

« Focus recherche » : Nanomagnétisme

Florent TOURNUS

Groupe « Nanostructures magnétiques »

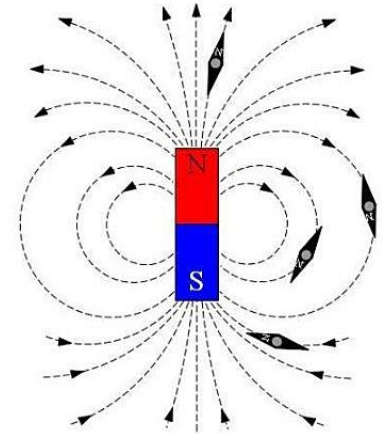
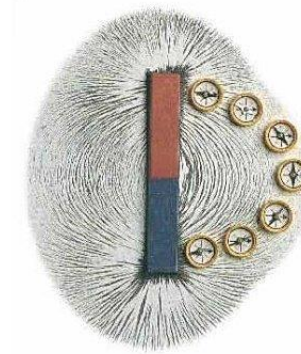
Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS & Univ. Lyon 1

florent.tournus@univ-lyon1.fr

- Le magnétisme en quelques mots
- Passage à l'échelle nano
- Pourquoi s'intéresser aux nanoaimants ?
- Un exemple de recherche : nanoparticules de CoPt
- Les tendances dans la recherche en nanomagnétisme

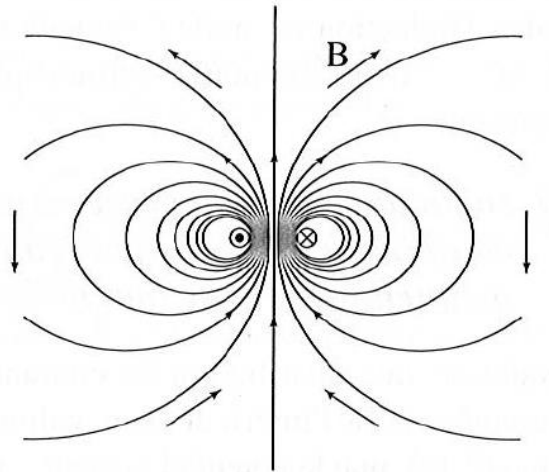
Aimant

→ Pôles nord et sud



Produit un champ magnétique

Lignes de champ



Dipôle magnétique

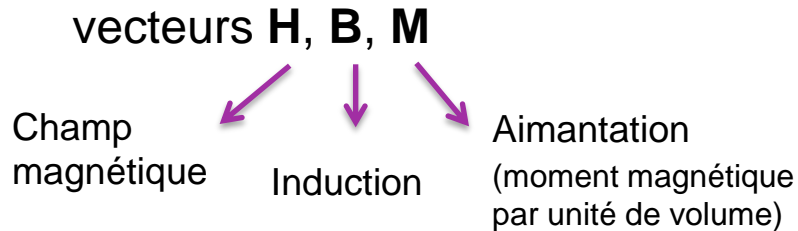
Boucle de courant (spire),
moment magnétique : $m = IS$

Énergie d'un dipôle magnétique \mathbf{m}
dans un champ \mathbf{B} :

$$E = - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$$

→ Le moment « a envie » de s'aligner
selon la direction du champ

Dans la matière : $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$



Rq. : B est en Tesla, tandis que H et M sont en A/m.

Pb. : l'aimantation M dépend du champ magnétique total H
et H dépend de l'aimantation...



↳ Susceptibilité χ définie par $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$
(cas particulier : réponse linéaire)

À l'extérieur on a simplement $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$

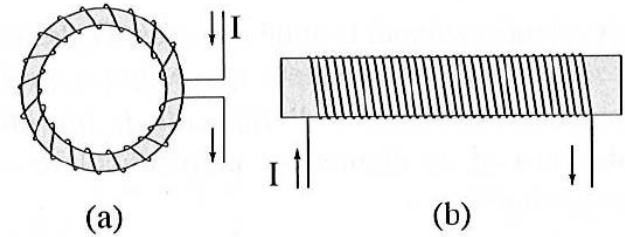


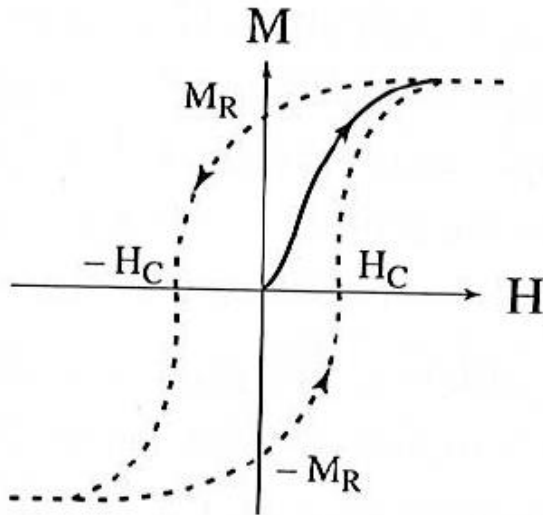
Figure 2.15 - Deux configurations où l'on peut imposer la valeur de H à l'intérieur d'un échantillon : (a) tore – (b) barreau allongé

➔ Problème de calcul auto-cohérent, que l'on peut résoudre uniquement pour quelques cas très particuliers. [et nécessite de connaître $M(H)$]

Différents comportements pour $M(H)$

Ferromagnétisme = aimants permanents

➔ Aimantation rémanente (M_R), sans champ externe appliqué



Cycle d'hystérésis : effet « mémoire »

Champ coercitif H_C pour annuler l'aimantation

Plusieurs états possibles pour un même champ H

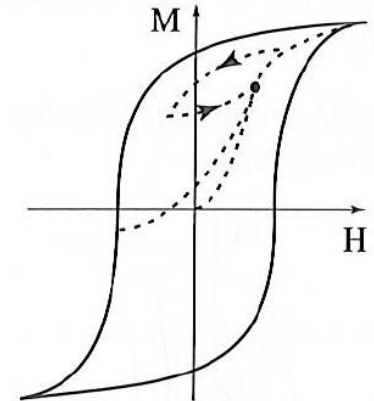
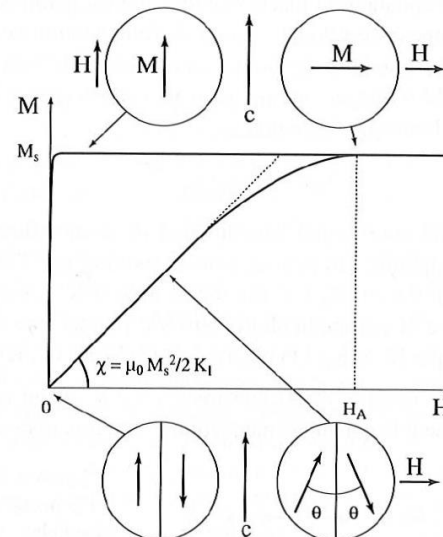


Figure 6.22 - Une infinité de chemins peuvent conduire au même point P à l'intérieur du cycle majeur

Anisotropie selon orientation d'un cristal



magnétisme = bizarre

➔ Seuls quelques matériaux sont ferromagnétiques.

Tableau 3.2 - Propriétés magnétiques à basse température des éléments purs à l'état solide. En gras encadré : les substances ordonnées

H																	He	
Li	Be										B	C	N	O	F		Ne	
para	dia										dia	dia	dia	AF	dia	dia	dia	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl		Ar	
para	para										para	dia	dia	dia	dia		dia	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
para	para	para	para	para	AF	AF	Ferro	Ferro	Ferro	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
para	para	para	para	para	para		para	para	para	dia	dia	dia	*	dia	dia	dia	dia	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
para			para	para	para	para	para	para	para	dia	dia	dia	dia	dia			dia	
Fr	Ra	Ac																
					Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
					*	para	AF		AF	Ferri	Ferro	Ferro	Ferro	Ferri	Ferri	Ferri	para	para
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		
			para		para													

Les structures complexes (hélimagnétiques...) sont comptées Ferri ; AF signifie antiferromagnétique. L'état magnétique (para ou dia) de l'étain et du cérium dépend de leur structure cristallographique. Les substances en grisé sont supraconductrices à très basse température, et celles en italique sont radioactives.

Cas de l'atome isolé

➔ Au contraire, la plupart des atomes possèdent un moment magnétique !

Tableau 3.1 - Propriétés magnétiques des éléments à l'état atomique

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<i>Tc</i>	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	<i>Re</i>	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	<i>Ac</i>																
					Ce	Pr	Nd	<i>Pm</i>	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
					Th	<i>Pa</i>	U	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lw</i>

A l'état atomique fondamental, les seuls éléments non magnétiques (gras encadrés) sont ceux pour lesquels $J = 0$ (voir le chapitre 7) : Be..., Zn..., He..., Pd, Yb (1S_0), C... (3P_0), W (5D_0) et Sm (7F_0). Les atomes radioactifs sont donnés en italique.

Origine du moment magnétique

➔ Lié au moment cinétique orbital et de spin des **électrons**

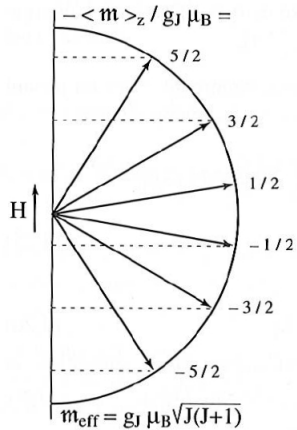


Figure 4.8 - Quantification du moment magnétique ($J = 5/2$)

m_{eff} représente la longueur du vecteur moment et m_z sa projection sur l'axe vertical.

Tableau 7.1 - Principales caractéristiques des ions libres R^{3+} des éléments du groupe des terres rares R ou lanthanides

Ion 4f	$2S+1L_J$	L	S	J	g_J	$m_0 (\mu_B)$
Ce ³⁺ (4f ¹)	² F _{5/2}	3	1/2	5/2	6/7	2,14
Pr ³⁺ (4f ²)	³ H ₄	5	1	4	4/5	3,20
Nd ³⁺ (4f ³)	⁴ I _{9/2}	6	3/2	9/2	8/11	3,27
Pm ³⁺ (4f ⁴)	⁵ I ₄	6	2	4	3/5	2,40
Sm ³⁺ (4f ⁵)	⁶ H _{5/2}	5	5/2	5/2	2/7	0,71
Eu ³⁺ (4f ⁶)	⁷ F ₀	3	3	0	-	0
Gd ³⁺ (4f ⁷)	⁸ S _{7/2}	0	7/2	7/2	2	7,00
Tb ³⁺ (4f ⁸)	⁷ F ₆	3	3	6	3/2	9,00
Dy ³⁺ (4f ⁹)	⁶ H _{15/2}	5	5/2	15/2	4/3	10,00
Ho ³⁺ (4f ¹⁰)	⁵ I ₈	6	2	8	5/4	10,00
Er ³⁺ (4f ¹¹)	⁴ I _{15/2}	6	3/2	15/2	6/5	9,00
Tm ³⁺ (4f ¹²)	³ H ₆	5	1	6	7/6	7,00
Yb ³⁺ (4f ¹³)	² F _{7/2}	3	1/2	7/2	8/7	4,00

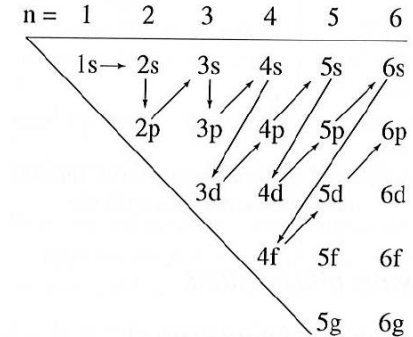


Figure 7.5 - Règle de remplissage des niveaux d'énergie électroniques

Rappel : un électron possède un spin 1/2

➔ 2 possibilités $\begin{cases} m_S = +1/2 : \text{spin « up »} \\ m_S = -1/2 : \text{spin « down »} \end{cases}$

Le moment est représenté par une flèche:

Plusieurs électrons ➔ Interaction d'échange : $E_{\text{échange}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$

Origine : interaction électrique (Coulomb) + principe d'anti-symétrie (Pauli)

Différents **ordres magnétiques** : ferro, para, antiferro...

