aligned} \quad (6.4)$$

On reconnaît un produit vectoriel, et donc :

$$\frac{d}{dt} \langle S \rangle (t) = \frac{g\mu_B}{\hbar} \langle S \rangle (t) \times B(t) \quad (6.5)$$

On a  $\vec{M} = \gamma \langle S \rangle$ , où  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} < 0$  est le rapport gyromagnétique, et donc :

$$\frac{d}{dt} \vec{M}(t) = \gamma\mu_0 \vec{M}(t) \times \vec{H}(t) \quad (6.6)$$

Cette équation décrit une précession non-amortie de  $\vec{M}$  autour de  $\vec{H}(t)$ , et est en complète contradiction avec l'expérience. En effet une mesure d'aimantation montre qu'au delà d'un certain champ de saturation, l'aimantation est alignée selon l'orientation de ce champ, ce qui est impossible dans 6.6. Pour que l'aimantation ne précesse pas indéfiniment, il faut introduire un terme dissipatif, et pour cela on définit un champ effectif  $\vec{H}_{eff}$  :

$$\vec{H}_{eff} = H + \alpha \frac{1}{\mu_0 \gamma M_s} \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (6.7)$$

En substituant et développant dans 6.6 on obtient l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), qui est :

$$\frac{d}{dt} \vec{M}(t) = \gamma\mu_0 \vec{M}(t) \times \vec{H}(t) + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}(t) \times \frac{d}{dt} \vec{M}(t) \quad (6.8)$$

La forme implicite de cette équation n'est pas très pratique, et on lui préfère la forme explicite, qui est mathématiquement équivalente :

$$\frac{d}{dt} \vec{M}(t) = \frac{\mu_0 \gamma}{1 + \alpha^2} (\vec{M}(t) \times \vec{H}(t) + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}(t) \times (\vec{M}(t) \times \vec{H}(t))) \quad (6.9)$$

On peut factoriser et on obtient :

$$\frac{d}{dt} \vec{M}(t) = \frac{\mu_0 \gamma}{1 + \alpha^2} \vec{M}(t) \times (\vec{H}(t) + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}(t) \times \vec{H}(t)) \quad (6.10)$$

On trouve dans la littérature  $\gamma_0 = -\mu_0 \gamma$ , et en utilisant les grandeurs réduites  $\vec{m}$  et  $\vec{h}$  données en annexe, on a avec le temps réduit  $\tau = \gamma t / M_s$  :

$$\frac{d}{d\tau} \vec{m} = \frac{-1}{1 + \alpha^2} \vec{m} \times (\vec{h} + \alpha \vec{m} \times \vec{h}) \quad (6.11)$$

Cette équation est non-linéaire, et on ne peut exprimer sa solution sous forme analytique que dans le cas d'un champ appliqué constant au cours du temps [47]. Pour un champ appliqué qui dépend du temps, il faut intégrer numériquement. On peut signaler toutefois qu'il existe des méthodes

d'analyse des oscillations non-linéaires, du type Krylov Bogoliubov Mitropolsky [48], qui permettent d'obtenir une solution approximée d'une équation différentielle non-linéaire, mais la transposition de ces techniques de calcul à l'équation (6.11) est difficile pour une orientation quelconque du champ statique appliqué.

### 6.6.1 L'algorithme

On cherche dans l'espace des champs statiques si pour un pulse donné on a induit un retournement d'aimantation. Il faut donc intégrer LLG pour chacune des positions d'équilibre de l'aimantation correspondants à ces champs. On procède de la façon suivante :

- on atteint le champ statique  $H_o$  en intégrant LLG avec  $\alpha = 1$ , pour que l'amortissement soit fort et fasse plonger l'aimantation plus vite dans le minimum métastable ;
- pendant un laps de temps ajustable, on fait varier logarithmiquement  $\alpha$  pour faire relaxer l'aimantation et obtenir la valeur de  $\alpha$  voulue, sans discontinuité ;
- on applique le pulse, et on interrompt le calcul lorsque la composante de l'aimantation le long de l'axe facile change de signe.

La préparation de l'état initial de l'aimantation  $\vec{m}(t_0)$  doit être très soignée, en effet si  $\vec{m}$  n'est pas précisément dans la direction du minimum métastable voulu, alors nécessairement on est à une énergie supérieure puisque on est dans le voisinage d'un minimum. Et cela signifie qu'on n'est pas dans un état d'équilibre, ce qui a pour conséquence de favoriser le retournement d'aimantation, et donc de fausser le résultat du calcul. On doit aussi choisir un pas d'intégration  $\Delta t$  suffisamment petit pour que la solution calculée soit correcte, mais pas non plus trop petit, sans quoi le temps de calcul devient très grand. Ici une borne supérieure de ce temps  $\Delta t$  est donnée par la fréquence de l'oscillation du champ exciteur, en effet pour ne pas avoir d'effet de sous-échantillonnage, il faut que pour une période de l'oscillation on ait plusieurs pas d'intégration. Pour définir une borne inférieure à  $\Delta t$ , comme il n'existe pas de solution analytique exacte au problème posé, on utilise le protocole suivant : dès que pour un pas de temps donné, la solution trouvée ne diffère pas, à un certain  $\epsilon$  près, de la solution trouvée pour un pas de temps deux fois plus petit, on considère que la solution est correcte. Cette méthode pragmatique permet de tirer le meilleur parti possible de l'algorithme d'intégration utilisé ici, donné en annexe.

Pour préparer l'état d'aimantation, la méthode indiquée ci-dessus a l'avantage de ne pas dépendre d'un résultat analytique qui n'existe que pour une anisotropie uniaxiale : c'est une méthode générale.

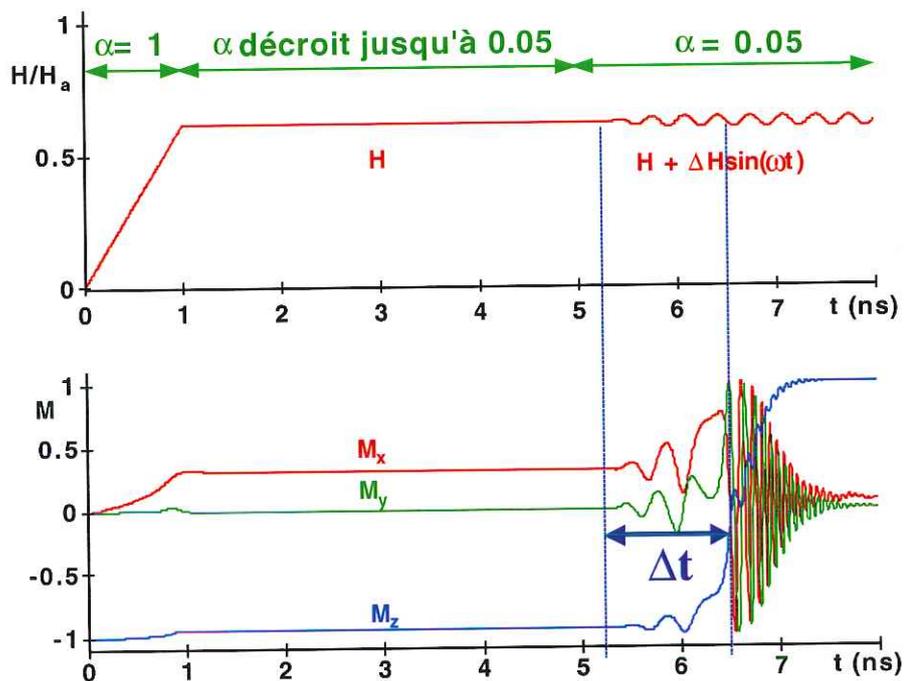


FIG. 6.10 – Calcul d'un point de l'astroïde dynamique avec la préparation de l'état d'aimantation.

Cette méthode permet d'obtenir à une résolution arbitraire la région de l'espace des champs correspondant aux retournements induits par le pulse appliqué. La dernière étape de la procédure donne une information supplémentaire : le temps de retournement  $\Delta t$  indiqué sur la figure (6.6.1). La comparaison avec la mesure peut se faire directement en utilisant la frontière de la région calculée, qui doit correspondre à la frontière mesurée pour une même fonction d'anisotropie effective et le même pulse.

## 6.6.2 Optimisation

Si on applique la méthode donnée ci dessus à tous les points de champ pour un maillage donné  $\Delta H_x \times \Delta H_y$  uniforme, on va calculer énormément de points sans intérêt :

- tous les points de champ au dessus de  $\vec{h}_{sw}$  : avec ou sans pulse il y a de toute façon retournement d'aimantation ;
- les points de champ au voisinage de  $\vec{h} = \vec{0}$  : la barrière d'anisotropie est beaucoup trop haute pour être franchie, donc pas d'effet d'entraînement de précession possible.

Pour éviter ces calculs inutiles, nous avons utilisé une technique récursive dont le principe est de "deviner" si dans le voisinage d'un point de champ il y a un effet. Voici comment on procède : On calcule linéairement à une résolution  $(\Delta H_x \times \Delta H_y)_0$  donnée l'astroïde dynamique. On obtient une matrice de points  $M$  contenant les temps de retournement, s'il a eu lieu, pour le champ statique  $\vec{h}$  correspondant et le pulse voulu. Si le champ statique seul a suffi pour retourner l'aimantation, on pose  $M_{(i,j)} = -1$ , si à la fin du pulse il n'y a pas eu retournement,  $M_{(i,j)} = 0$ , et sinon  $M_{(i,j)}$  prend la valeur du temps de retournement. Il faut maintenant décider d'un critère qui nous dira si on doit pour une résolution double  $(\Delta H_x \times \Delta H_y)_1 = (\Delta H_x/2 \times \Delta H_y/2)_0$  recalculer ou pas pour chaque champ statique correspondant le temps de retournement. Le test est le suivant : si pour une case donnée  $M_{(i,j)}$  un de ses voisins au premier ordre  $M_{(i-1,j)}$ ,  $M_{(i+1,j)}$ ,  $M_{(i,j-1)}$ ,  $M_{(i,j+1)}$  a une valeur différente, alors il faut à la résolution double recalculer les quatre subdivisions issues du raffinement. De cette façon, tout le voisinage de l'astroïde de Stoner-Wolfarth sera forcément recalculé, quelle que soit la résolution initiale. À chaque itération, la région de précession forcée va être raffinée, tandis que les régions plus lointaines seront abandonnées. On peut prouver par récursivité qu'à chaque itération la région de précession forcée, si elle est connexe, est toujours contenue dans la zone recalculée, ce qui est la garantie que le résultat est complet. On peut remarquer que si la région de précession forcée est constituée de plusieurs composantes connexes, dont certaines seraient des petites îles éloignées de la courbe de champ de retournement statique, cet algorithme peut ne pas les trouver. Il est donc nécessaire de partir d'un premier maillage suffisamment fin, si de telles îles existent, pour les trouver. Une façon d'améliorer l'algorithme est d'augmenter la portée du test de recalcul, par exemple d'estimer les voisins de  $M_{(i,j)}$  à l'ordre 2, c'est à dire prendre  $M_{(i-1,j)}$ ,  $M_{(i+1,j)}$ ,  $M_{(i,j-1)}$ ,  $M_{(i,j+1)}$ ,  $M_{(i-1,j-1)}$ ,  $M_{(i+1,j-1)}$ ,  $M_{(i-1,j+1)}$ ,  $M_{(i+1,j+1)}$ . Quoiqu'il en soit, que l'on utilise le calcul direct complet à une haute résolution dont le temps de calcul sera en  $N^2$  pour un maillage contenant  $N^2$  cellules, ou la méthode proposée ci-dessus, dont le temps de calcul sera en  $N^2 \rho \log N$  pour une fraction  $\rho$  de l'astroïde où il y a activation pour une même résolution, on ne peut pas résoudre des îles plus petites que la cellule la plus fine des maillages en champ.

### 6.6.3 La forme du signal excitateur

Un paramètre de simulation non mentionné précédemment est l'enveloppe de la fonction oscillante décrivant le champ  $H_o$ . La forme de cette enveloppe a une influence sur le retournement d'aimantation, particulièrement pour les temps courts devant la période de précession [49]. Le but de ces calculs

étant la comparaison avec des mesures, nous avons besoin d'introduire des paramètres supplémentaires pour modéliser les signaux que nous pouvons fabriquer avec le matériel dont nous disposons. Ainsi, un pulse est défini par un temps de montée, une durée, et un temps de descente. La fonction la plus simple disposant de ces paramètres serait affine par morceaux et continue, mais pour appliquer le schéma d'intégration nous avons besoin d'une fonction partout dérivable, et expérimentalement nous avons mesuré des enveloppes plus douces, ce qui nous conduit à utiliser la fonction de raccord suivante définie sur  $[0..1]$  :

$$f(t) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(\tan(\frac{\pi}{2}(1 + 2t)))) \quad (6.12)$$

Cette fonction a l'avantage d'être à support borné et d'être  $C^\infty$ , ce qui garantit la convergence vers une solution lors de l'intégration numérique. De plus les dérivées de  $f$  sont nulles en 0 et 1, à tous les ordres. Ainsi, on est sûr de ne pas introduire d'instabilité numérique susceptible de modifier artificiellement le résultat global. De plus on ne peut pas utiliser une fonction fenêtre discontinue, car à chaque discontinuité on perdrait la sélectivité en fréquence que nous voulons appliquer. Cela vient du fait que le spectre dans l'espace de Fourier d'une marche contient toutes les fréquences, tandis que pour 6.12, il y a nécessairement une meilleure localisation de son spectre.