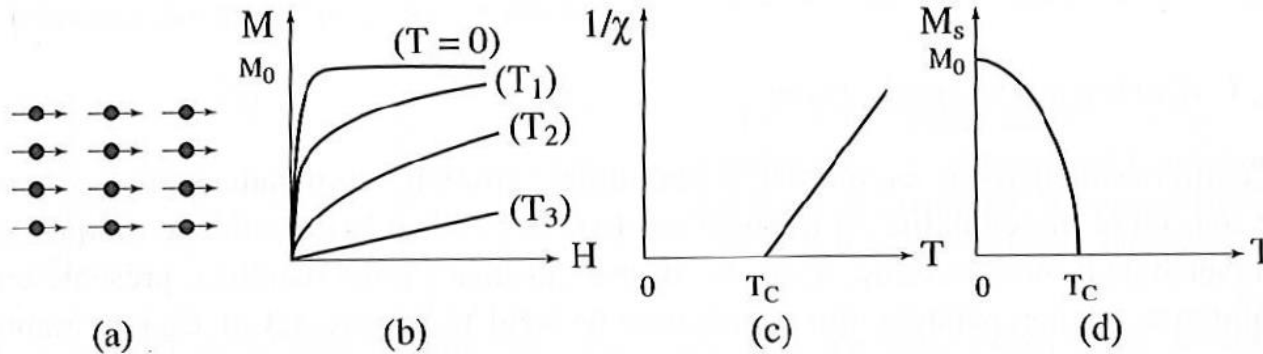


Figure 3.4 - Ferromagnétisme :

(a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$)
(c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Ferromagnétisme :

échange favorise $\uparrow\uparrow$

Antiferromagnétisme :

échange favorise $\uparrow\downarrow$

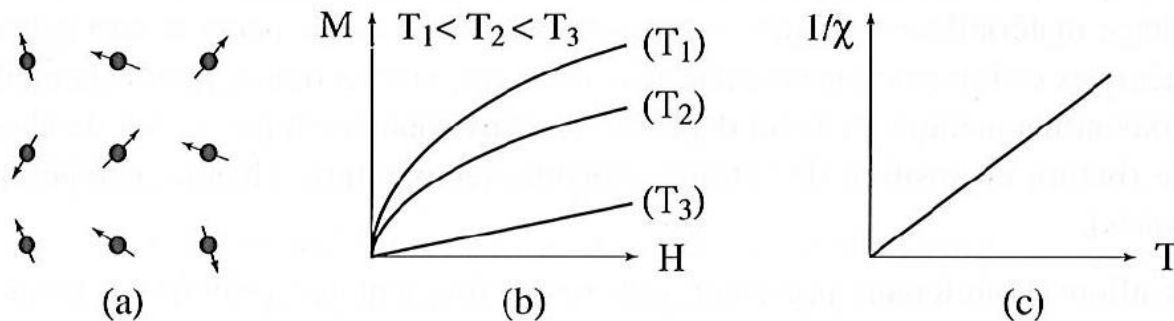


Figure 3.2 - Paramagnétisme des atomes libres

Paramagnétisme :
pas d'échange
(ou négligeable)

Orientation uniquement sous
l'application d'un champ

Cas des métaux de transition
(Fe, Co, Ni)

Magnétisme délocalisé

Structure de bandes (densité
d'états différente selon le spin)

➡ Population différente pour spin « up » et « down »

À retenir : **origine quantique** (fonction d'onde
électronique), sensible à la **configuration électronique**

Paramètres importants
pour un matériau

Aimantation (moment par atome)

Échange

Anisotropie (magnéto-cristalline)



Directions privilégiées pour l'aimantation

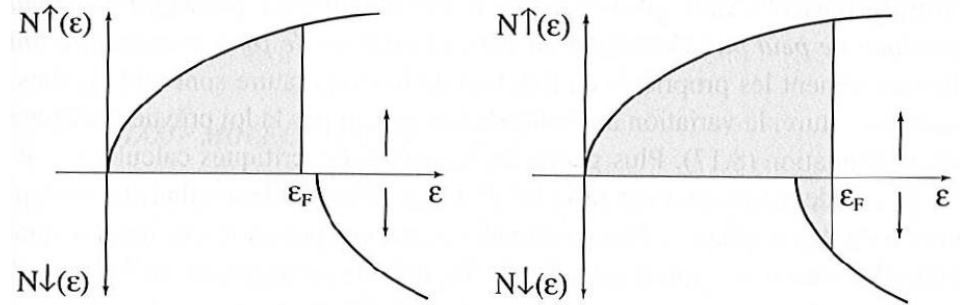
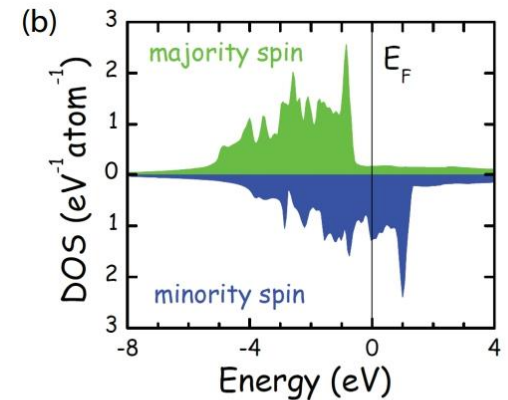
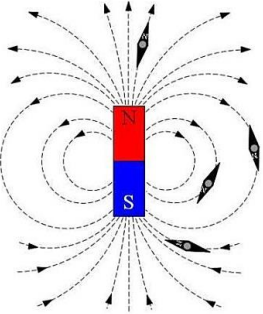


Figure 8.3 - Ferromagnétisme fort (à gauche) et faible (à droite)



$$3d^7 4s^2 \quad n = 9 \quad n_{\uparrow} = 5.3 \quad n_{\downarrow} = 3.7$$

$$m = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) m_s = 1.6 \mu_B$$



Effet du champ démagnétisant
(champ « dipolaire »)

→ Une aimantation uniforme
a un coût énergétique

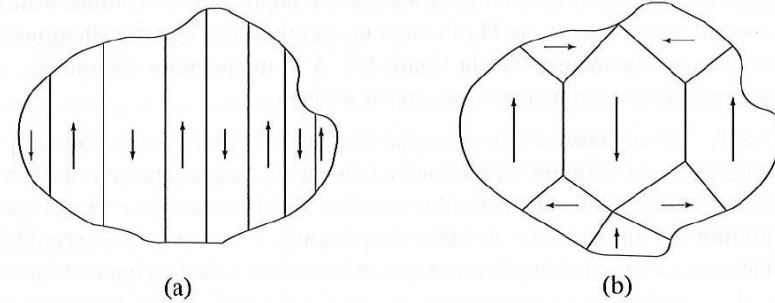


Figure 3.9 - Représentation schématique de la division en domaines
(a) Cristal hexagonal où l'axe sénaire [001] est de facile aimantation
(b) Cristal cubique où les axes quaternaires <100> sont de facile aimantation
(la notation <100> désigne l'ensemble des directions [100], [010] et [001])

Compromis énergétique:

champ dipolaire + échange + anisotropie



Domaines magnétiques

Parois de domaines

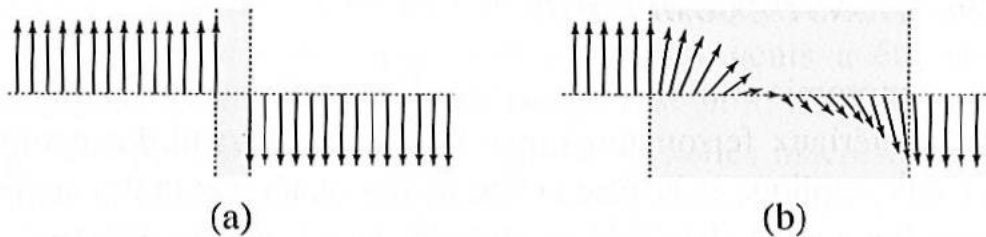


Figure 5.3 - Parois étroites et parois larges

Une paroi étroite (a) sans zone tampon représente un coût élevé en énergie d'échange, tandis qu'une paroi large (b) représente un coût élevé en énergie d'anisotropie.

→ Largeur d'une paroi : $\delta_0 = \sqrt{A/K_1}$

↙ échange
↘ anisotropie

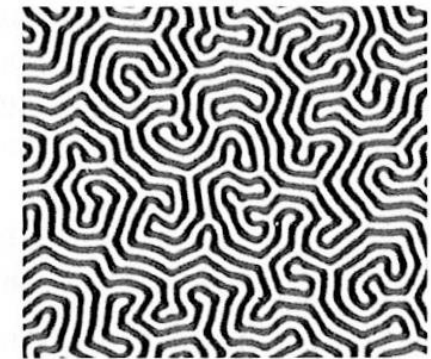


Figure 5.18 - Structure en domaines visualisée par effet Faraday dans une couche de grenat magnétique (largeur des bandes ~ 5 μm)

Domaines de fermeture

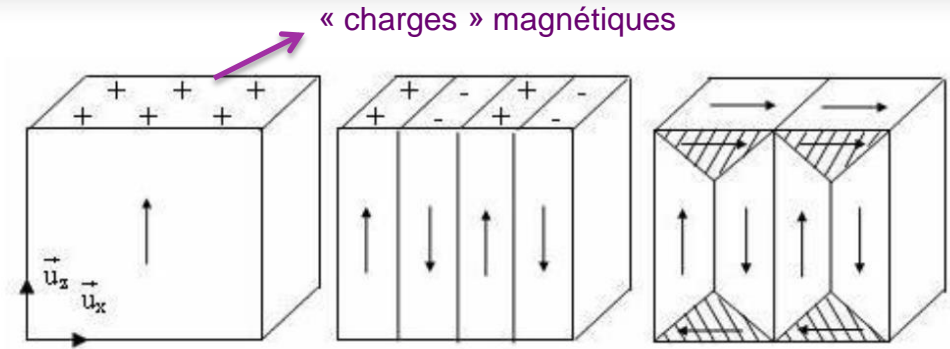


Figure I-1 : diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines.

Les propriétés macroscopiques sont liées aux parois et défauts, à la microstructure et la forme de l'échantillon...

➔ **C'est compliqué !**

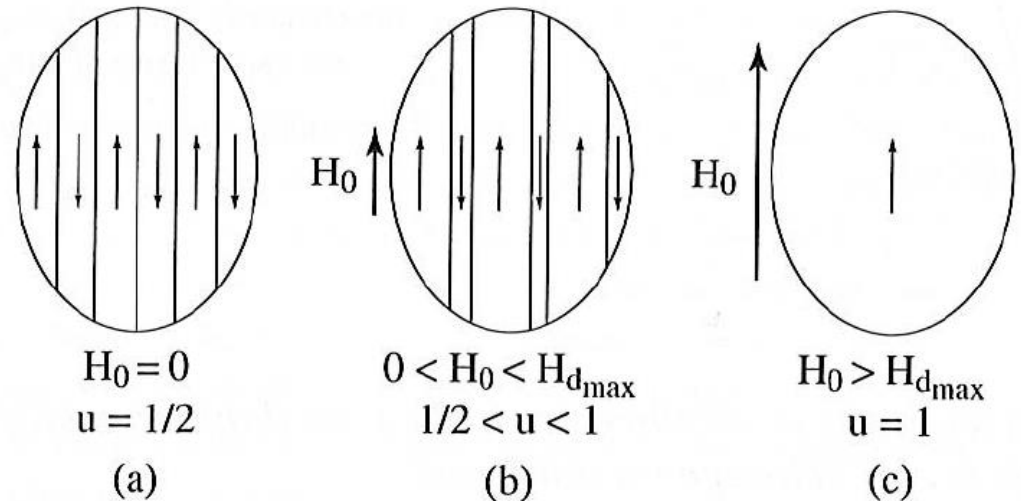


Figure 5.30 - Aimantation d'un cristal uniaxe par déplacement de parois

Les unités :

Unités SI, mais aussi « vieilles » unité cgs.

➔ contribue à rendre le magnétisme très obscur !

- Moment magnétique : $A.m^2$
 - Induction B : Tesla ($T = kg.s^{-2}.A^{-1}$)
 - Aimantation ou champ magnétique H : A/m . ➔ $\mu_0 H$ en T
 - 1 T = 10^4 gauss
 - 1 emu = $10^{-3} A.m^2$ ➔ $1 A/m = 10^{-3} emu/cm^3$
 - 1 erg/cm³ = $10^{-1} J/m^3$
- ➔ 1 Oe = $10^3/(4\pi) A/m$
Donc H = 10000 Oe correspond à $\mu_0 H = 1 T$

Ordres de grandeurs :

Magnéton de Bohr:

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} A.m^2$$

➔ $1 \mu_B \sim 10^{-20} emu$

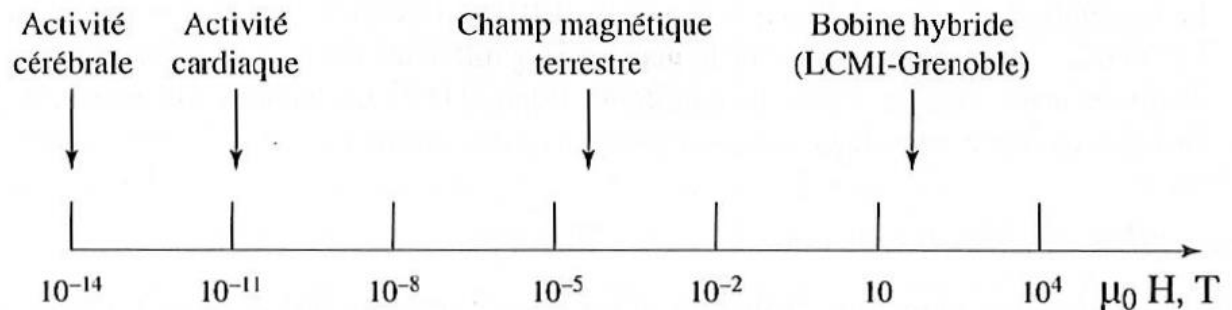
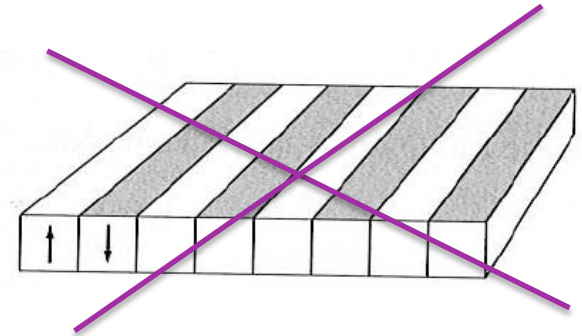


Figure 1.6 - Gamme des champs magnétiques accessibles à l'expérience

Rappel : 1 nm = 10⁻⁹ m

✓ Effet de forme (films minces)

Films minces : dans le cas général, aimantation préférentiellement dans le plan



Différents types de parois

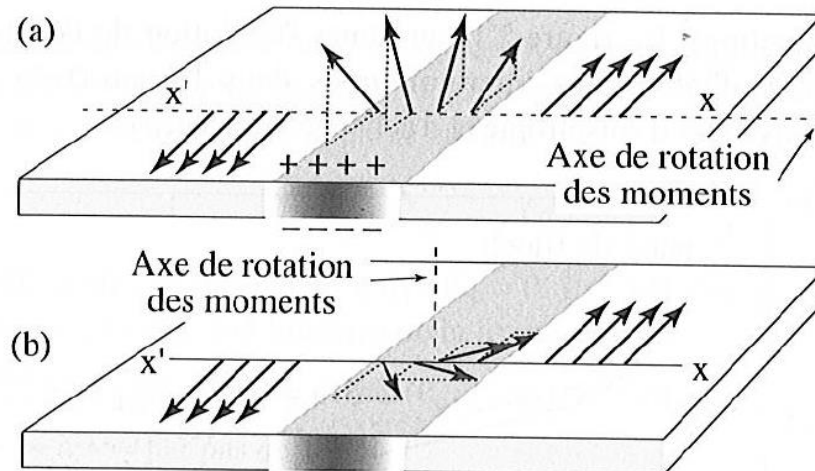


Figure 5.12 - (a) Paroi de Bloch - (b) paroi de Néel

Différentes échelles de longueur

Comparaison entre échange et effet du champ démagnétisant

$$l_{\text{éch}} = \sqrt{A/\mu_0 M_S^2} \quad (\text{quelques nm})$$

Comparaison entre échange et anisotropie $\delta_0 = \sqrt{A/K_1}$

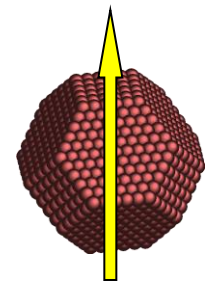
(typiquement, dizaine de nm)

Tailles critique

$$R_D = 36l_{\text{éch}}^2/\delta_0 \quad \text{et} \quad R_{\text{coh}} \approx 5l_{\text{éch}}$$

Un seul domaine
(pas de paroi)

Retournement
cohérent



Macrospin

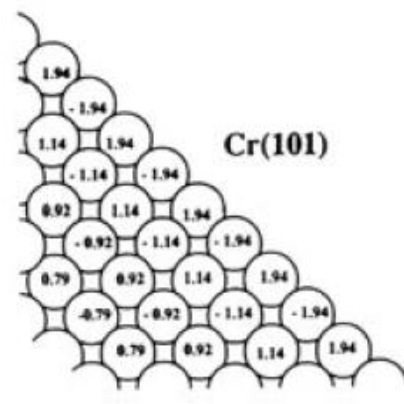
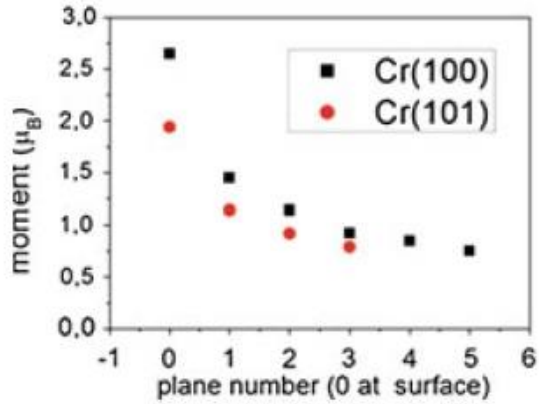
➡ Une particule ferromagnétique = un vecteur !

Moment magnétique classique : $\mu = M_S V$

La situation devient plus simple avec la réduction de taille !

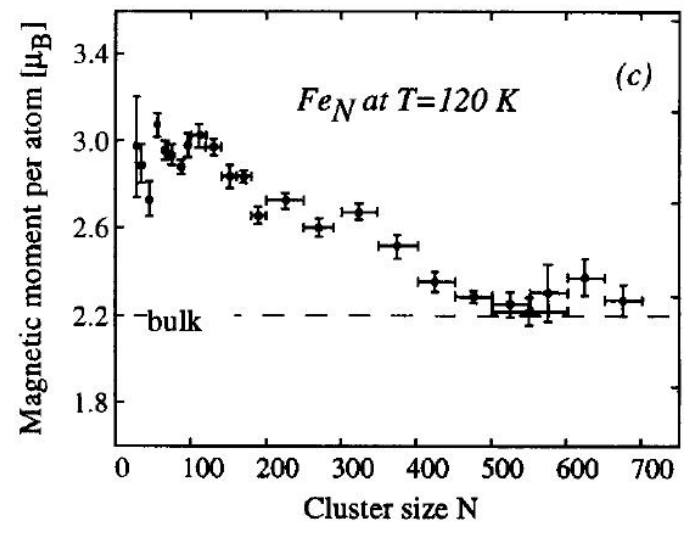
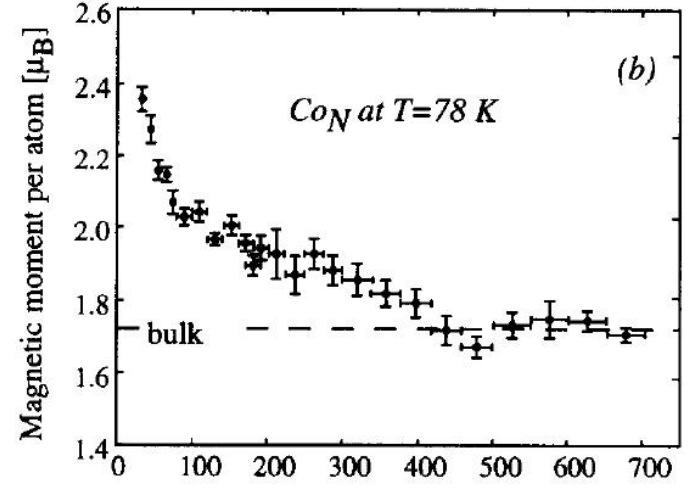
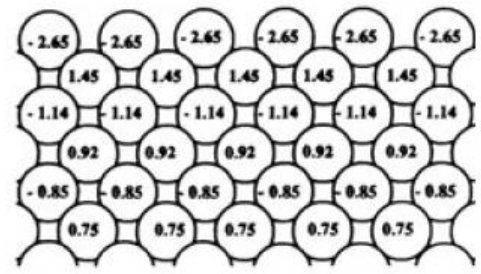
✓ Effets de surface sur les moments magnétiques

➔ Augmentation du moment



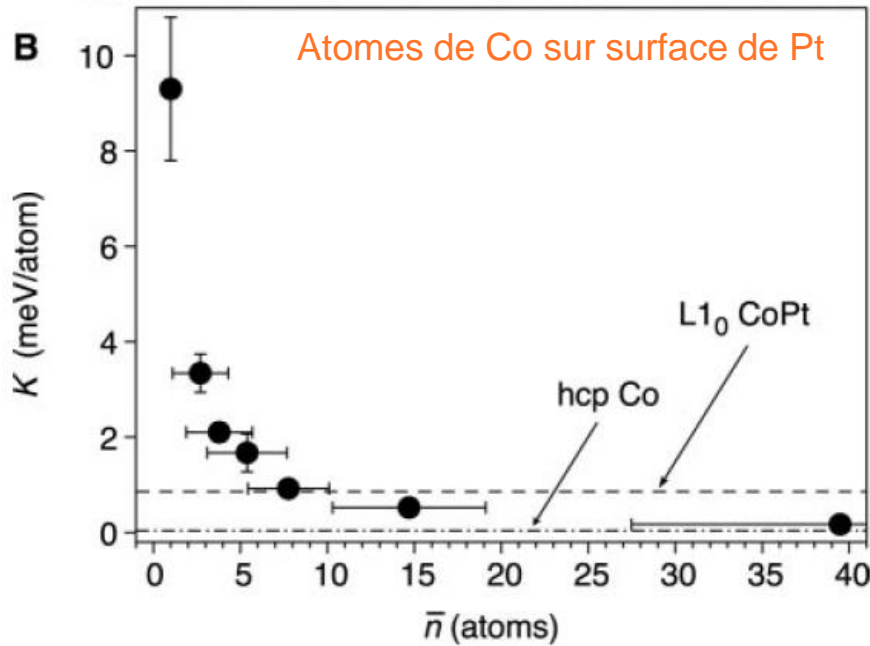
Cr(100)

Surface de chrome



Agrégats libres

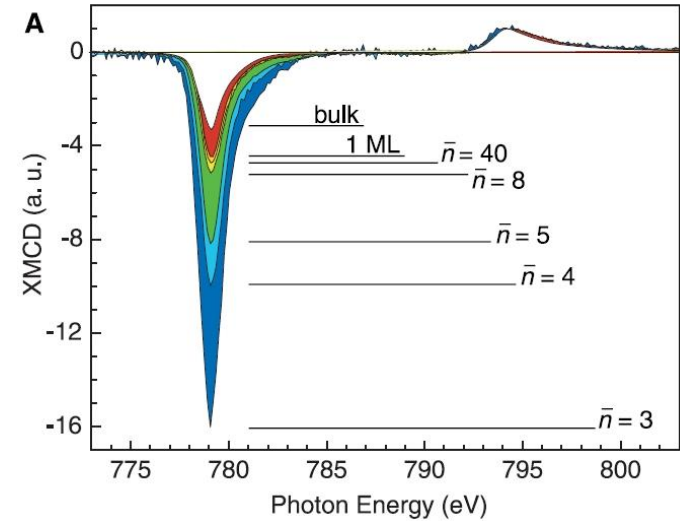
✓ Effets de surface sur l'anisotropie magnétique



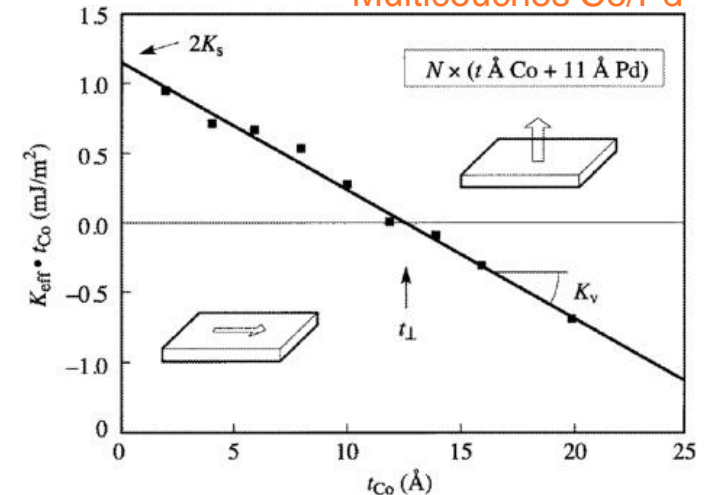
Anisotropie d'interface

➡ Transition entre orientation dans le plan ou perpendiculaire, selon l'épaisseur de Co

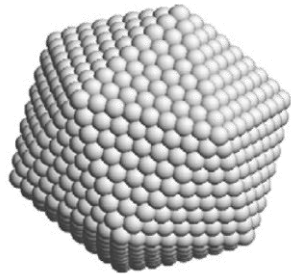
Mesures de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (seuil L du Co)



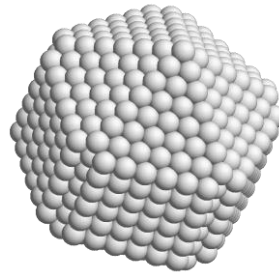
Multicouches Co/Pd



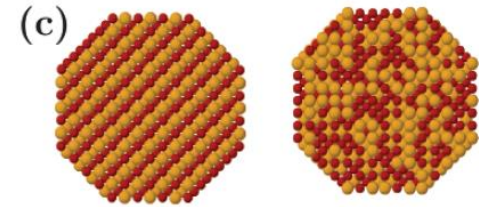
✓ Effets liés à modifications de structures (distorsions, structures qui n'existent qu'à l'échelle nanométrique...)