## 6.7 Simulation des astroïdes dynamiques

Dans notre étude, nous nous sommes limités à une fonction d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale, mais la méthode utilisée s'applique à une anisotropie quelconque, car la mise à l'équilibre initiale de l'aimantation  $\vec{m}(t = 0)$  est effectuée numériquement, et pas analytiquement.

Pour comprendre la géométrie de la région de précession forcée, on peut calculer la trajectoire  $\vec{m}(t)$  et la projeter sur une surface d'énergie correspondant à  $\vec{h}_s$ . Il y a plusieurs scénarios possibles :

- le pulse de champ  $\vec{h}_o$  est à la bonne fréquence et a une amplitude suffisante pour faire sortir l'aimantation du minimum métastable ;
- le pulse de champ  $\vec{h}_o$  ne parvient pas à faire sortir l'aimantation du minimum métastable ;
- les autres comportements.

Intuitivement, il semblait raisonnable qu'on ait seulement les deux premières possibilités. On verra par la suite qu'il existe des trajectoires complexes où par exemple l'aimantation quitte le minimum métastable pour y revenir ensuite, et repartir vers le minimum absolu. Sur la surface fig. (6.11), qui correspond à

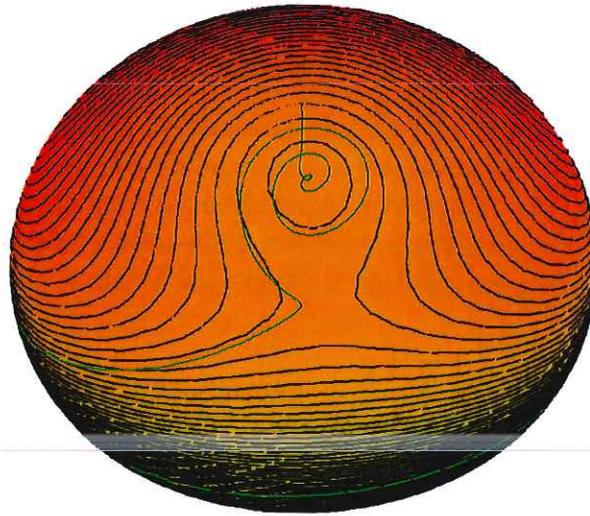


FIG. 6.11 – *Trajectoire de l'aimantation projetée sur la surface d'énergie correspondante avec la préparation de l'état d'aimantation : on s'échappe du minimum métastable pour rejoindre l'autre minimum.*

la partie indépendante du temps de l'énergie totale, on a projeté radialement la trajectoire de l'aimantation au cours du temps. On voit ici qu'il suffit de très peu de tours pour quitter le minimum métastable et franchir la selle. Sur la surface fig. (6.12), on voit que la trajectoire d'aimantation converge vers un équilibre dynamique, sans qu'il y ait retournement d'aimantation. C'est pour cette raison qu'il semble qu'il y ait une orbite stable dans l'environnement du minimum métastable. Sur la surface (6.7), on voit que la trajectoire d'aimantation est beaucoup plus complexe : il y a retournement d'aimantation, mais il se produit un grand nombre de tours avant d'être dans la situation adéquate pour quitter le minimum métastable, et l'aimantation va faire une excursion autour du minimum absolu, puis revenir vers le minimum métastable et repartir définitivement vers le minimum absolu. Ce type de trajectoires est observé numériquement dès que la fréquence du pulse excitateur n'est plus à une valeur proche de la résonance, ce qui était le cas de la figure (6.11).

Si on reporte en code de couleurs les temps de retournement obtenus numériquement, on construit la série d'astroïdes dynamiques suivante, où on a fait varier la fréquence du pulse, en gardant tous les autres paramètres constants. Pour les plus basses fréquences, l'astroïde obtenue correspond à l'astroïde Stoner-Wohlfarth, avec une région de précession forcée très fine.

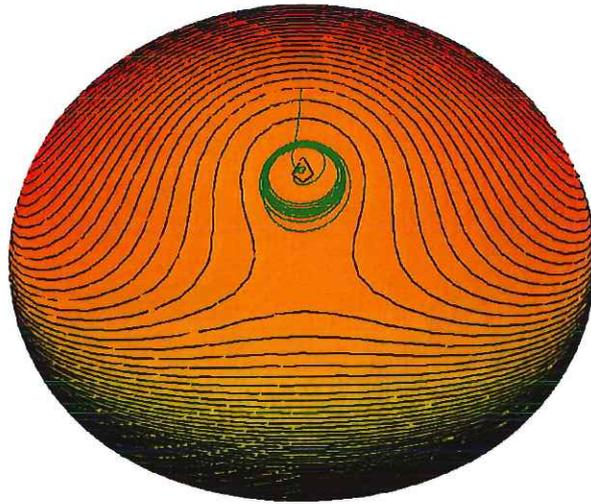


FIG. 6.12 – Trajectoire de l'aimantation projetée sur la surface d'énergie correspondante avec la préparation de l'état d'aimantation, ici il n'y a pas retournement d'aimantation.

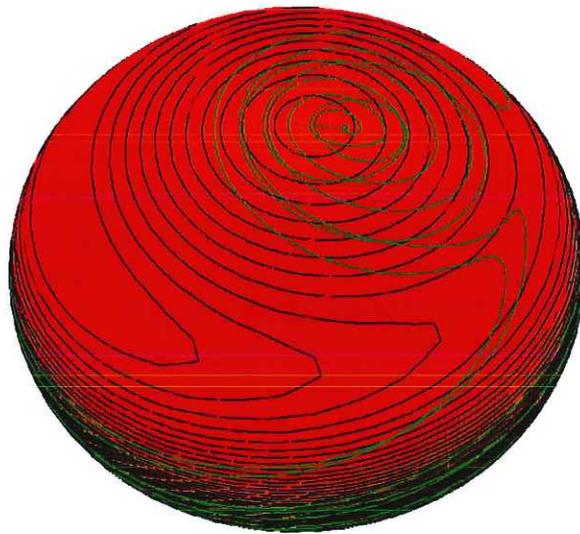


FIG. 6.13 – Trajectoire de l'aimantation projetée sur la surface d'énergie correspondante avec la préparation de l'état d'aimantation, ici il y a retournement d'aimantation, mais beaucoup plus lent, et complexe.

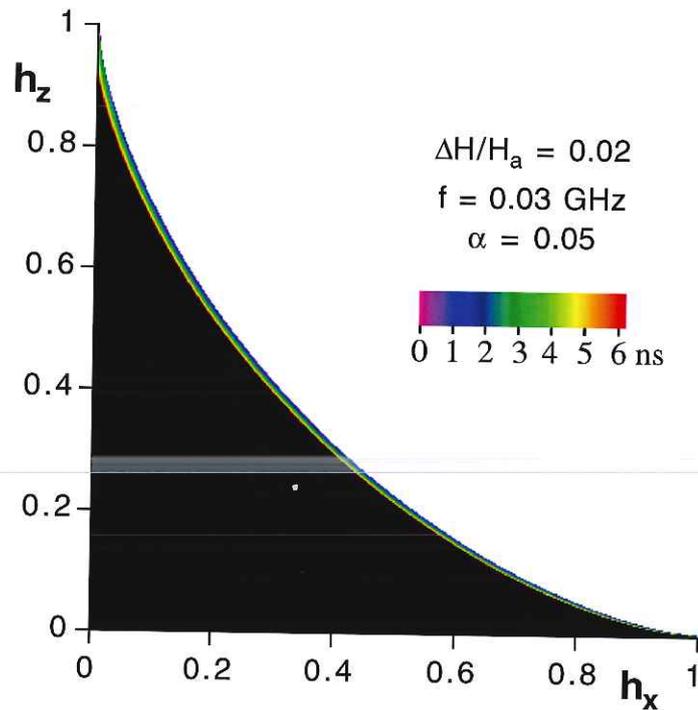


FIG. 6.14 – *Astroïde dynamique pour une fréquence du champ excitateur très éloignée de la résonance.*

Cette région s'explique tout simplement par le fait que la barrière d'énergie à franchir entre le minimum métastable et le point de selle, est abaissée périodiquement, et que le macrospin, qui voit cette barrière effective, peut la franchir. C'est ici un comportement quasi-statique, et c'est pour cette raison que les temps de retournement les plus longs sont géométriquement les plus éloignés de l'astroïde Stoner-Wohlfarth classique. Il faut signaler ici que la frontière extérieure de la région de précession forcée, qui doit être exactement donnée analytiquement par la solution de Stoner-Wohlfarth, est retrouvée numériquement par l'algorithme optimisé. On vérifie ainsi au passage que le calcul numérique est correct pour le comportement quasi-statique.

Au fur et à mesure qu'on augmente la fréquence, la région de précession forcée se déplace et se déforme.

Pour des fréquences de l'ordre du gigahertz, on voit apparaître une grande région pour laquelle le pulse de micro-onde force le retournement d'aimantation, puis l'aire de cette région diminue, pour disparaître presque complètement, il y a donc une fréquence de résonance. La nature géométrique de la frontière de la région de précession forcée semble complexe, mais on n'a

pas mis en évidence de comportement chaotique dans les courbes  $\vec{m}(t)$  pour différents pulses. Ce comportement chaotique pourrait être mis en évidence en étudiant l'équilibre dynamique quand on applique un pulse de largeur infinie, en examinant si on converge vers une orbite stable ou pas. On peut numériquement faire varier  $\alpha$  et construire les astroïdes dynamiques correspondantes, on constate alors que la région de précession forcée change de forme, et que son aire varie peu entre  $\alpha = 0,001$  et  $\alpha = 0,1$ , pour complètement disparaître vers 0,3. Comme on ne peut pas facilement exploiter cette aire, pour par exemple tenter de déterminer  $\alpha$ , il faut aller plus loin dans l'exploitation de l'astroïde dynamique, et utiliser les temps de retournement obtenus pour les différents champs statiques appliqués. L'idée est la suivante : on va construire un histogramme des temps de retournement de tous les points de la région de précession forcée. La forme de cet histogramme donne des informations supplémentaires, corrélables au pulse de champ oscillant, figure (6.7). La première constatation est la structure en pics de tous les histogrammes, quels que soient les paramètres du pulse. Celle-ci provient de la précession de l'aimantation, et peut se comprendre de la manière suivante : à chaque tour de l'aimantation autour du minimum local, il existe un temps  $t_0$  pour lequel on est proche du point de selle. Ce sont ces temps pour lesquels on trouve les pics de l'histogramme. Les minima de l'histogramme sont les temps pour lesquels on a fait un demi-tour de plus. L'enveloppe globale de l'histogramme dépend de  $\alpha$ , et de manière complexe. En effet elle semble suivre une loi de la forme log-normale, dont le maximum se déplace non-linéairement en fonction de  $\alpha$ . Il y a aussi une valeur critique de  $\alpha$  pour laquelle il devient impossible, quelle que soit la fréquence, d'avoir une région de précession forcée. On la trouve au voisinage de  $\alpha = 0,3$ , ce qui correspond à un régime de forte atténuation (6.7). Il existe toujours des temps de retournement correspondant à un grand nombre de tours. Il faut examiner attentivement les trajectoires d'aimantation  $\vec{m}(t)$  pour donner une interprétation de cette distribution. Les premiers pics de l'histogramme correspondent à un entraînement de la précession en un nombre minimal de tours, on a en quelque sorte un optimum entre la vitesse à laquelle on injecte de l'énergie et la dissipation due à  $\alpha$ . Les pics correspondant à des temps plus longs correspondent à deux sortes de situations différentes :

- on a injecté trop d'énergie, et la dissipation n'est pas assez rapide pour empêcher un retour vers le minimum métastable, puis seulement le passage définitif vers le minimum absolu ;
- on injecte trop doucement l'énergie par rapport à la dissipation, ce qui oblige à faire un beaucoup plus grand nombre de tours avant de franchir la barrière d'anisotropie.