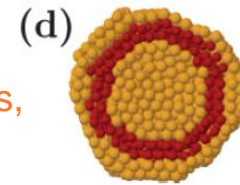
Icosaèdre



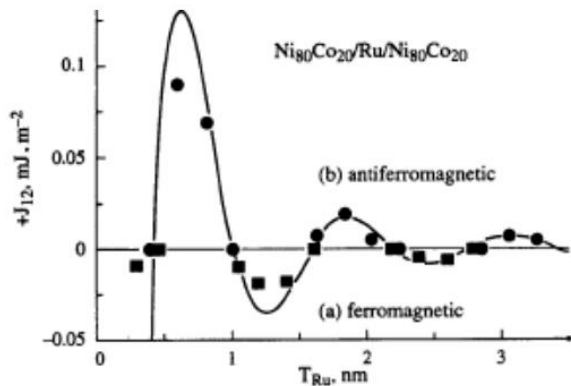
Decaèdre



Particules bi-métalliques, alliages

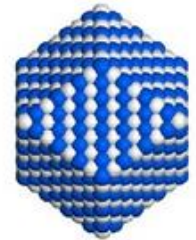
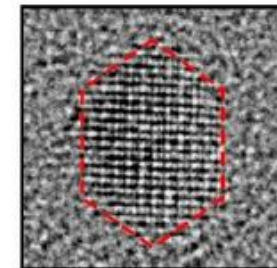


+ autres effets (ordre magnétique, dynamique, couplages)



Trilayer $Ni_{80}Cu_{20}/Ru/Ni_{80}Cu_{20}$

Ex. FeRh



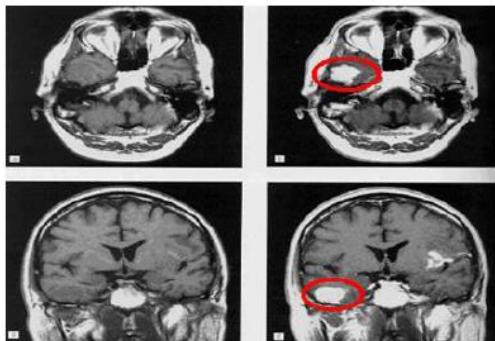
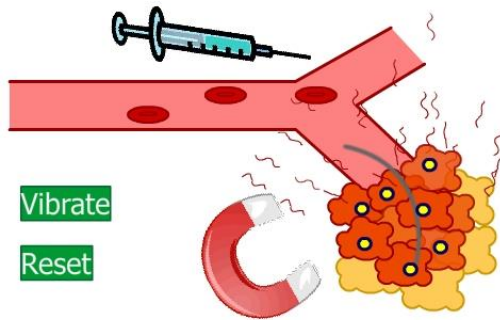
Ordre ferromagnétique à basse température, au lieu d'antiferromagnétique

Questions fondamentales

➔ Comprendre le magnétisme à l'échelle nanométrique

Nanoparticules = intermédiaire entre la molécule et le solide massif

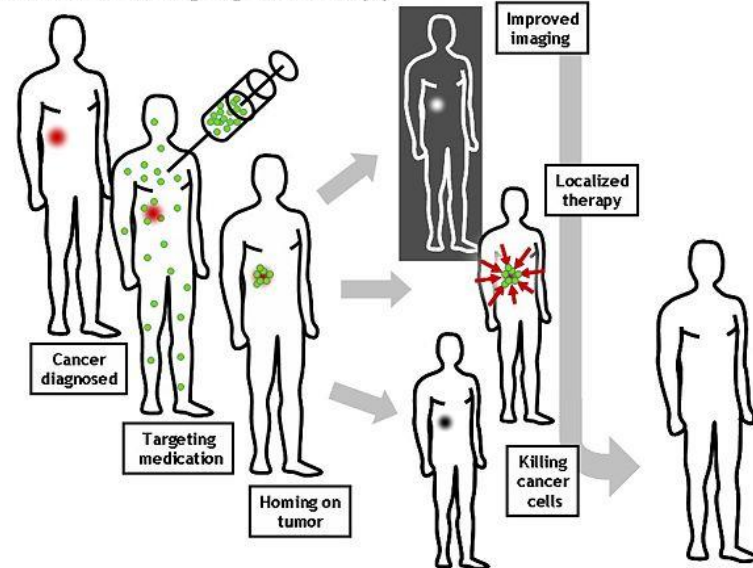
Applications potentielles



✓ Biologie/santé

- Ciblage de médicament
- Hyperthermie (traitement du cancer)
- Agent de contraste pour IRM

Molecular imaging & therapy



- ✓ Catalyse → Propriétés catalytiques des métaux de transitions (et alliages)
- ✓ Spintronique (mémoires, transistors, résonateurs, capteurs...)

→ électronique utilisant le spin des électrons

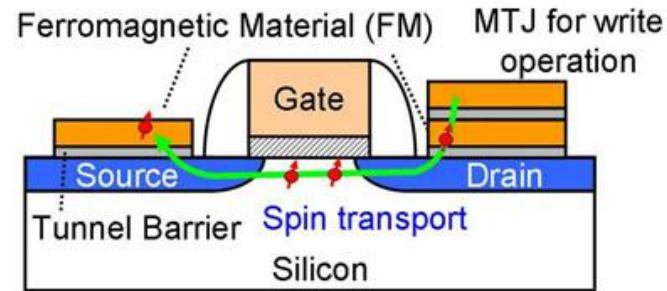
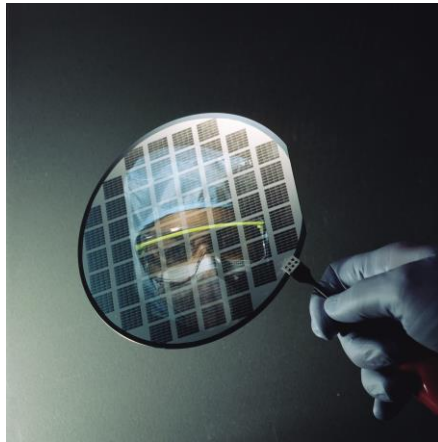
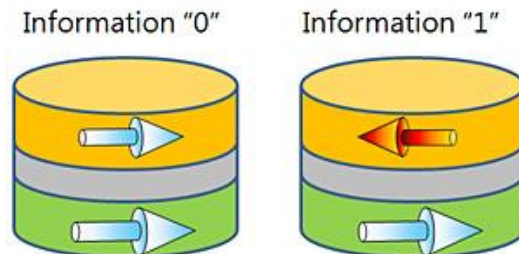


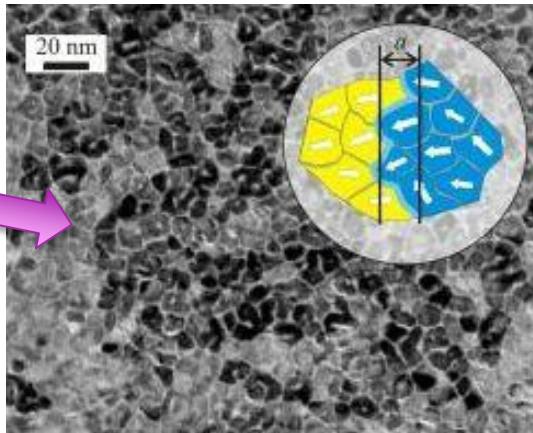
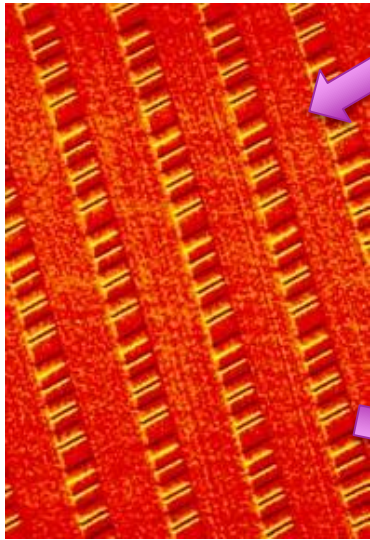
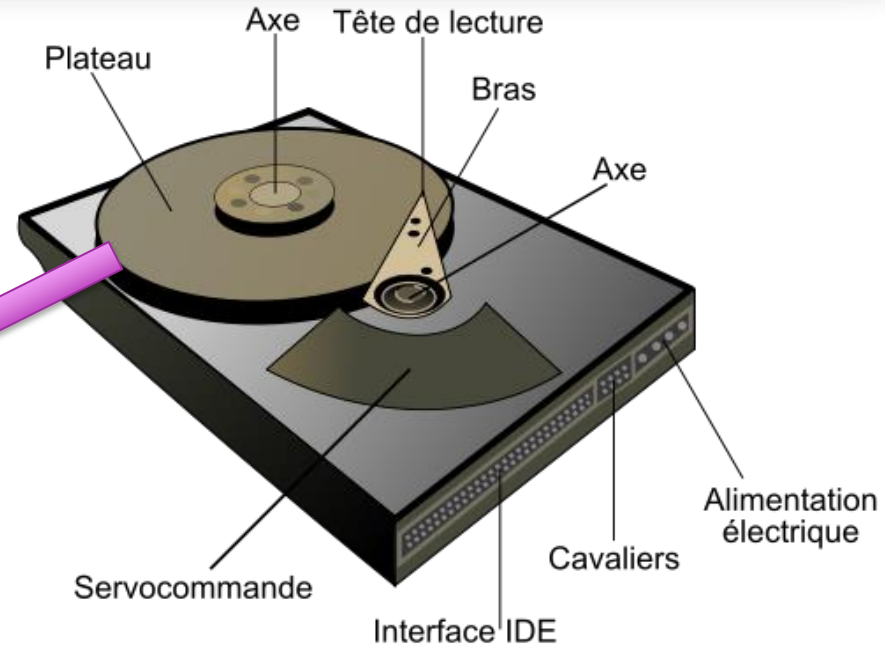
Diagram of Toshiba's spintronics-based MOS field-effect transistor

- ✓ Stockage d'information

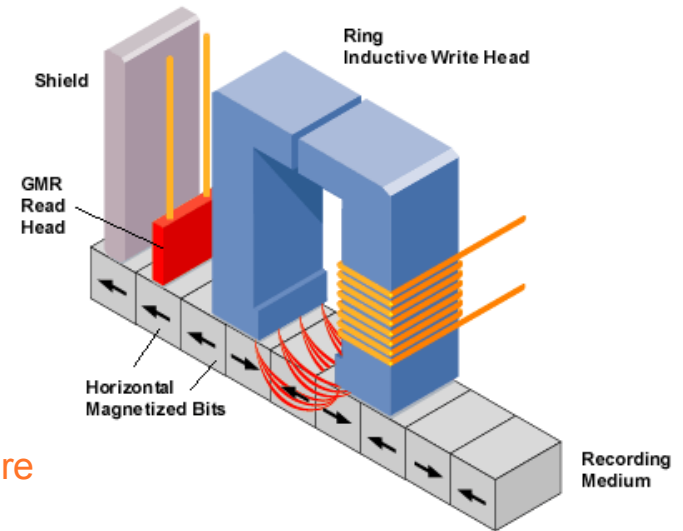


Disque dur

Disque dur



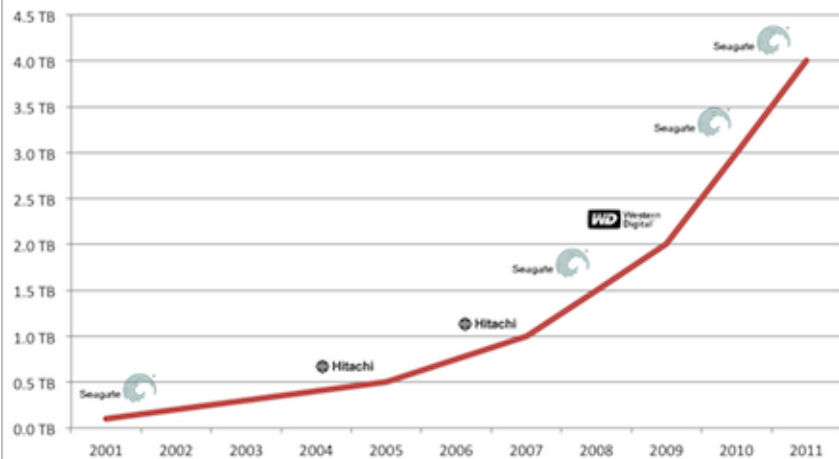
Stockage d'information avec des grains magnétiques: 0 ou 1 selon l'orientation du moment magnétique.



Tête d'écriture et de lecture

Toujours plus d'information par unité de surface !

Hard Disk Drive Capacity Trend Since 2001



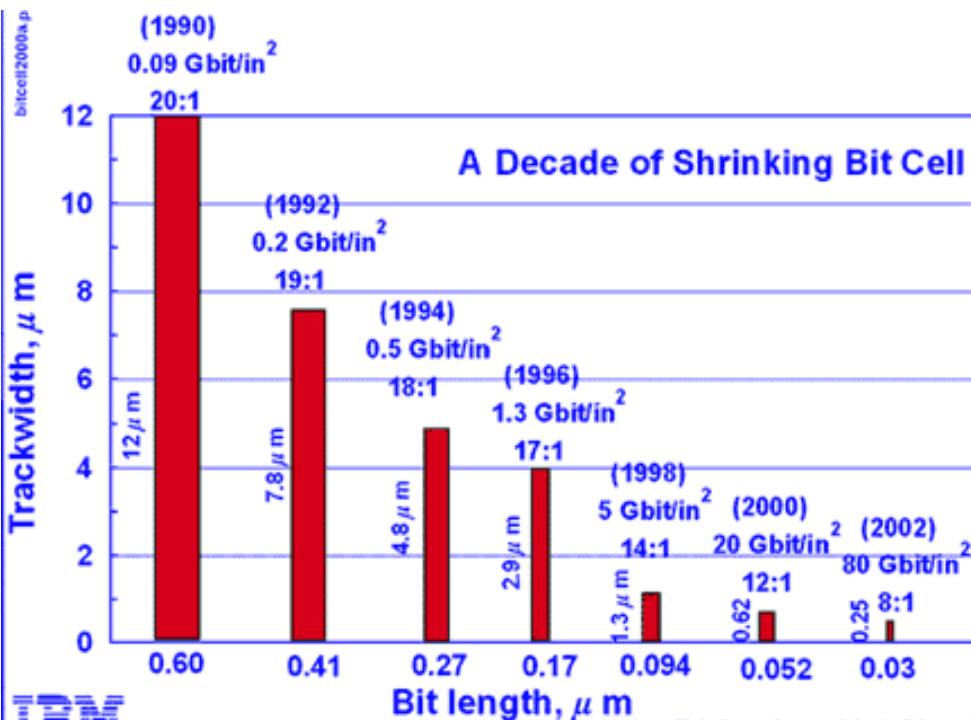
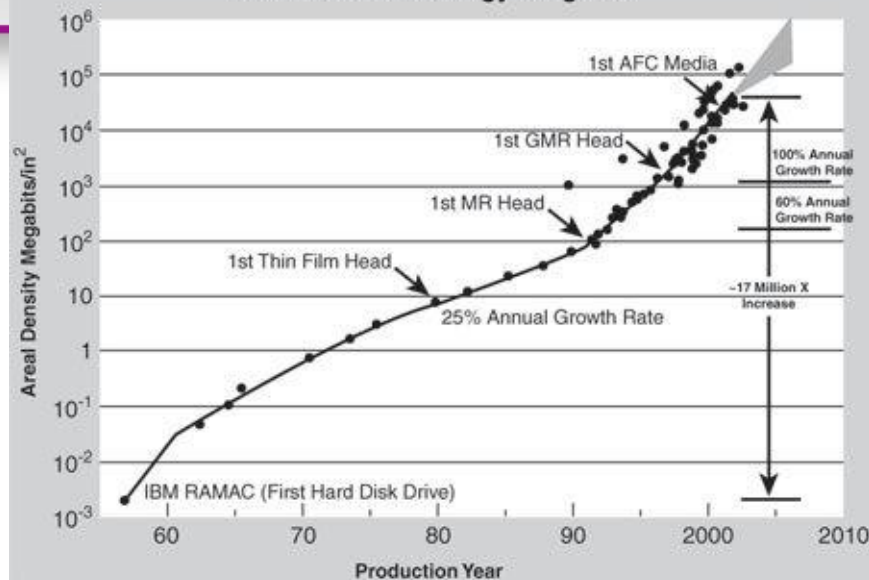
Changements de technologie

Grains petits, très proches

➔ Pb. de signal et de stabilité

Taille = dizaines de nanomètres

Areal Density 45 Years of Technology Progress

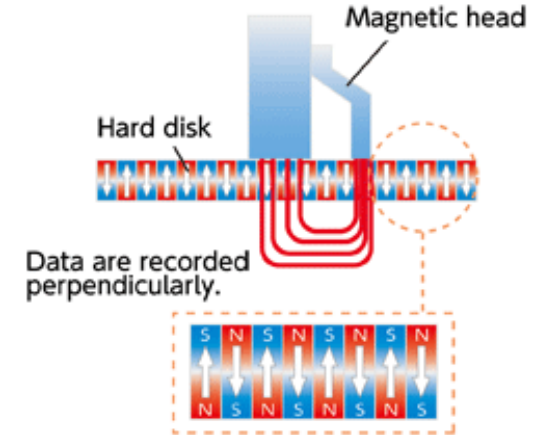
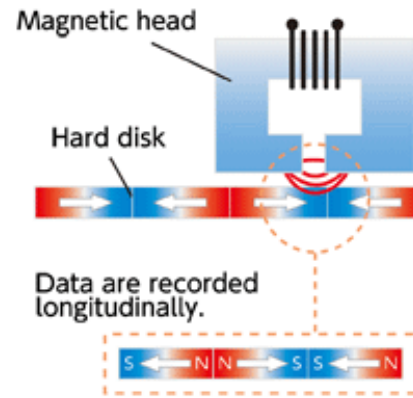


Utilisation de couches à aimantation perpendiculaire (changement de matériaux)

Amélioration de la détection, et des techniques d'écriture.

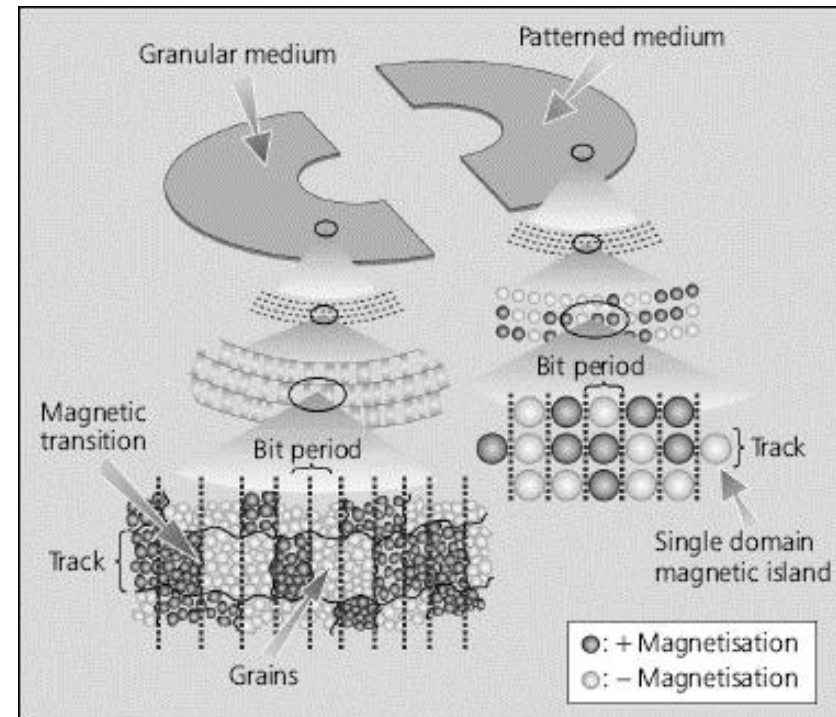
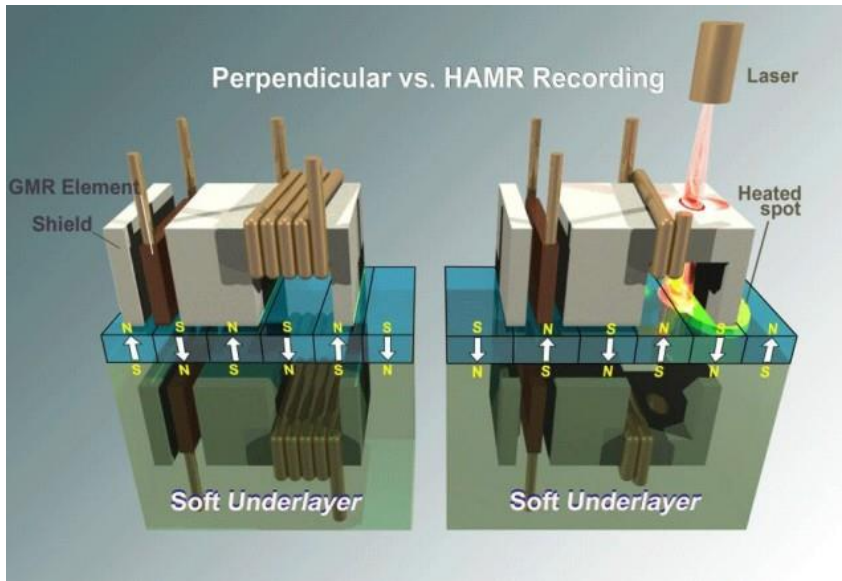
Longitudinal magnetic recording

Perpendicular magnetic recording



This method is not appropriate for high-density recording because the magnetization directions face each other, weakening their magnetism.

The interaction of neighboring magnetic fields is weak, realizing high-density recording with high data storing capacity.