Un résultat de cette analyse est donc le suivant : c'est le rapport entre l'éner-

gie injectée et l'énergie dissipée qui, lorsqu'on est au voisinage de la fréquence de résonance, explique les différents temps de retournement. Quand on s'éloigne de la fréquence de résonance, le transfert d'énergie devient plus difficile, et la fraction de temps longs dans l'histogramme augmente. En effet à chaque tour de la précession, dès que la fréquence est désadaptée, la vitesse d'injection de l'énergie diminue. L'enveloppe de l'histogramme présente une décroissance qui varie vite en fonction de  $\alpha$ , ce qui va dans le sens de l'argument précédent, en effet il semble que la décroissance exprime directement ce rapport d'énergie.

## 6.8 Conclusion

Au cours de cette étude, il est apparu que le retournement d'aimantation d'une nanoparticule ferromagnétique suivait finement les prédictions du micromagnétisme, et que les résonances que nous avons mis en évidence pourraient être mises à profit pour réaliser des dispositifs ultra-rapides de stockage d'information. Il semble en effet possible de minimiser le temps de retournement d'aimantation d'un nanoélément grâce à l'application d'un champ oscillant à la bonne fréquence. On peut remarquer que la valeur de  $\alpha$  admissible en comparant les simulations et les mesures d'astroïdes dynamiques donne une valeur inférieure à ce que donnent les estimations provenant des astroïdes thermiques. Il est tout à fait possible que les mécanismes dissipatifs dans les deux cas ne soient pas les mêmes, ce qui expliquerait ce désaccord apparent. On peut quand même dire que  $0.01 < \alpha < 0.1$ , ce qui est compatible avec une hypothèse appelée IHD pour *Intermediate High Damping*, couramment utilisée dans les approches du comportement thermique des nanoparticules.

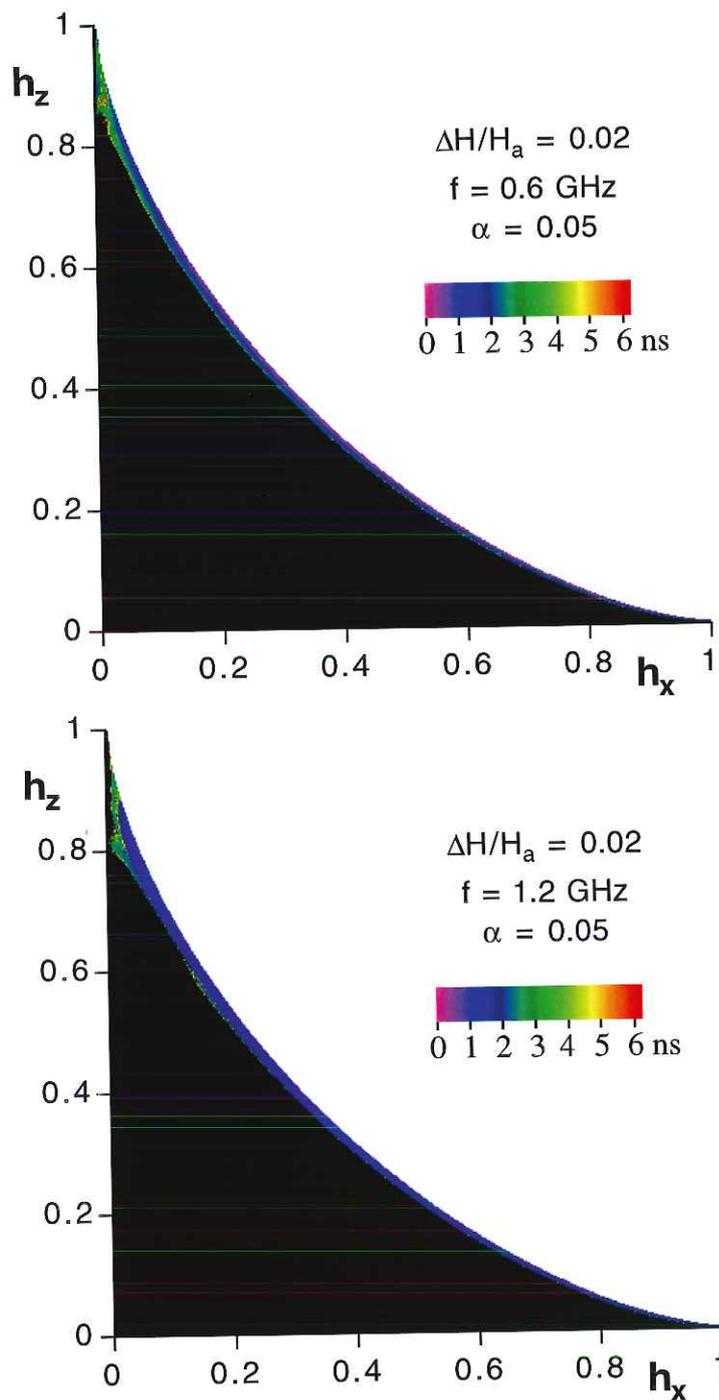


FIG. 6.15 – Astroïde dynamique pour deux fréquences du champ exciteur un peu moins éloignée de la résonance : on voit apparaître une région de précession forcée qui ne correspond plus à un comportement quasi-statique.

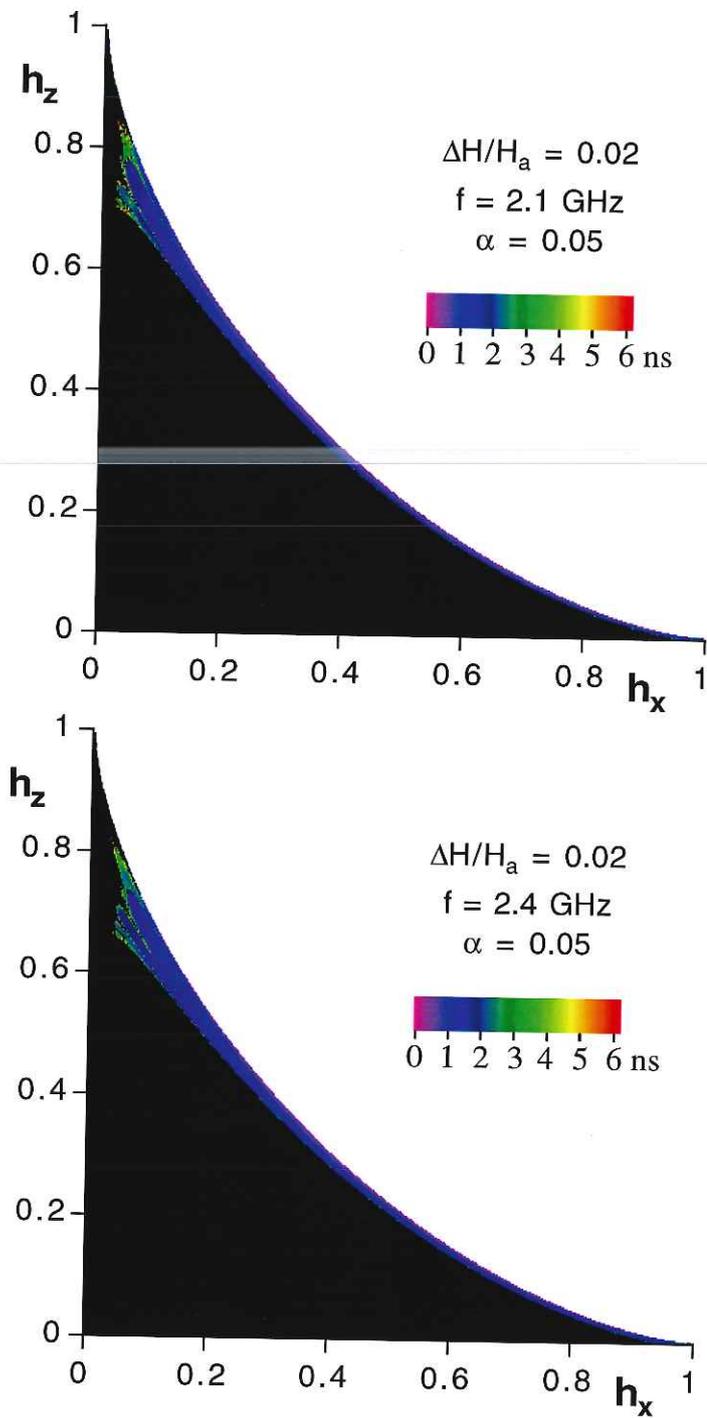


FIG. 6.16 – Astroïde dynamique pour deux fréquences du champ exciteur au voisinage de la résonance : on voit se déplacer la région de précession forcée

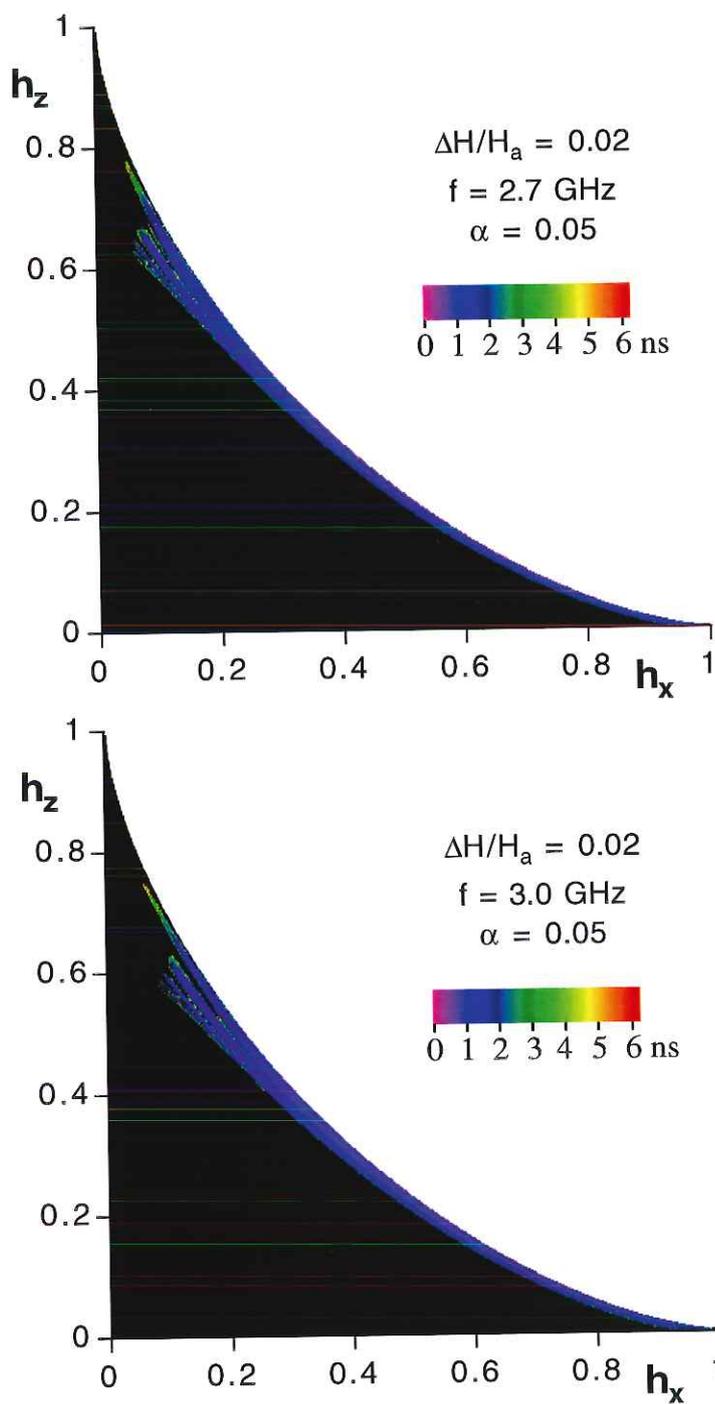


FIG. 6.17 – *Astroïde dynamique pour deux fréquences du champ exciteur proche de la résonance : la région de précession forcée est très grande*