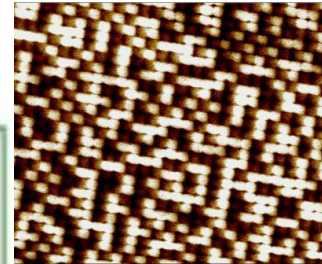
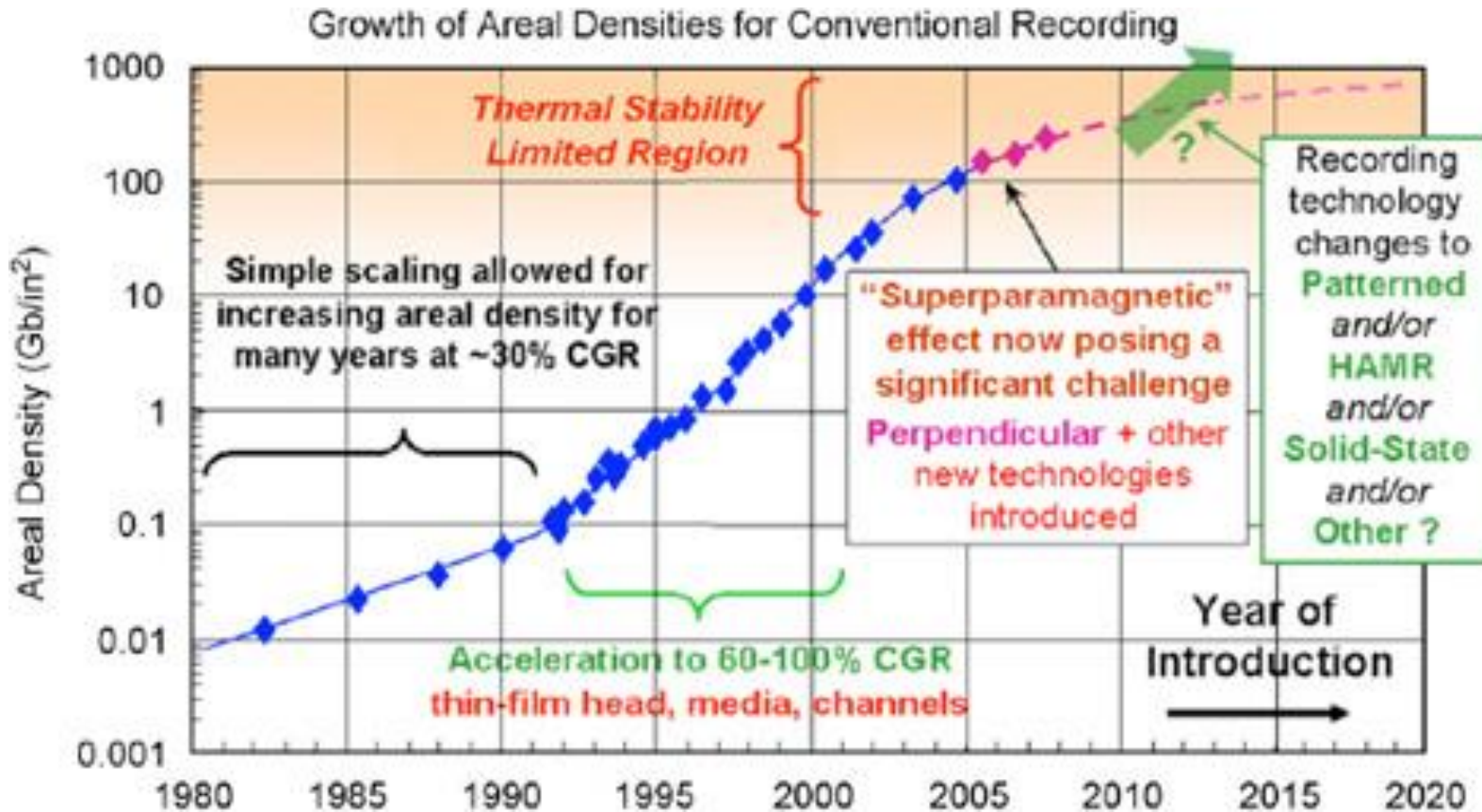


➡ Vers le stockage d'information sur un nanoaimant unique (monodomaine)

Problème majeur : stabilité d'un nanoaimant

Fluctuation aléatoire de l'aimantation
à cause de l'agitation thermique

➔ **Superparamagnétisme**



Le superparamagnétisme

Changement d'orientation du macrospin

➔ Barrière d'énergie ΔE : énergie d'**anisotropie**

Anisotropie uniaxiale = deux directions de facile aimantation
($\theta = 0$ et 180°)

La barrière diminue avec la taille.

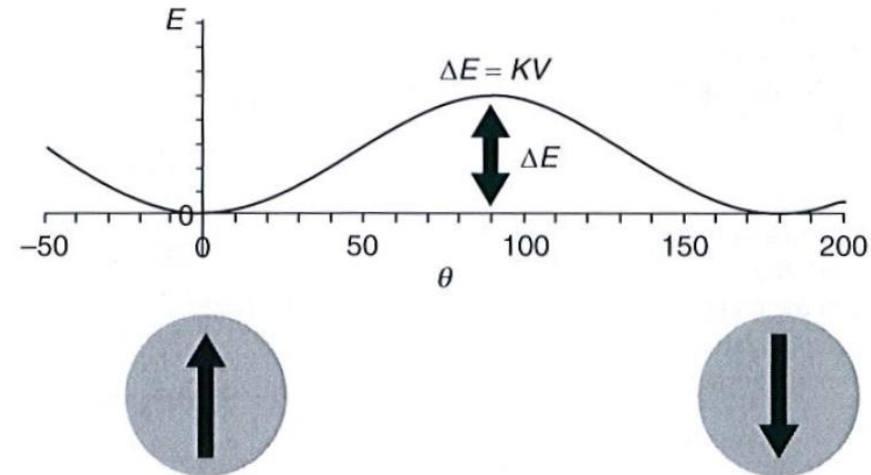
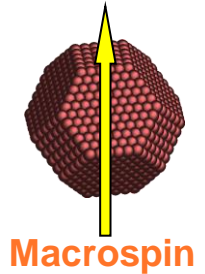
➔ $\Delta E = E_{\text{ani}} = K_{\text{eff}} V$
➔ Constante d'anisotropie

Fréquence de retournement (switching) :

$$v = v_0 \exp(-E_{\text{ani}} / k_B T)$$

➔ Temps de stabilité d'une orientation : $\tau = 1/v$

Ex.: pour une particule de Co de 3 nm de diamètre, le moment magnétique se retourne toutes les 2 ns environ (à T ambiante).



Conséquence du superparamagnétisme

- ➔ Particule « bloquée » (orientation fixe du moment) à basse température mais...
au-dessus d'une certaine température, la particule se comporte comme un « super-atome » paramagnétique

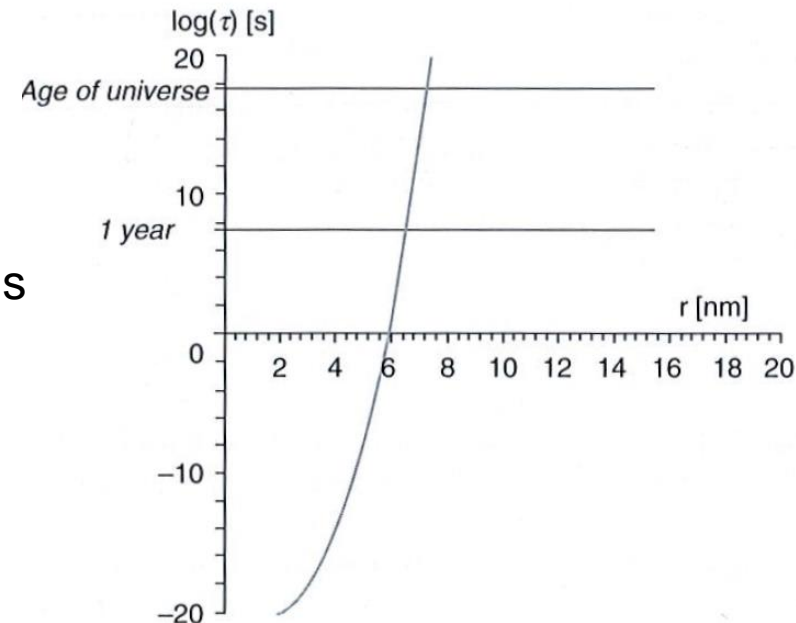
Les particules sont bien ferromagnétiques, mais ne présentent **en moyenne** aucune aimantation rémanente

Stabilité requise : stockage stable pendant 10 ans

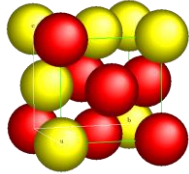
- ➔ Contrainte sur temps τ

Diminution de taille possible uniquement si K_{eff} suffisamment grand

- ➔ Matériaux à **forte anisotropie magnétique**
Jouer sur la composition, surface, interface...

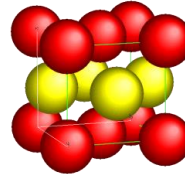


Phase A1



Chimiquement désordonnée

Phase L1₀



Chimiquement ordonnée

La phase L1₀ possède une anisotropie très élevée ($K_{\text{eff}} \sim 5 \text{ MJ/m}^3$)

➡ Anisotropie due à l'empilement Co/Pt (anisotropie magnétocristalline)

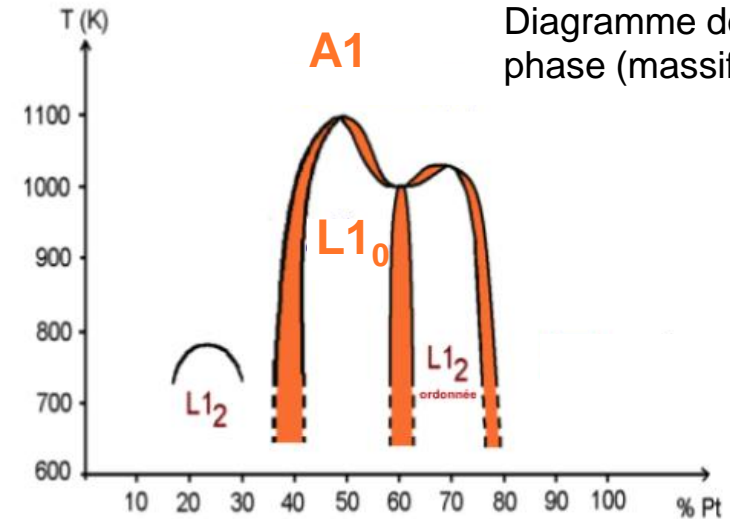
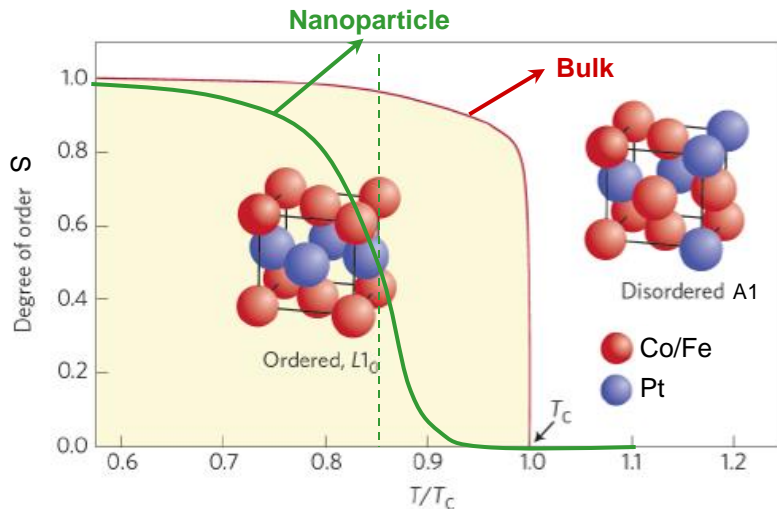
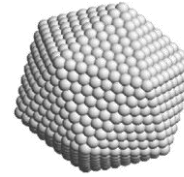


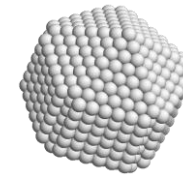
Diagramme de phase (massif)

- Mise en ordre chimique par recuit
➡ Difficulté de synthèse (taille, pollution...)
- Transition d'ordre chimique adoucie et décalée pour les tailles nanométriques
➡ Taille limite pour la stabilité de la phase L1₀ ?

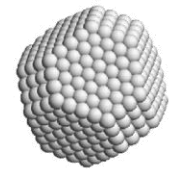
- En fonction de la taille, compétition entre différentes géométries.



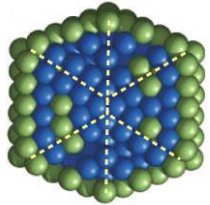
Icosaèdre



Décaèdre



Octaèdre tronqué



Core-shell icosahedron with depleted subsurface shell

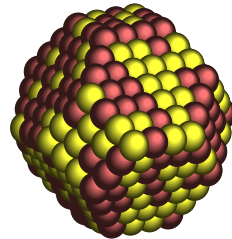


- Prédictions théoriques



Un décaèdre avec ordre "L1₀" est favorable.