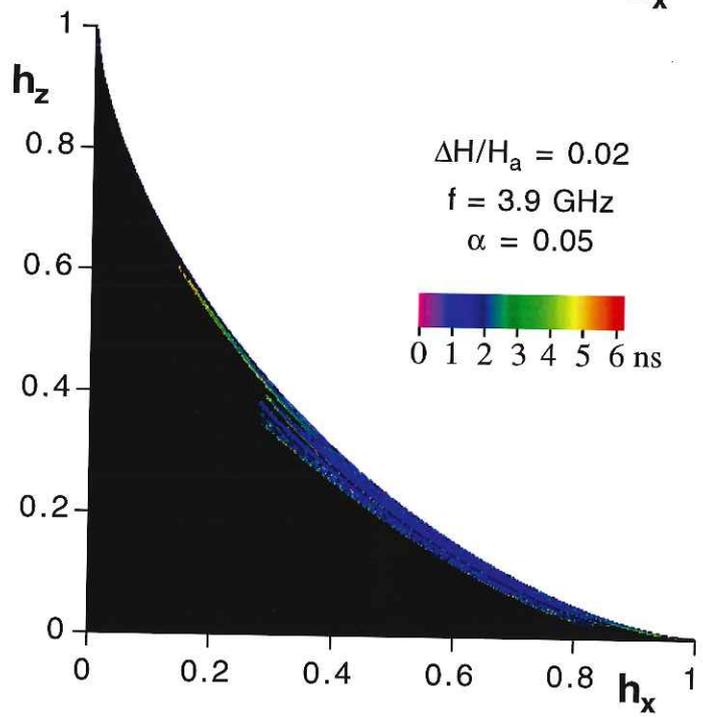
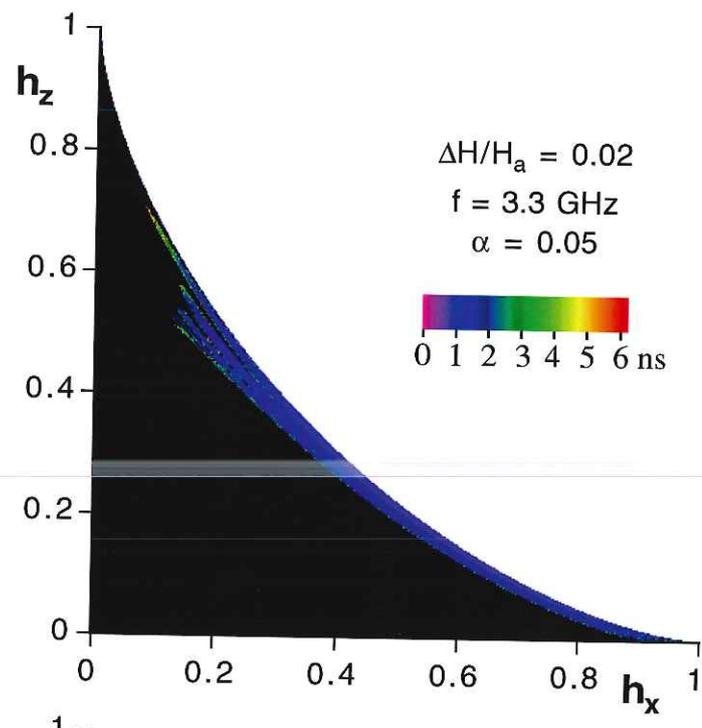


FIG. 6.18 – Astroïde dynamique pour deux fréquences du champ exciteur proche de la résonance : la région de précession forcée est très grande, et tend à se résorber quand on s'éloigne de la résonance

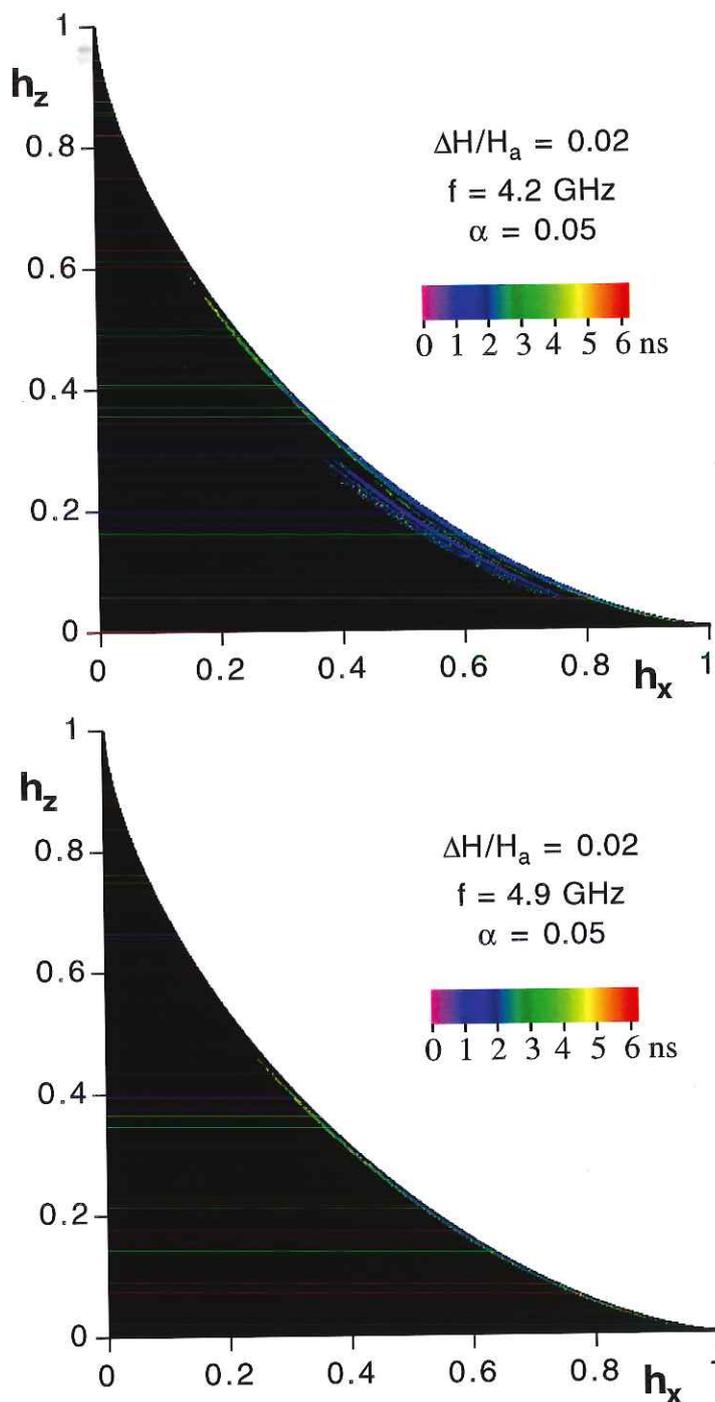


FIG. 6.19 – *Astroïde dynamique pour deux fréquences du champ exciteur plus loin de la résonance par valeur supérieure : la région de précession forcée est réduite, puis très fine*

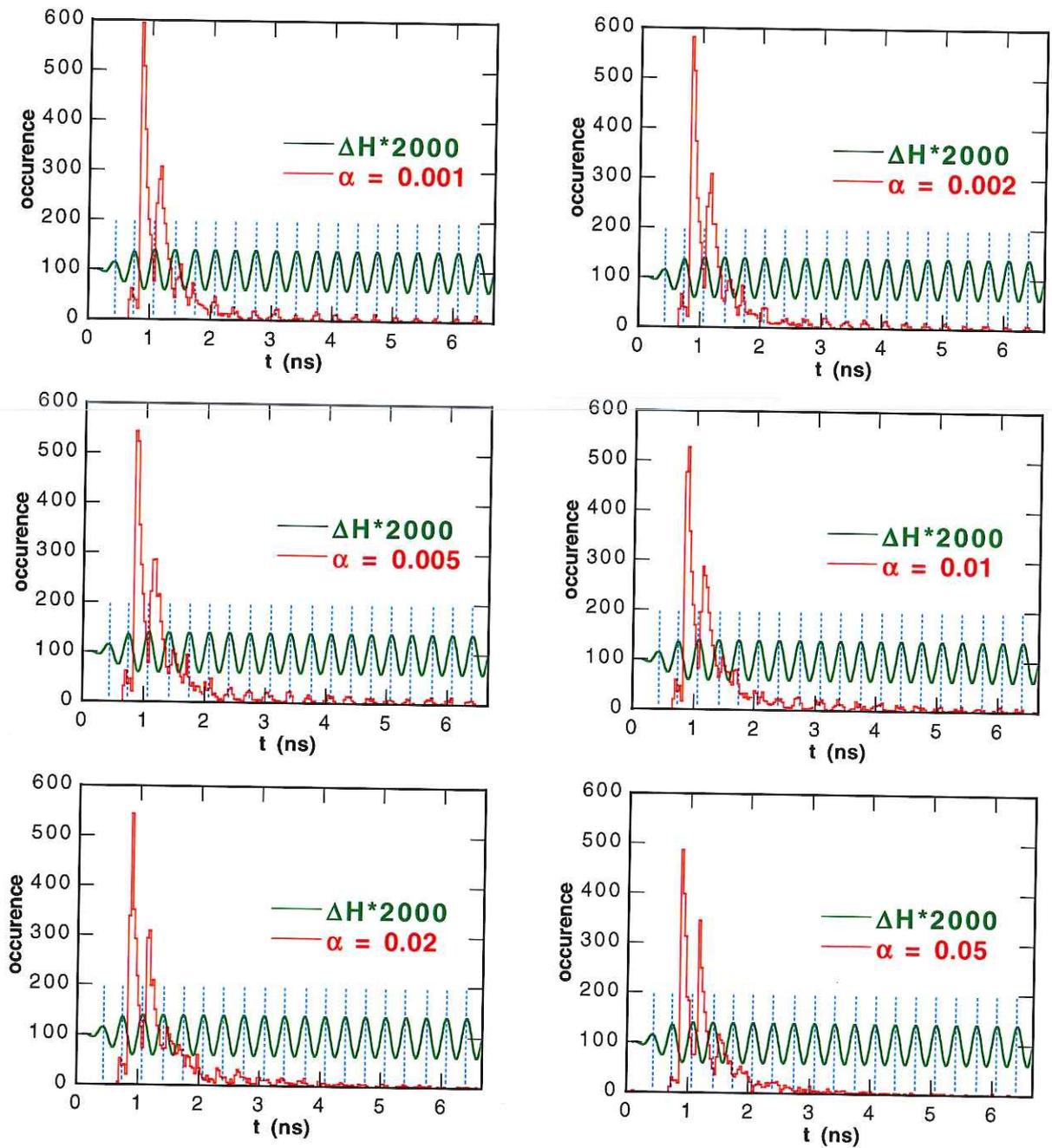
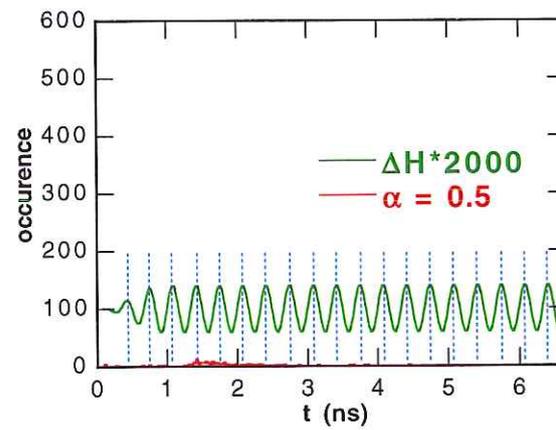
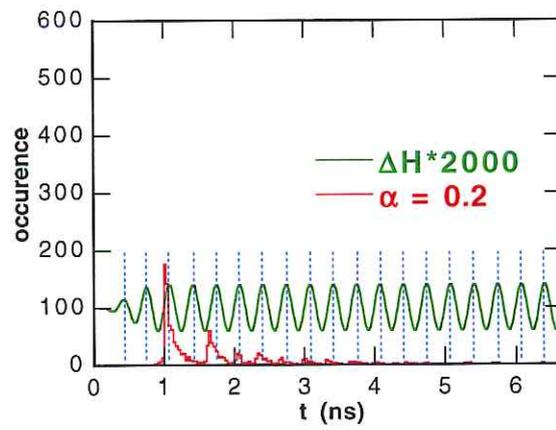
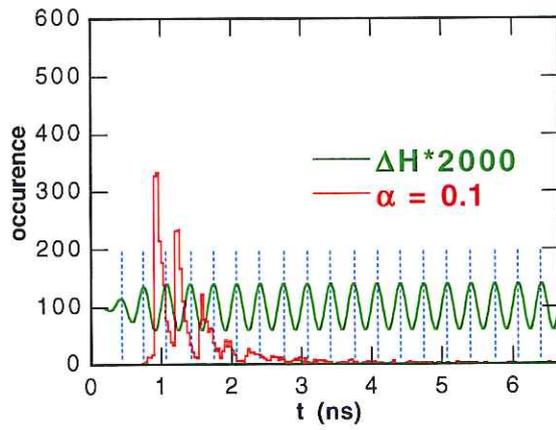


FIG. 6.20 – Série d'histogrammes des temps de retournement pour différents  $\alpha$ , à 3 GHz. Sur chacun des graphiques, on a représenté le nombre de temps obtenus pour chaque temps de retournement, et le champ oscillant d'amplitude  $\Delta H$  en fonction du temps.





# Chapitre 7

## Conclusion générale

### 7.1 Résultats

Concernant le retournement de l'aimantation quasi-statique, nous avons pu mettre en évidence le rôle de l'interface dans le magnétisme des nanoparticules, et la validité du modèle de Stoner-Wohlfarth généralisé. Suivant le diamètre de la nanoparticule considérée, l'anisotropie effective peut aller d'un uniaxial simple, à un cubique dominant, et on peut expliquer cette grande variété par la non-linéarité du champ de retournement par rapport aux constantes d'anisotropie. Une conséquence directe de cette sensibilité est que le contrôle de l'anisotropie pour des assemblées d'objets comme les plots pré-gravés se heurte à une limite : le moindre défaut de surface du substrat va induire de faibles changements dans les orientations des axes de facile et difficile aimantation, et élargir fortement la distribution de champs de retournements de l'assemblée de plots.

Dans le cas du retournement d'aimantation par activation thermique, nous avons pu vérifier le modèle de Néel-Brown, qui explique parfaitement les mesures de champ de retournement en fonction de la température, réalisées grâce à une nouvelle technique mise en place sur le dispositif micro-SQUID. Pour les échelles de temps que nous avons pu explorer, c'est à dire loin de la fréquence d'essai, de la milliseconde à la seconde, il n'y a pas de déviation à la loi de probabilité de retournement d'aimantation.

En ce qui concerne le retournement par résonance non-linéaire, grâce à la mise en place d'une nouvelle instrumentation, nous avons mesuré l'influence de pulses de microondes sur le retournement d'aimantation. Nous avons mis en évidence des phénomènes de résonances non-linéaires, explicable dans le contexte de l'équation du micromagnétisme LLG. Il faut ici mentionner que les mesures sur une nanoparticule individuelle sont une première, autant pour

ce qui est du comportement thermique que de la réponse aux microondes.

## 7.2 Perspectives

Du point de vue technique, deux grandes lignes sont envisageables :

- l'amélioration de la sensibilité du micro-SQUID, et plus précisément le rapport signal/bruit pour la mesure des agrégats comportant moins de mille atomes.
- l'élargissement du spectre des signaux excitateurs est possible, nous avons commencé la mise en place d'une source de haute fréquence fixée à 115 GHz, et on envisage d'aller jusqu'au domaine de l'optique.

Les protocoles de mesures indirectes sont très souples et permettent d'envisager de nombreuses améliorations des techniques que nous avons mises en oeuvre.

La diversification des échantillons pourrait permettre l'étude d'anisotropies plus complexes. De gros efforts ont été produits pour tenter de fabriquer des nanoparticules de terre rare (Terbium), qui devraient présenter des anisotropies fortes d'ordre six. À ce jour, nous n'avons pas pu mesurer de tels objets, car l'extrême réactivité des terres rares rend la protection de l'oxydation plus difficile que dans le cas du cobalt.

Une des limitations que nous avons rapidement rencontrée pendant l'étude du retournement d'aimantation en fonction de la température est la qualité du pulse de température. En effet la pente du front montant et du front descendant du pulse dépend de l'adaptation d'impédance de la ligne que l'on charge. Comme ici on utilise les pistes de cuivre du porte-échantillon, qui ne sont pas adaptées à  $50 \Omega$ , le pulse est élargi, ce qui nous empêche d'explorer les temps courts.

Un premier point est le contrôle de l'amplitude des microondes perçues par les nanoparticules dans les expériences de résonances non-linéaires. Il pourrait être intéressant de réaliser une bonne adaptation d'impédance de l'antenne, ou bien de tenir compte de la désadaptation pour déterminer la puissance rayonnée. En effet on pourrait alors dès que l'on connaît la dépendance de l'amplitude à la fréquence  $A(f)$  mesurer des spectres, c'est à dire pour une orientation fixée de champ statique mesurer le champ de retournement pour des pulses dont la fréquence du train d'ondes varie. Le micro-SQUID a été largement utilisé pour l'étude des aimants moléculaires, qu'on peut voir comme des macrospins purement quantiques. L'application de micro-ondes permet de nouvelles possibilités d'études de l'effet tunnel de ces composés. Toujours sur ces systèmes, on peut aussi envisager l'utilisation de nouvelles formes de trains d'ondes excitateurs, par exemple il serait très

intéressant de pouvoir définir non pas un seul pulse de microonde, mais des séquences de pulses. Ces expériences sont connues dans la littérature sous le nom de "spin-echo", et permettent par exemple de mieux comprendre la forme du hamiltonien effectif décrivant le comportement de chaque molécule, ou encore d'étudier les couplages entre les molécules. Nous avons déjà réalisé des premiers essais très prometteurs, sur des systèmes à petit spin, plus simples à comprendre.



# Chapitre 8

## Annexes

### 8.1 Notations

$k_B$  : Constante de Boltzmann

$K$  : forme quadratique définissant l'anisotropie effective d'ordre 2; il contient donc à la fois l'anisotropie de forme et les termes d'anisotropie magnétocristalline d'ordre deux

$T$  : la température, en Kelvin

$M_s$  : l'aimantation à saturation

$\vec{m} = \frac{\vec{M}}{M_s}$  : orientation de l'aimantation, sans dimension

$\mu_B$  : magnéton de Bohr

$\vec{h} = \mu_0 M_s \vec{H}$  : champ réduit qui a la dimension d'une énergie : Joule en SI

$\delta_{i,j}$  : symbole de Kroneker :  $\delta_{i=j} = 1$  et  $\delta_{i \neq j} = 0$

### 8.2 Formules mathématiques

#### 8.2.1 Gradient d'une fonction sur la sphère

On peut donner une autre expression que (4.12) pour la restriction du gradient d'une fonction  $G$  définie sur la sphère  $\mathcal{S}^2$ , qui ne dépend que des dérivées en coordonnées cartésiennes de  $G$ , grâce à (4.25) :

$$\nabla_{|\mathcal{S}^2} G = \partial_\theta G \vec{e}_\theta + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi G \vec{e}_\phi = (\nabla G \cdot \partial_\theta \vec{m}) \vec{e}_\theta + \frac{1}{\sin \theta} (\nabla G \cdot \partial_\phi \vec{m}) \vec{e}_\phi \quad (8.1)$$

et finalement :

$$\nabla_{|\mathcal{S}^2} G = (\cos \theta \cos \phi \vec{e}_\theta - \sin \phi \vec{e}_\phi) \partial_x G + (\cos \theta \sin \phi \vec{e}_\theta + \cos \phi \vec{e}_\phi) \partial_y G - (\sin \theta \vec{e}_\theta) \partial_z G \quad (8.2)$$

On peut ainsi directement travailler avec les angles  $(\theta, \phi)$  pour reformuler LLG :

$$(1 + \alpha^2) \frac{d\theta}{dt} = -\frac{\gamma_0}{\mu_0 M_S} (\alpha \partial_\theta w + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi w) \quad (8.3)$$

$$(1 + \alpha^2) \frac{d\phi}{dt} = +\frac{\gamma_0}{\mu_0 M_S} \frac{1}{\sin \theta} (\partial_\theta w - \alpha \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi w) \quad (8.4)$$

où  $w$  est la fonctionnelle de densité d'énergie :

$$w = K(\vec{m} \cdot \vec{n})^2 - \mu_0 M_S \vec{m} \cdot \vec{h} \quad (8.5)$$

Donc on a pour  $w$  :

$$\nabla_{|S^2} w \cdot \vec{e}_\theta = \partial_\theta w \quad (8.6)$$

$$\nabla_{|S^2} w \cdot \vec{e}_\phi = \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi w \quad (8.7)$$

On pose  $\lambda = \frac{1}{1+\alpha^2} \frac{\gamma_0}{\mu_0 M_S}$ , le système se réécrit alors :

$$\frac{d\theta}{dt} = -\lambda (\alpha \nabla_{|S^2} w \cdot \vec{e}_\theta + \nabla_{|S^2} w \cdot \vec{e}_\phi) \quad (8.8)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = +\lambda \frac{1}{\sin \theta} (\nabla_{|S^2} w \cdot \vec{e}_\theta - \alpha \nabla_{|S^2} w \cdot \vec{e}_\phi) \quad (8.9)$$

et finalement :

$$\frac{d\theta}{dt} = -\lambda (\alpha \vec{e}_\theta + \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w \quad (8.10)$$

$$\frac{d\phi}{dt} \sin \theta = +\lambda (\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w \quad (8.11)$$

On dérive par rapport à  $\theta$ , on trouve :

$$-\frac{d\phi}{dt} \cos \theta = +\lambda \partial_\theta [(\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w] \quad (8.12)$$

et on obtient :

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2 = \lambda^2 ((\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w)^2 + (\partial_\theta [(\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w])^2 \quad (8.13)$$

on développe et on trouve avec (4.21) et (4.22) :

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2 = \lambda^2 ((\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w)^2 + ((\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \partial_\theta \nabla_{|S^2} w - \vec{m} \cdot \nabla_{|S^2} w)^2 \quad (8.14)$$

soit :

$$\frac{d\phi}{dt} = \pm \lambda \sqrt{(\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w)^2 + ((\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \partial_\theta \nabla_{|S^2} w - \vec{m} \cdot \nabla_{|S^2} w)^2} \quad (8.15)$$

avec

$$\text{sign}\left(\frac{d\phi}{dt}\right) = \text{sign}(\sin \theta) \text{sign}[(\vec{e}_\theta - \alpha \vec{e}_\phi) \cdot \nabla_{|S^2} w] \quad (8.16)$$

### 8.3 Angles d'Euler

À trois dimensions, il est commode d'utiliser les angles d'Euler pour exprimer un changement de base. Ils sont définis par les rotations successives suivantes :

- autour de  $(Oz)$  d'un angle  $\phi$  ;
- autour de  $(Oy)$  d'un angle  $\theta$  ;
- autour de  $(Oz)$  d'un angle  $\psi$  ;

### 8.4 Formules numériques

#### 8.4.1 Formule d'interpolation linéaire

C'est la plus simple, et la plus utilisée. Si on a un ensemble de points  $(x, y)_i$  constituant la discrétisation d'une courbe univaluée, alors l'équation de la droite qui passe par deux points successifs est :

$$Y = \frac{y_{k+1} - y_k}{x_{k+1} - x_k} (X - x_k) + y_k \quad (8.17)$$

C'est cette formule que nous utilisons pour calculer les intersections d'une surface de champ de retournement triangulée avec un plan quelconque de l'espace des champs.

#### 8.4.2 Formules de dérivation discrétisée

Pour une fonction de deux variables  $f(x, y)$ , la dérivée partielle au point  $(x_i, y_j)$  par rapport à  $x$  est calculée avec la formule suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x_{i+1}, y_j) - f(x_i, y_j)}{\Delta x} \quad (8.18)$$

Pour la dérivée partielle d'ordre 2 en  $x$  au point  $(x_i, y_j)$ , on utilise la formule centrée :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f(x_{i+1}, y_j) - 2f(x_i, y_j) + f(x_{i-1}, y_j)}{2\Delta x^2} \quad (8.19)$$

De même pour les dérivées partielles de  $f$  par rapport à  $y$ .

Pour la dérivée d'ordre 2 en  $x$  et  $y$  au point  $(x_i, y_j)$ , on utilise la formule centrée :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{f(x_{i+1}, y_{j+1}) - f(x_{i-1}, y_{j+1}) - f(x_{i+1}, y_{j-1}) + f(x_{i-1}, y_{j-1})}{4\Delta x \Delta y} \quad (8.20)$$

Quand on est en bord de domaine de définition, les points "manquants" sont extrapolés linéairement, et les formules peuvent alors être appliquées de la même façon.