Particule de 2,7 nm de diamètre
(586 atomes) :
45% des atomes en surface



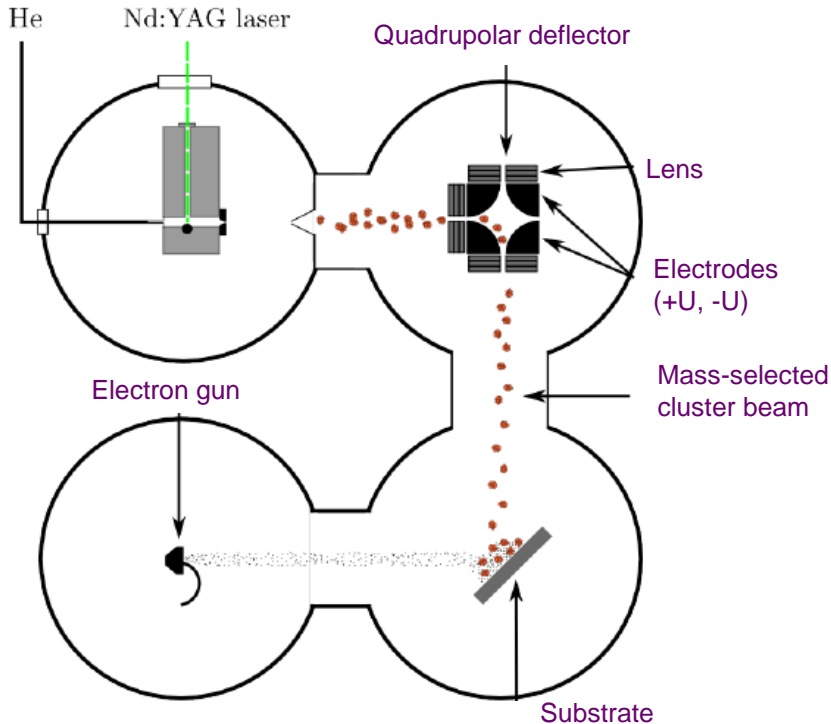
Les propriétés magnétiques peuvent être différentes de la phase massive

Difficile de déterminer les propriétés intrinsèques de nanoparticules de CoPt chimiquement ordonnées



Combiner caractérisation **structurale** et **magnétique**

Dépôt de particules préformées (voie physique)



Low energy cluster beam deposition (source à vaporisation laser)

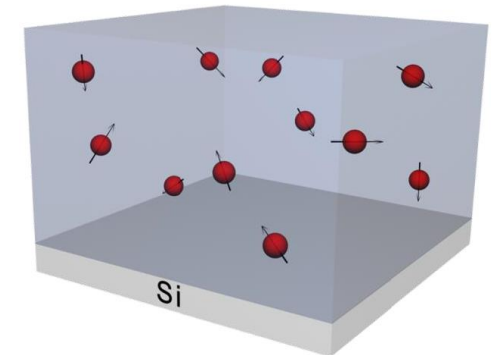
- ✓ Dépôt sous ultra-haut vide
- ✓ Composition ajustable
- ✓ Couche de couverture ou matrice



- Protéger les particules
- Éviter la coalescence

- ✓ Possibilité de tri en taille
(taille typique ~3 nm de diamètre)

- Dépôt aléatoire
- Assemblées diluées de particules, suffisamment espacées pour **éviter les interactions magnétiques**



Modélisation pour une assemblée de **macrospins**, indépendants, orientés aléatoirement

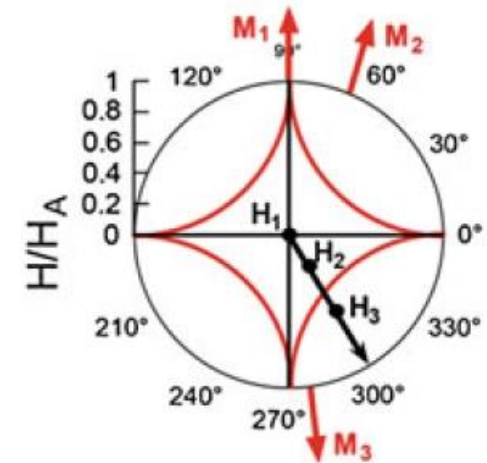
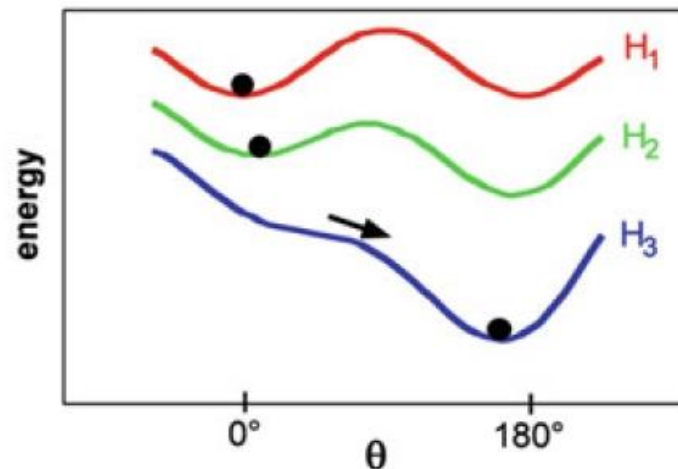
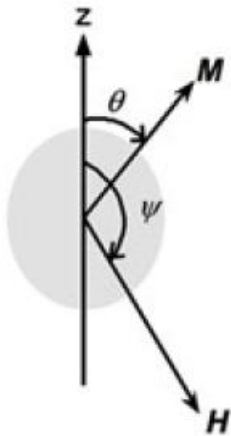
➔ ajustement de courbes expérimentales pour déterminer la distribution de **taille magnétique**, et l'**anisotropie magnétique**

Comportement magnétique d'un macrospin

$$E(H, \theta, \phi) = E_H(\theta, \phi) + E_{\text{ani}}(\theta)$$

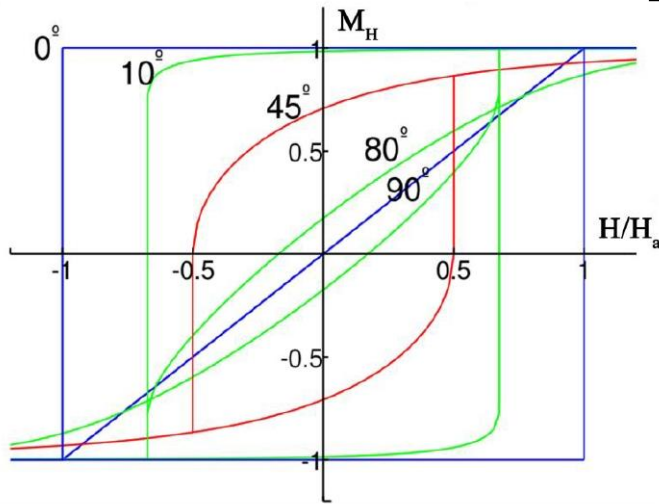
Dipôle dans un champ : $-\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$

Anisotropie : $K \sin^2 \theta$



Paysage énergétique ➔ Orientations d'équilibre, champ de retournement

Cycle d'hystérésis de Stoner-Wohlfarth

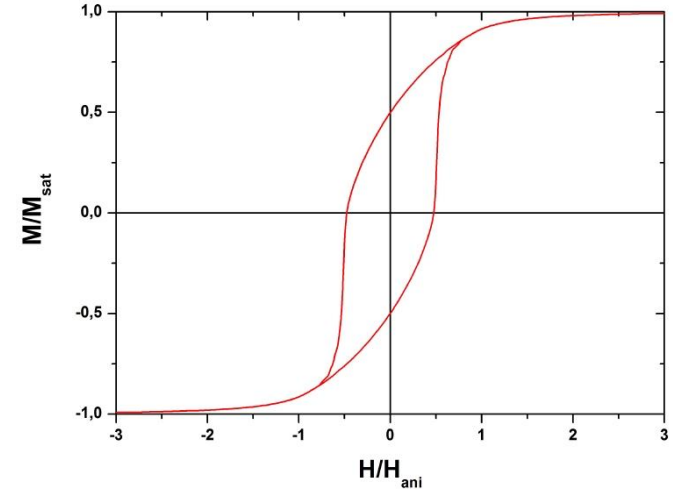


Moyenne sur les orientations



$$M_R = 0,5 M_S$$

$$H_C \sim K_{\text{eff}} / (\mu_0 M_S)$$



✓ À température nulle Le système reste dans un puits d'énergie

✓ Plus délicat à température non nulle Franchissement (dynamique) des barrières d'énergie

Néel-Brown : $v = v_0 \exp(-E_{\text{ani}} / k_B T)$

Quand le temps de renversement ($\tau = 1/v$) est grand devant le temps de mesure τ_m , on est dans le régime **superparamagnétique**

Les deux puits sont peuplés de manière identique : pas de rémanence.

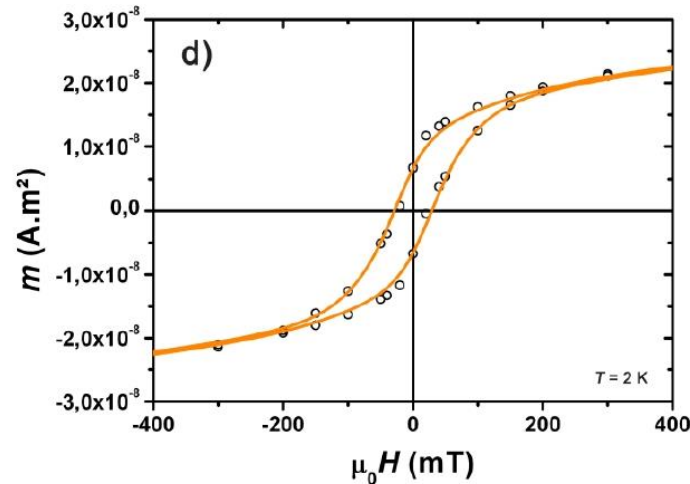
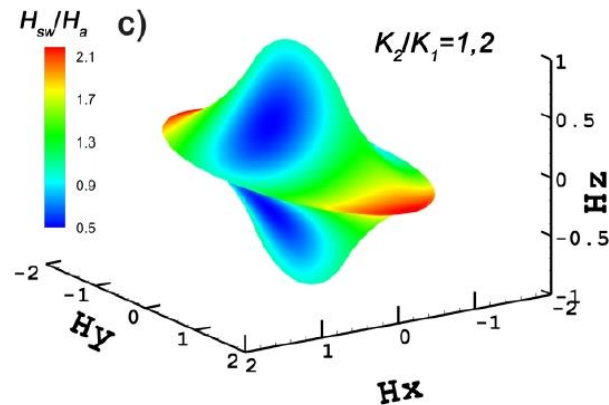
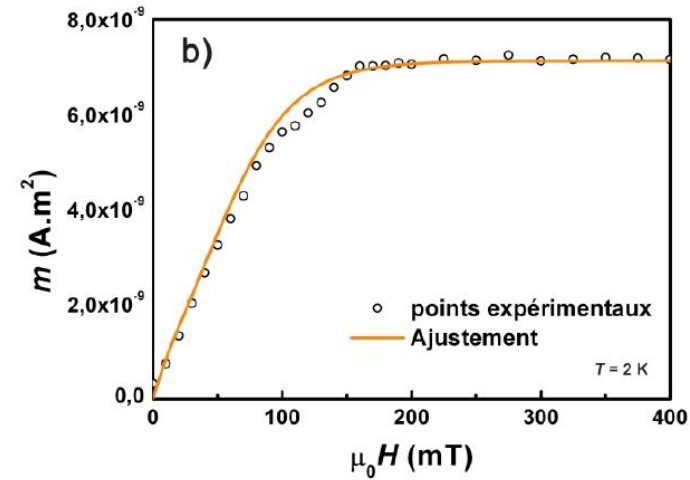
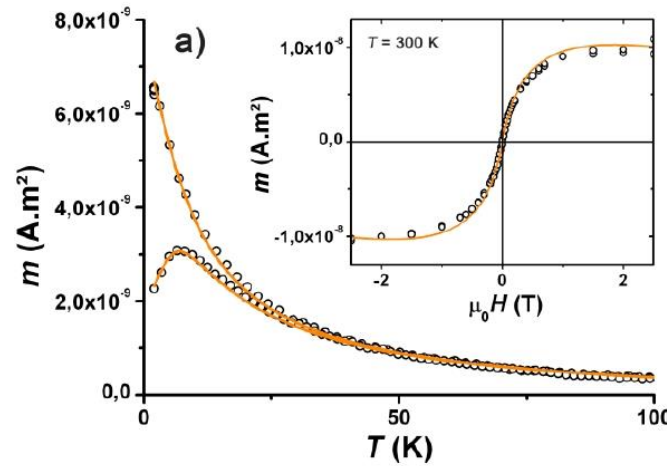
Correspond à une **température de « blocage »** T_B

Modèles valides



Ajustement de différents types de mesure pour déterminer les propriétés intrinsèques

Courbes $M(H)$ dans régime superparamagnétique et bloqué, susceptibilité à bas champ (ZFC/FC), courbe de rémanence isotherme...