### 8.4.3 Intégration numérique

L'intégration de l'équation de Landau Lifschitz Gilbert (LLG), nécessite quelques précautions, en effet  $\vec{m}$  est de norme constante au cours du temps. L'algorithme Runge-Kutta d'ordre 4 s'applique dans un espace Euclidien, or sur la sphère  $S^2$  on est seulement localement Euclidien. L'adaptation de RK4 consiste à renormer certains vecteurs qui doivent être sur  $S^2$ . On procède de la manière suivante : On veut intégrer avec la donnée de  $\vec{m}(t=0)$  l'équation LLG, qu'on écrit de la façon suivante :

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \vec{f}(\vec{m}(t), t) \quad (8.21)$$

On a usuellement pour  $R^3$  :

$$\vec{k}_1 = \vec{f}(\vec{m}_{i-1}, t) dt \quad (8.22)$$

$$\vec{k}_2 = \vec{f}\left(\vec{m}_{i-1} + \frac{\vec{k}_1}{2}, t + \frac{dt}{2}\right) dt \quad (8.23)$$

$$\vec{k}_3 = \vec{f}\left(\vec{m}_{i-1} + \frac{\vec{k}_2}{2}, t + \frac{dt}{2}\right) dt \quad (8.24)$$

$$\vec{k}_4 = \vec{f}(\vec{m}_{i-1} + \vec{k}_3, t + dt) dt \quad (8.25)$$

$$\vec{m}_i = \vec{m}_{i-1} + \frac{1}{6}\vec{k}_1 + \frac{1}{3}\vec{k}_2 + \frac{1}{3}\vec{k}_3 + \frac{1}{6}\vec{k}_4 \quad (8.26)$$

Pour  $S^2$ , on utilise :

$$\vec{k}_1 = \vec{f}(\vec{m}_{i-1}, t) \quad (8.27)$$

$$\vec{k}_2 = \vec{f}((\vec{m}_{i-1} + \vec{k}_1 \frac{dt}{2})^*, t + \frac{dt}{2}) \quad (8.28)$$

$$\vec{k}_3 = \vec{f}((\vec{m}_{i-1} + \vec{k}_2 \frac{dt}{2})^*, t + \frac{dt}{2}) \quad (8.29)$$

$$\vec{k}_4 = \vec{f}((\vec{m}_{i-1} + \vec{k}_3 dt)^*, t + dt) \quad (8.30)$$

$$\vec{m}_i = (\vec{m}_{i-1} + (\frac{1}{6}\vec{k}_1 + \frac{1}{3}\vec{k}_2 + \frac{1}{3}\vec{k}_3 + \frac{1}{6}\vec{k}_4)dt)^* \quad (8.31)$$

Où  $\vec{x}^*$  veut dire  $\vec{x}$  renormalisé.

## 8.5 Présentations orales et publications

- 46<sup>e</sup>MMM : "Temperature dependence of switching fields of single 3 nm cobalt nanoparticles"
- 7<sup>e</sup>Journées de la matière Condensée : "Stochastique du retournement de l'aimantation d'un agrégat magnétique de Co de 3 nanomètres"
- 8<sup>e</sup>Journées de la matière Condensée : "Dynamique du retournement de l'aimantation et résonance non-linéaire sur une nanoparticule unique"
- 7<sup>e</sup>Colloque Louis Néel : "Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule individuelle en fonction de la température"
- 8<sup>e</sup>Colloque Louis Néel : "Retournement de l'aimantation par résonance non-linéaire sur une nanoparticule unique"
- JEMS'01 : "Stochastic of magnetisation switching in an isolated cobalt nanoparticle"
- participations au GdR "POMMES"

# Bibliographie

- [1] A. Hernando, editor. *Nanomagnetism*, volume 247 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*. Kluwer Academic Publishers, London, 1992.
- [2] L. Gunther and B. Barbara, editors. *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*. Kluwer Academic Publishers, London, 1995.
- [3] A. Aharoni. *An Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Oxford University Press, London, 1996.
- [4] D. A. Allwood, Gang Xiong, M. D. Cooke, C. C. Faulkner, D. Atkinson, N. Vernier, and R. P. Cowburn. Submicrometer ferromagnetic not gate and shift register. *Science*, 296, 2002.
- [5] M. Bauer, R. Lopusnik, J. Fassbender, and B. Hillebrands. Suppression of magnetic-field pulse-induced magnetization precession by pulse tailoring. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2000.
- [6] R. Skomski and J.M.D. Coey. Permanent magnetism. *Studies in Condensed Matter Physics, IOP*, 1999.
- [7] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.*, 98 :283, 1997.
- [8] K. Hasselbach, C. Veauvy, and D. Mailly. Microsquid magnetometry and magnetic imaging. *Physica C*, 332 :140, 2000.
- [9] M. Faucher, T. Fournier, B. Pannetier, C. Thirion, W. Wernsdorfer, J.C. Villegier, and V. Bouchiat. Niobium and niobium nitride josephson junctions and squids based on anodized nanobridges made with an atomic force microscope. *Physica C*, 368 :111, 2002.
- [10] P.O. Jubert. *Croissance et propriétés magnétiques de nanostructures épitaxiées auto-assemblées : le système Fe/Mo(110)*. PhD thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, 2001.
- [11] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Mailly, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas, and G. Suran. Dc-squid magnetization measurements of single magnetic particles. *J. Magn. Magn. Mat.*, 145 :33, 1995.

- [12] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Sulpice, A. Benoit, J.-E. Wegrowe, L. Thomas, B. Barbara, and D. Mailly. Dynamical measurement of domain wall nucleation and annihilation in individual amorphous co particles. *Phys. Rev. B*, 53 :3341, 1996.
- [13] R.E. Smalley. *Laser Chem.*, 2 :167, 1983.
- [14] P. Milani and W. A. de Heer. *Rev. Sci. Instr.*, 61 :1835, 1990.
- [15] I. Baladié and A. Buzdin. Thermodynamic properties of ferromagnetic/superconductor/ferromagnetic nanostructures. *cond. mat. 0209466*, 2002.
- [16] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. *Philos. Trans. London Ser. A*, 240 :599, 1948. reprinted in *IEEE Trans. Magn. MAG-27*, 3475 (1991).
- [17] A. Thiaville. Coherent rotation of magnetization in three dimensions : A geometrical approach. *Phys. Rev. B*, 61 :12221–12232, 2000.
- [18] R. Gilmore. *Catastrophe theory for scientists and engineers*. John Wiley and Sons, USA, 1981.
- [19] E. Bonet, W. Wernsdorfer, B. Barbara, A. Benoit, D. Mailly, and A. Thiaville. Three-dimensional magnetization reversal measurements in nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4188, 1999.
- [20] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez. Magnetic anisotropy of individual cobalt clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4676, 2001.
- [21] L. Néel. *Ann. Geophys.*, 5 :99, 1949.
- [22] L. Néel. *C. R. Acad. Science*, 228 :664, 1949.
- [23] C. P. Bean. *J. Appl. Phys.*, 26 :1381, 1955.
- [24] C. P. Bean and J. D. Livingstone. *J. Appl. Phys.*, 30 :120S, 1959.
- [25] J.L. Garcia-Palacios and F.J. Lazaro. *Phys. Rev. B*, 58 :14937, 1998.
- [26] W. F. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, 130 :1677, 1963.
- [27] W.T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J.T. Waldron. *The Langevin Equation*, volume 10. World Scientific, 1998.
- [28] P.E. Kloeden and E. Platen. *Numerical Solutions of Stochastic Differential Equations*. Springer, New York, 1999.
- [29] P.E. Kloeden, E. Platen, and H. Schurz. *Numerical Solutions of SDE through Computer Experiments*. Springer, New York, 1997.
- [30] L. J. Geoghegan, W. T. Coffey, and B. Mulligan. *Adv. Chem. Phys.*, 100 :475, 1997.

- [31] W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, J. L. Dormann, Yu. P. Kalmykov, E. C. Kennedy, and W. Wernsdorfer. Thermally activated relaxation time of a single domain ferromagnetic particle subjected to a uniform field at an oblique angle to the easy axis : Comparison with experimental observations. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :5655, 1998.
- [32] H. Kachkachi and D. A. Garanin. Magnetic free energy at elevated temperatures and hysteresis of magnetic particles. *Physica A*, 291 :485–500, 2001.
- [33] A. Thiaville. Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model. *J. Magn. Magn. Mat.*, 182 :5–18, 1998.
- [34] J. Kurkijärvi. *Phys. Rev. B*, 6 :832, 1972.
- [35] A. Jander, John Moreland, and P. Kabos. Micromechanical detectors for local field measurements based on ferromagnetic resonance. *J. Appl. Phys.*, 89 :7086, 2001.
- [36] U. Ebels, L. Buda, K. Ounadgela, and P.E. Wigen. Small amplitude dynamics of nonhomogeneous magnetization distributions : The excitation spectrum of stripe domains. *Topics in Applied Physics : Spin Dynamics in confined magnetic structures*, 1 :167, 2002.
- [37] H.W. Schumacher, C. Chappert, P. Crozat, R. Sousa, P. Freitas, J. Milat, J. Fassbender, and B. Hillebrands. Phase coherent magnetization reversal in microscopic spin valve elements. *condmat*, 2002.
- [38] B. Koopmans, M. van Kampen, J. T. Kohlhepp, and W. J. M. de Jonge. Ultrafast magneto-optics in nickel : Magnetism or optics? *Phys. Rev. Lett.*, 85, 2000.
- [39] E. du Tremolet de Lacheisserie. *Magnétisme*, volume 1. Presses Universitaires de Grenoble, 1999.
- [40] G. E. Ballentine, W. K. Hiebert, A. Stankiewicz, and M. R. Freeman. Ultrafast microscopy and numerical simulation study of magnetization reversal dynamics in permalloy. *J. Appl. Phys.*, 87, 2000.
- [41] H. Kawata and K. Mori. *Rev. Sci. Instr.*, 66 :1407, 1995.
- [42] S. Pizzini, J. Vogel, M. Bonfim, and A. Fontaine. Time-resolved x-ray magnetic circular dichroism- a selective probe of magnetization dynamics at nanosecond timescales. *Spin dynamics in Confined Magnetic Structures II*, 2, 2002.
- [43] M. Bonfim, G. Ghinringhelli, F. Montaigne, S. Pizzini, N.B. Brookes, F. Petroff, J. Vogel, J. Camarero, and A. Fontaine. Element-selective nanosecond magnetization dynamics in magnetic heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :3646, 2001.

- [44] L. Landau and E. Lifshitz. *Phys. Z. Sowjetunion*, 8 :153, 1935.
- [45] T.L. Gilbert. *Phys. Rev.*, 100 :1243, 1955.
- [46] L. Baseglia, M. Warden, F. Waldner, S.L. Hutton, J.E. Drumheller, Y.Q. He, P.E. Wigen, and M. Marysko. Derivation of the resonance frequency from the free energy of ferromagnets. *Phys. Rev. B*, 38 :2237, 1988.
- [47] B. Kevorkian. *Contribution à la modélisation du retournement d'aimantation. Application à des systèmes magnétiques nanostructurés ou de dimensions réduites*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1998.
- [48] R. E. Mickens. *An introduction to nonlinear oscillations*. Cambridge University Press, 1981.
- [49] M. Bauer, J. Fassbender, B. Hillebrands, and R. L. Stamps. Switching behavior of a stoner particle beyond the relaxation limit. *Phys. Rev. B*, 61, 2000.

# Switching of magnetization by non-linear resonance studied in single nanoparticles

CHRISTOPHE THIRION<sup>1</sup>, WOLFGANG WERNSDORFER\*<sup>1</sup> DOMINIQUE MAILLY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Louis Néel, associé à l'UJF, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>Laboratoire de photonique et de nanostructures, CNRS, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

\*e-mail: wernsdor@grenoble.cnrs.fr

Published online: XX xxxx 2003; doi:10.1038/nmat946

**M**agnetization reversal in magnetic particles is one of the fundamental issues in magnetic data storage. Technological improvements require the understanding of dynamical magnetization reversal processes at nanosecond time scales<sup>1</sup>. New strategies are needed to overcome current limitations. For example, the problem of thermal stability of the magnetization state (superparamagnetic limit) can be pushed down to smaller particle sizes by increasing the magnetic anisotropy<sup>2</sup>. High fields are then needed to reverse the magnetization, which are difficult to achieve in current devices. Here we propose a new method to overcome this limitation. A constant applied field, well below the switching field, combined with a radio-frequency (RF) field pulse can reverse the magnetization of a nanoparticle. The efficiency of this method is demonstrated on a 20-nm-diameter [Author: OK?] cobalt particle by using the microSQUID (superconducting quantum interference device) technique<sup>3</sup>. Other applications of this method might be nucleation or depinning of domain walls.

The dynamics of magnetization reversal of magnetic particles is of great relevance for applications in spintronic circuits operating in the gigahertz range. Recent improvements of current limitations concern the magnetization switching through precessional modes overcoming the relaxation time limit<sup>4–9</sup>. It has also been shown that a spin-polarized current can be used to switch the magnetization state in nanometre-sized dots<sup>10</sup>. The method presented here aims to reduce magnetization switching fields of nanoparticles. Apart from technological applications, our technique is of particular importance in view of theoretical predictions<sup>11–13</sup>, because the experimental determination of the most effective frequency is a direct probe of the precession of the magnetization in the metastable energy well. This allows access to the precessional damping that is a key issue for all magnetization processes at nanosecond time scales. [Author: Please clarify what you mean by 'allows access to'; do you mean it allows the damping to be manipulated?]

The magnetization reversal of a single-domain nanoparticle can be described by the Stoner–Wohlfarth model<sup>14</sup>. One considers a particle of an ideal magnetic material where exchange energy holds all spins tightly parallel to each other. There is competition only between the anisotropy energy of the particle and the effect of the applied field. The reversal of the magnetization is described by the potential energy ( $E$  [Author: OK?])<sup>15</sup>:

$$E(\vec{M}, \vec{H}) = E_0(\vec{M}) - \mu_0 V \vec{M} \cdot \vec{H}, \quad (1)$$

where  $V$  and  $\vec{M}$  are the magnetic volume and the magnetization vector of the particle respectively,  $\vec{H}$  is the external magnetic field, and  $E_0(\vec{M})$  can be an arbitrary effective anisotropy, which includes shape, magnetocrystalline, magnetoelastic and surface anisotropies. [Author: Please define  $\mu_0$ .] In the case of uniaxial anisotropy, the energy potential has two wells corresponding to the two stable orientations of the magnetization (Fig. 1a). When a field is applied, one of the two wells becomes metastable. At a particular field, called the switching field, the energy barrier between the two wells vanishes and the magnetization reverses. Figure 1b shows the switching field as a function of the direction of the applied field. The corresponding curve is called the Stoner–Wohlfarth astroid<sup>14</sup>. This model was very successful because of its simplicity, however, it does not describe the reversal path. The time dependence of the magnetization  $\vec{M}$  under the influence of an effective magnetic field  $\vec{H}_{\text{eff}}$ , is described by the Landau–Lifschitz–Gilbert (LLG) equation<sup>1</sup>:

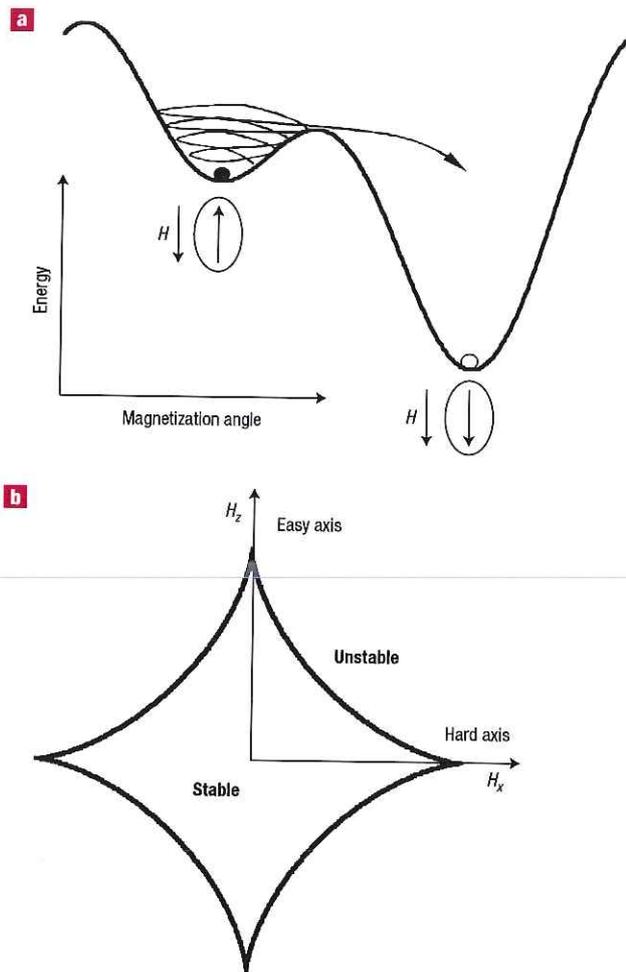
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{|\vec{M}|} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}. \quad (2)$$

The first term on the right-hand side is the precession term and the second one is a phenomenological damping term. [Author: Please define  $\gamma$ ,  $\alpha$  and  $t$  specifically.] The effective field  $\vec{H}_{\text{eff}}$  is defined as the sum of all fields acting on the magnetization, that is the applied field  $\vec{H}$  and the anisotropy field.  $\vec{H}_{\text{eff}}$  is the derivative of equation 1 with respect to  $\vec{M}$ , that is:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial E}{\partial \vec{M}}. \quad (3)$$

The damping term allows the magnetization to reach the minimum of a potential well. Our method of magnetization reversal using non-linear resonance consists of driving the precession of magnetization with an applied RF field pulse until the magnetization switches (Fig. 1a). The method proved to be very efficient when the precession frequency matches the frequency of the RF pulse. A tiny RF pulse amplitude is sufficient to strongly reduce the switching fields.

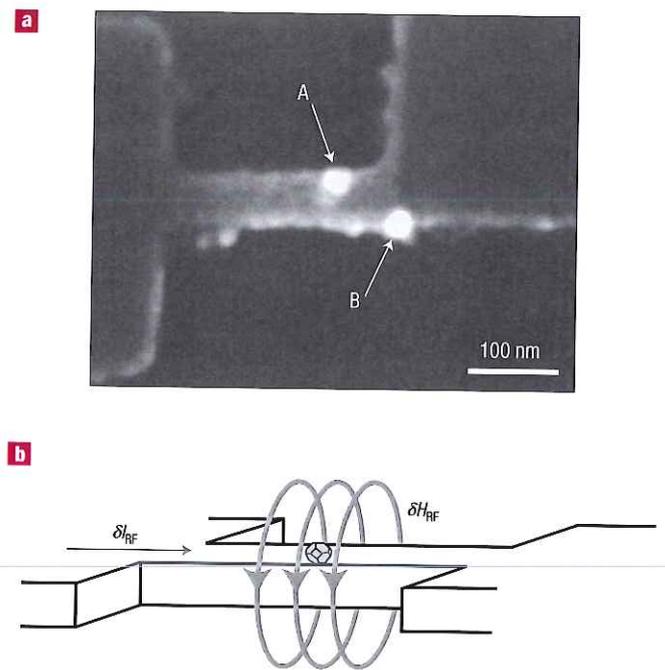
We studied this reversal method on individual nanoparticles by using planar Nb microbridge–d.c.–SQUIDS<sup>3,16</sup>. The cobalt nanoparticles



**Figure 1** The magnetization reversal by non-linear resonance. **a**, Potential energy of a magnetic nanoparticle versus magnetization angle. The potential energy has two wells corresponding to two stable orientations of the magnetization. For small, applied fields, one of the two wells is metastable. An additional applied alternative field  $\delta H_{\text{RF}}$  induces oscillations of the magnetization in the energy wells. When the frequency of  $\delta H_{\text{RF}}$  matches the precession frequency of the magnetization, energy can be pumped into the system. This can lead to magnetization reversal from the metastable to the stable well when the precessional damping is not too high. **b**, Field dependence of the switching field, called a Stoner–Wohlfarth astroid. The easy and hard axes of magnetization are along the  $z$ - and  $x$ -directions, respectively. For all fields inside the astroid, the magnetization has two stable orientations (Fig. 1a) whereas there is only one outside. Therefore, the magnetization switches from the metastable well to the stable one when the applied field crosses the Stoner–Wohlfarth astroid.

encapsulated in graphitic cages were synthesized using an arc-discharge method<sup>17</sup>. These particles are monocrystals of pure cobalt, and have a face-centered cubic or a hexagonal close-packed (h.c.p.) structure<sup>18</sup>. The presented data were obtained on an h.c.p. particle with a diameter of about 20 nm. [Author: Figure 2 has not been cited before Fig. 3—is here a good place?]

The switching fields of the magnetization of single Co nanoparticles were measured by scanning the applied field in all directions of space at a rate of about  $0.1 \text{ T s}^{-1}$  (Fig. 3). Experimental details are described elsewhere<sup>3</sup>. This switching field map characterizes completely the magnetic anisotropy function  $E_d(\vec{M})$  in equation (1)<sup>19</sup>, and is therefore

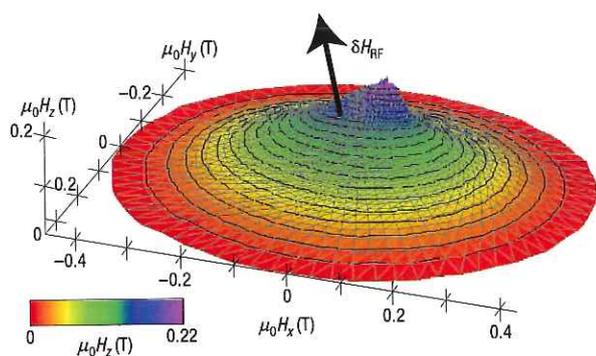


**Figure 2** The Josephson junction (microbridge) of the microsuperconducting quantum interference device (SQUID), on which a 20-nm-diameter h.c.p. cobalt particle was placed. [Author: OK?] **a**, Scanning electron microscope image of the microbridge junction. The data presented here were obtained on particle A. [Author: Please clarify why particle B is in the image, was this just there by chance? Why was A chosen for the measurements rather than B?] The SQUID is patterned from a 20-nm-thick niobium film. **b**, Schematic of the microbridge junction. The microbridge of the SQUID is used like a strip line. An injected RF supercurrent  $\delta I_{\text{RF}}$  induces an RF field  $\delta H_{\text{RF}}$  that is directly coupled to the nanoparticle on the microbridge.

very important for simulating the dynamics (equation (2)).

We use the microSQUID like a strip line to apply the RF pulse to the nanoparticle (see Methods and Fig. 2b). [Author: Please can you clarify what you mean by strip line?] Typical results are presented in Fig. 4a for several RF frequencies. For all fields that are inside a given curve, the magnetization does not switch during the RF pulse. The black curve shows the switching field without field pulse. For all fields between these curves, the magnetization reversal is triggered by the RF pulse. In particular field regions, the switching field is strongly reduced by the RF pulse. Figure 4b,c shows an enlargement of the most sensitive field regions as a function of pulse length. An RF pulse of about 1 ns can already be sufficient to reverse the magnetization. The reason for this selective sensitivity can be understood by recalling that the RF pulse frequency has to match the precession frequency of the particle that depends strongly on the applied field.

A qualitative understanding of the magnetization reversal by non-linear resonance can be obtained with the LLG equation (equation 2), which can be solved numerically using a modified Runge–Kutta integration scheme. [Author: A reference seems appropriate here. If adding a new one, please renumber the rest accordingly.] The initial state of the magnetization is in the metastable minimum. An RF pulse with a smooth envelope is then applied, inducing a precession of the magnetization in the minimum. When the RF frequency matches the precession frequency, the magnetization spirals up to the saddle point and reverses (Fig. 1a). We define the switching time as the time interval between the start of the RF pulse and the time when the  $M_z$  components



**Figure 3** Three-dimensional switching-field map of the 20-nm-diameter h.c.p. Co particle shown in Fig. 2a (particle A). The data can be described by the Stoner–Wohlfarth model using the potential energy (in equation 1):  $E_3(M \rightarrow) = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta$  where  $V$  is the magnetic volume of the particle, [Author: Please define  $K_1$  and  $K_2$  specifically] and  $K_1 V$  and  $K_2 V$  are therefore anisotropy energy constants taking into account shape and magnetocrystalline anisotropy [Author: OK?];  $\theta$  is the angle of magnetization with respect to the easy axis of magnetization. Note that the easy axis of magnetization is slightly tilted away from the  $z$  direction and is not exactly in the  $xz$  plane that is chosen in Fig. 4. The direction of the radio-frequency (RF) field pulse  $\delta H_{RF}$  is indicated.

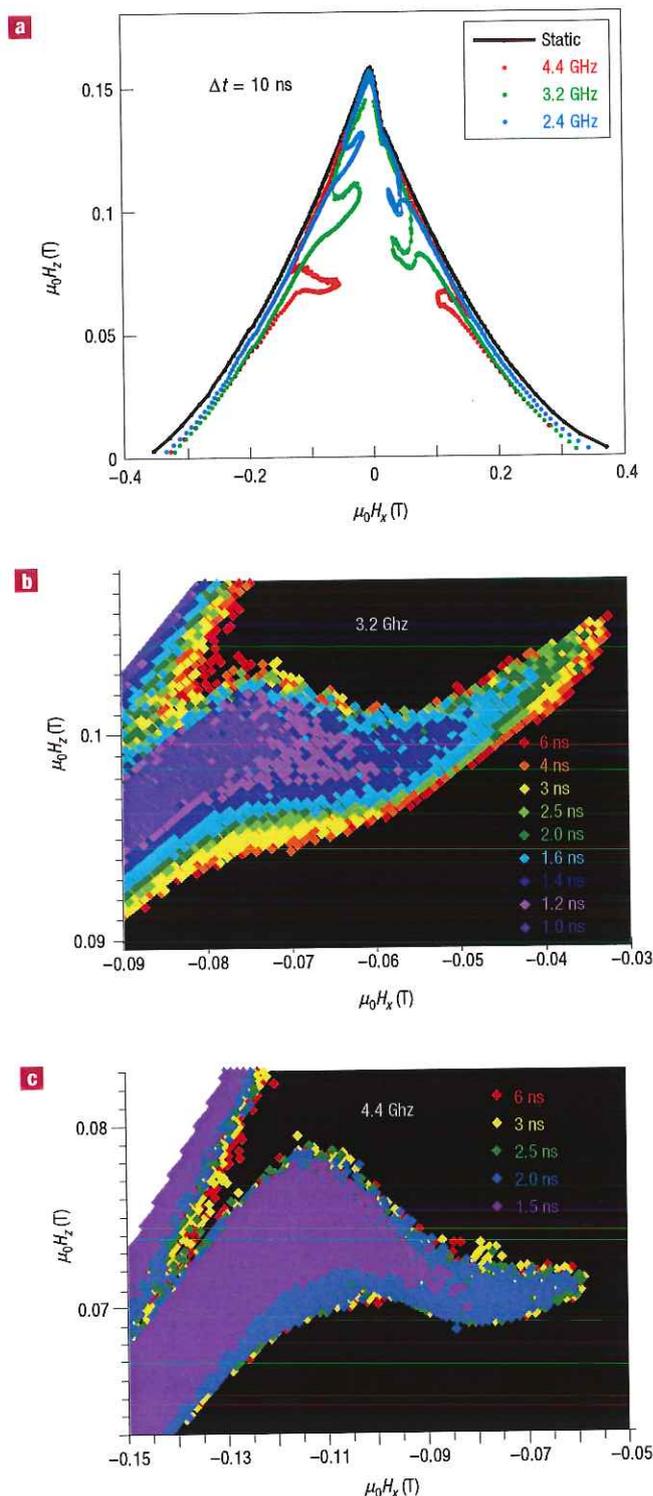
of the magnetization crosses zero. Figure 5 presents the calculated switching times for all fields lying inside the Stoner–Wohlfarth astroid. In the black region, the RF pulse does not switch the magnetization. In most of the other cases, the switching time is around 1 ns but in few cases it can reach up to 3 ns.

A detailed numerical study of the magnetization reversal by non-linear resonance shows all features measured on the Co nanoparticle (Fig. 4). The main features are: (1) the resonance region shifts towards the hard axis for increasing RF frequency; (2) the optimum damping constant  $\alpha$  lies between 0.001 and 0.05; (3) a small RF amplitude is sufficient to strongly reduce the switching field. In the case of Fig. 4c, we achieved a switching field reduction of about 100 mT with an RF amplitude of few mT (at 4.4 GHz). Even higher switching-field reduction could be achieved by changing the pulse frequency during the RF pulse. Apart from technological applications, this technique directly probes the dissipative damping of the precession in the metastable well. The width of the resonance and the power required to achieve reversal are related to the dissipative damping of the oscillations, and could therefore be used to determine the damping constant of a single nanoparticle.

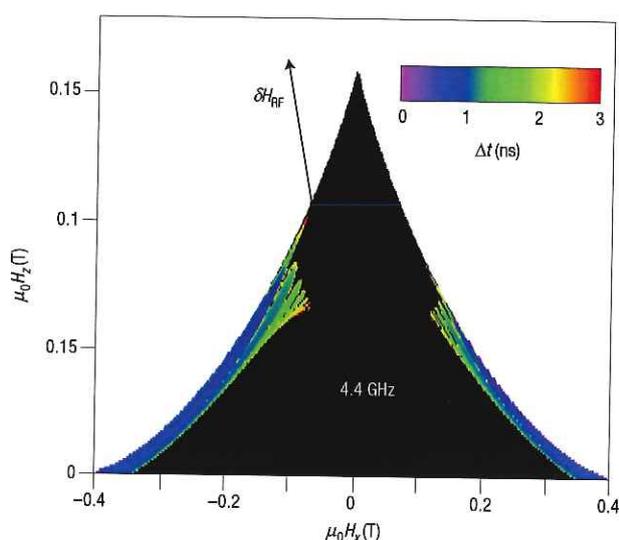
Future measurements will focus on the effects induced by surface anisotropy and temperature of the magnetization switching through non-linear resonance. Other applications of our method might be the nucleation of magnetization reversal in magnetic dots, or the depinning of domain walls in magnetic nanostructures. Even for magnetization reversal with spin-polarized current<sup>10</sup>, an RF field or current pulse can favour reversal and probe the precessional modes. We think, therefore, that this method could become an important tool to probe magnetization reversal dynamics. [Author: OK?]

## METHODS

To place one nanoparticle on the SQUID detector, we first dispersed the particles in ethanol by ultrasonication. Then we placed a drop of this liquid on a chip of about one hundred SQUIDs. When the drop is dry, the nanoparticles stick on the chip due to Van der Waals forces. Only in the case when a nanoparticle falls on a microbridge of the SQUID loop, is the flux coupling between SQUID loop and



**Figure 4** Field dependence of the switching field of the 20-nm-diameter Co particle (particle A in Fig. 2a). The magnetic fields are applied in the  $xz$  plane (Fig. 3). a, The black and coloured curves are the static and dynamic Stoner–Wohlfarth astroids, respectively. The RF pulse frequencies are indicated for the dynamic astroids, and the pulse length is about 10 ns. Note that the effect is not symmetric because the RF field direction was not aligned with the easy (hard) axis of magnetization (Fig. 3). [Author: Please clarify the reason for saying ‘easy (hard)’ here. What do each refer to?] b, c, Enlargement of the most sensitive field regions in Fig. 4a as a function of pulse length. For each field point, the shortest pulse length leading to magnetization switching is indicated with a colour. In the black region, the magnetization did not reverse whereas the white region is outside the Stoner–Wohlfarth astroid.



**Figure 5** Simulation of the field dependence of the switching field (dynamic Stoner–Wohlfarth astroid). For each field point inside the Stoner–Wohlfarth astroid, the LLG equation<sup>1</sup> (equation (2)) [Author: OK?] was integrated to calculate the switching times, which are plotted using the indicated colour scale. The following parameters have been chosen:  $M_s = 1.4 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$  (pure cobalt),  $K_1/M_s = 0.23 \text{ T}$ ,  $K_2/M_s = 0.09 \text{ T}$ ,  $\alpha = 0.02$ , and  $\delta H_{RF} = 0.009 \text{ T}$  applied at an angle of  $20^\circ$  in respect to the easy axis of magnetization. Where  $\alpha$  is the damping constant, [Author: Please define  $M_s$ .]

nanoparticle strong enough for our measurements. Finally we determine the exact position and shape of the nanoparticles by scanning electron microscopy. In some cases, we used an atomic force microscope to reposition the nanoparticles<sup>20</sup>. [Author: Please give the make and model of all equipment used i.e. SQUID, SEM, AFM.]

The RF pulses were generated with a frequency synthesizer (Anritsu MG3694A) triggered with a nanosecond pulse generator. They were injected into the superconducting leads of the microSQUID through appropriate induction loops. The generated RF supercurrent goes through the microbridge junction of the SQUID and induces an RF field that is directly coupled to the nanoparticle (Fig. 2). The RF field direction can be found by measuring the three-dimensional switching-field astroid (Fig. 3) with and without a static current through the microbridge. The static current shifts the entire field astroid. The shift direction gives the RF field direction, and the shift amplitude gives the field-coupling factor. Then, we used the microSQUID to estimate the amplitude in the high-frequency regime. The amplitude can be estimated from the field-coupling factor. Finally, the amplitude variations for different pulse lengths was corrected using a 50 GHz digital sampling oscilloscope. [Author: Please give make and model.]

Because we use the microSQUID like a strip line to apply the RF pulse to the particle, the microSQUID does not function properly during the RF pulse. We therefore developed an indirect method<sup>19,21</sup> that consists of four steps. First, the magnetization of the particle is saturated in a given direction. Second, a test field is applied that is lower than the static switching field. Third, an RF pulse of

given frequency, amplitude and length is applied to the particle. Finally, the SQUID is switched on to determine whether the particle has switched during the RF pulse. The entire procedure is then repeated with another test field, frequency, amplitude or pulse length.

Received 15 March 2003; accepted 23 June 2003; Published XX xxxx 2003.

## References

- Hillebrands, B. & Ounadjela, K. (eds.) *Spin Dynamic in Confined Magnetic Structures*. (Springer, Berlin, 2002).
- Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L. & Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **287**, 1989–1992 (2000).
- Wernsdorfer, W. Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters. *Adv. Chem. Phys.* **118**, 99 (2001). [Author: Is there a final page number?]
- Back, C. H. *et al.* Minimum field strength in precessional magnetization reversal. *Science* **285**, 864–867 (1999).
- Gerrits, Th., van den Berg, H. A. M., Hohlfield, J., Bär, L. & Rasing, Th. Ultrafast precessional magnetization reversal by picosecond magnetic field pulse shaping. *Nature* **418**, 509–511 (2002).
- Kaka, S. & Russek, S. E. Precessional switching of submicrometer spin-valves. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2958–2960 (2002).
- Schumacher, H. W. *et al.* Phase coherent precessional magnetization reversal in microscopic spin valve elements. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 17201 (2003).
- Schumacher, H. W., Chappert, C., Sousa, R. C., Freitas, P. P. & Miltat, J. Quasiballistic magnetization reversal. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017204 (2003).
- Hillebrands, B. & Fassbender, J. Ultrafast magnetic switching. *Nature* **418**, 493–494 (2002).
- Myers, E. B., Ralph, D. C., Katine, J. A., Louie, R. N. & Buhrman, R. A. Current-induced switching of domains in magnetic multilayer devices. *Science* **285**, 867–870 (1999).
- García-Palacios, J. L. & Lázaro, F. J. Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles. *Phys. Rev. B* **58**, 14937–14958 (1998).
- Coffey, W. T. *et al.* Thermally activated relaxation time of a single domain ferromagnetic particle subjected to a uniform field at an oblique angle to the easy axis: Comparison with experimental observations. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5655–5658 (1998).
- Bauer, M., Fassbender, J., Hillebrands, B. & Stamps, R. L. Switching behavior of a Stoner particle beyond the relaxation time limit. *Phys. Rev. B* **61**, 3410–3416 (2000).
- Stoner, E. C. & Wohlfarth, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **240**, 599–608 (1948).
- Thiauville, A. Coherent rotation of magnetization in three dimensions: A geometrical approach. *Phys. Rev. B* **61**, 12221–12232 (2000).
- Wernsdorfer, W. *et al.* Experimental evidence of the Néel–Brown model of magnetization reversal. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791–1794 (1997).
- Guerret-Piécourt, C., Le Bouar, Y., Loiseau, A. & Pascard, H. Relation between metal electronic structure and morphology of metal-compounds inside carbon nanotubes. *Nature* **372**, 761–765 (1994).
- Wernsdorfer, W., Thirion, C., Demoncey, N., Pascard, H. & Mailly, D. Magnetisation reversal by uniform rotation (Stoner–Wohlfarth model) in fcc cobalt nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 132–137 (2002).
- Bonet, E. *et al.* Three-dimensional magnetization reversal measurements in nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4188–4191 (1999).
- Schleicher, B. *et al.* Magnetization reversal measurements of size-selected iron oxide particles produced via an aerosol route. *Appl. Organometal. Chem.* **12**, 315–320 (1998).
- Thirion, C. *et al.* Micro-SQUID technique for studying the temperature dependence of switching fields of single nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 993–994 (2002).

## Acknowledgements

This work was supported by the European Union network MASSDOTS. B. Barbara, A. Benoit, E. Bonet and H. Pascard are acknowledged for the continuous support of this research. Correspondence and requests for materials should be addressed to W.W.

## Competing financial interests

The authors declare that they have no competing financial interests

## Statics and dynamics of the magnetisation switching in single nanoparticles

The magnetisation switching in single nanoparticles has been studied using the micro-SQUID technique, which has been extended, and has allowed a significant breakthrough in the three aspects of this topic.

Concerning the quasi-static magnetisation switching, we have shown the role of the interface in nanoparticles magnetism, and the validity of the generalised Stoner-Wohlfarth model. Depending on the nanoparticle's diameter, the effective anisotropy can vary from the simple uniaxial case to a strong cubic one. This big difference in their behaviour can be explained by the non-linearity of the switching field dependance on the anisotropy constants. As a result, the control of the anisotropy of an object assembly, such as pre-etched dots, is limited.

Studying the magnetisation switching dependance on thermal activation, we have checked that the Neel-Brown model stands, and our measurements of the switching field as a function of temperature are fully in agreement with numerical calculations. There is no deviation for the magnetisation switching law probability in the range of the millisecond to the second, far away from the attempt frequency.

Regarding the switching by non-linear resonance, we have measured the influence of a micro-wave pulse on the magnetisation switching. We have shown non-linear resonance phenomena by comparing with numerical integration of the Landau-Lifshitz-Gilbert micro-magnetism equation.

One has to mention that measurements on a single three nanometer nanoparticle are being done for the first time, and that both thermal dependance and micro-wave response are completely new.