Assemblée de particules de Co diluées dans du carbone

Particules de CoPt triées en taille (3 nm)

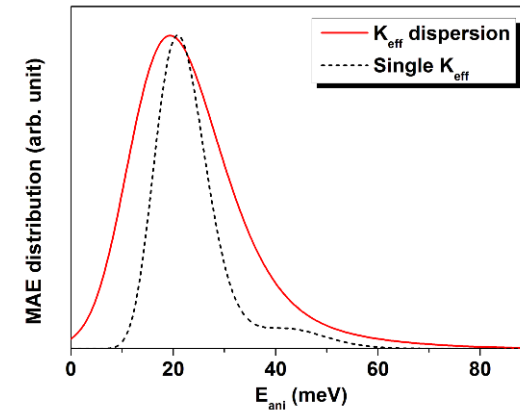
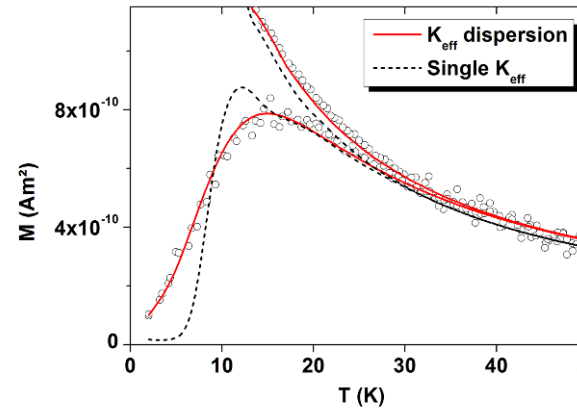
Le modèle habituel $E_{\text{ani}} = K_{\text{eff}} V$ n'est plus valide



Dispersion de constante d'anisotropie : plusieurs K_{eff} pour une même taille

Distribution gaussienne de K_{eff} :

- ✓ Dispersion relative ~ 40%
- ✓ $\langle K_{\text{eff}} \rangle \sim 200 \text{ kJ/m}^3$

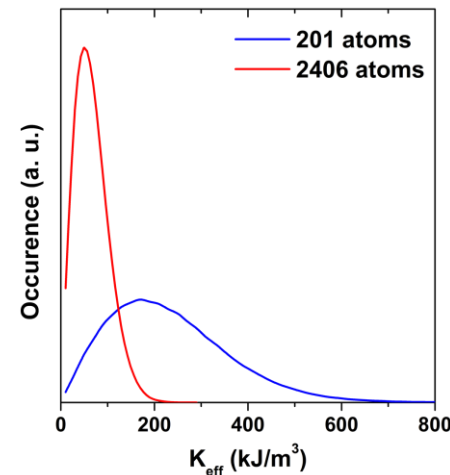
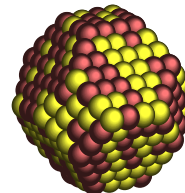


Dispersion non détectable pour des particules non triées en taille

Origine physique ?

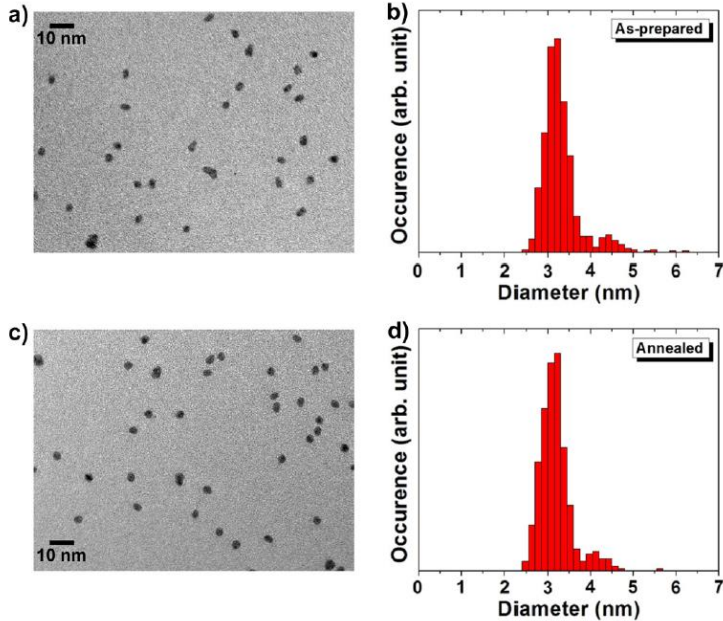
Effet de nano-alliage

- ✓ Composition
- ✓ Ordre chimique
- ✓ **Configuration atomique**

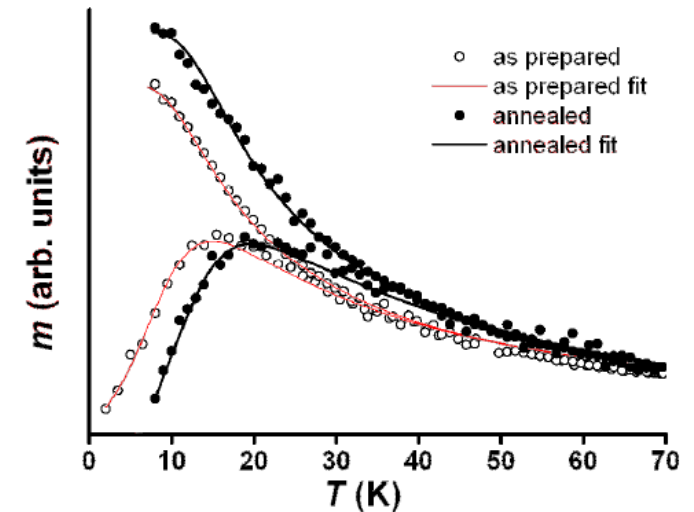
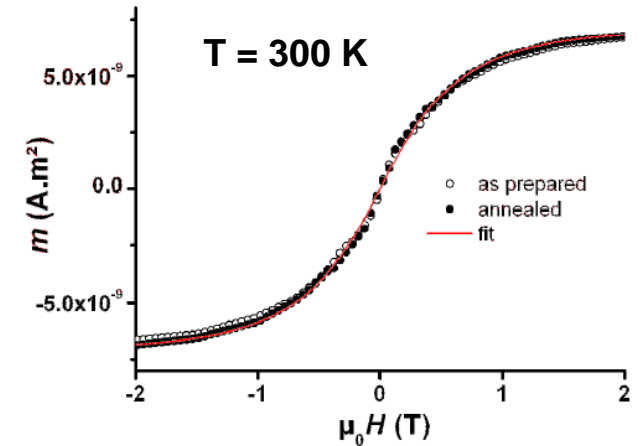


K_{eff} distribution calculated for chemically disordered CoPt particles

Effet d'un recuit



Pas de modification de la distribution de taille



Évolution de l'anisotropie magnétique

	As prepared	Annealed
$D_m \text{ (nm)}$	3.12 ± 0.1	3.12 ± 0.1
$\omega \text{ (nm)}$	0.22 ± 0.05	0.22 ± 0.05
$K_{eff} \text{ (kJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	218 ± 20	293 ± 30
$\omega_K \text{ (kJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	$37\% \pm 5\%$	$28\% \pm 5\%$

Augmentation **bien plus faible** que ce qui est observé dans le massif

Pour fixer les idées avec $K_{eff} = 5 \text{ MJ/m}^3$ et $D = 3 \text{ nm}$ $\rightarrow T_B = 200 \text{ K}$

- ✓ Détermination des moments magnétiques atomiques
➔ Augmentation avec le recuit

- ✓ Détermination de l'environnement local (EXAFS)

Changement d'environnement des atomes de Co et Pt avec le recuit



Transition
A1 → L1₀

Distances différentes autour des atomes de Co et de Pt :

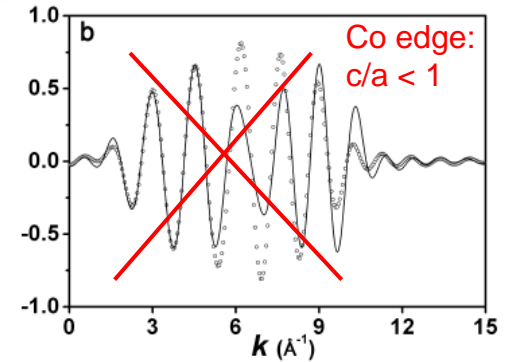
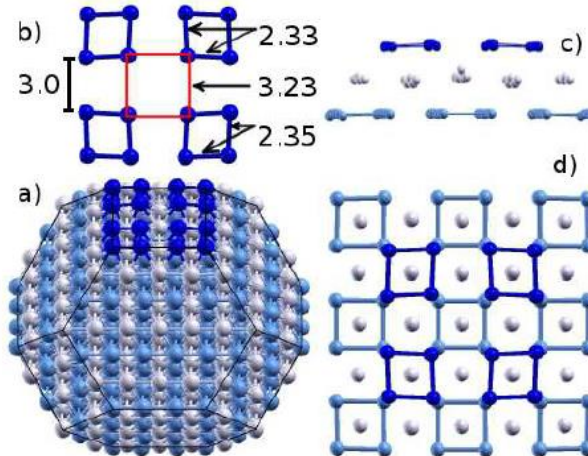
$$d_{\text{Pt-Pt}} \neq d_{\text{Co-Co}}$$

Calculs théoriques

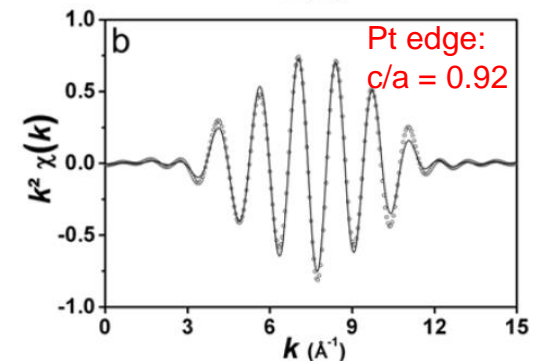
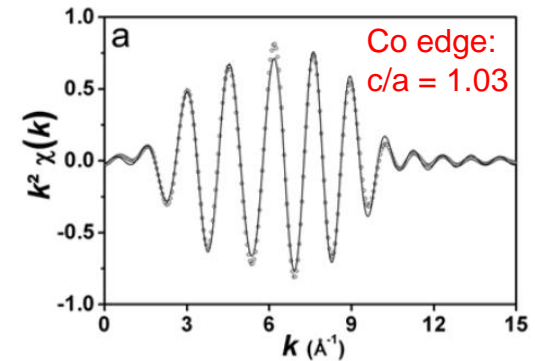


Déformations par rapport à un cristal parfait

Forte relaxation des distances Co-Co, à cause de la surface



Déformation du cristal
différente du massif



Coexistence de différentes structures et notamment, plusieurs “variants” $L1_0$ dans une même nanoparticule

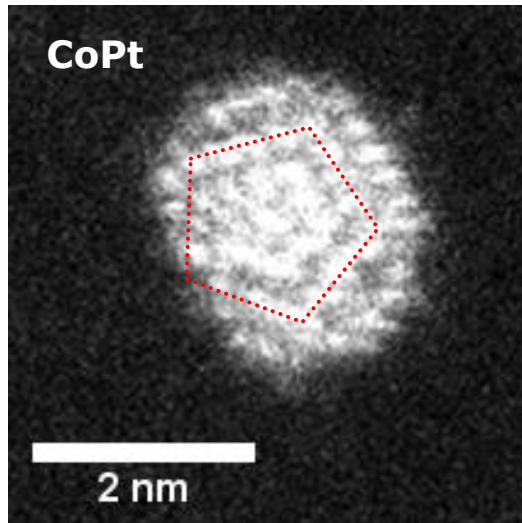
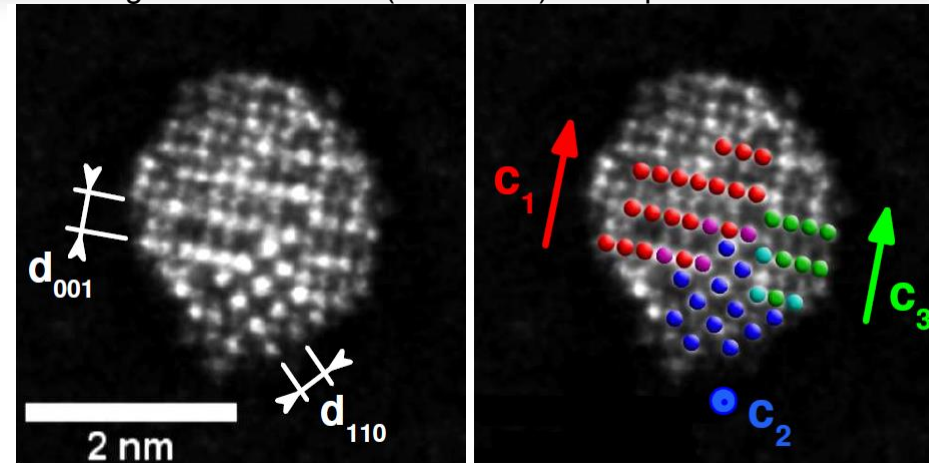


Image STEM-HAADF

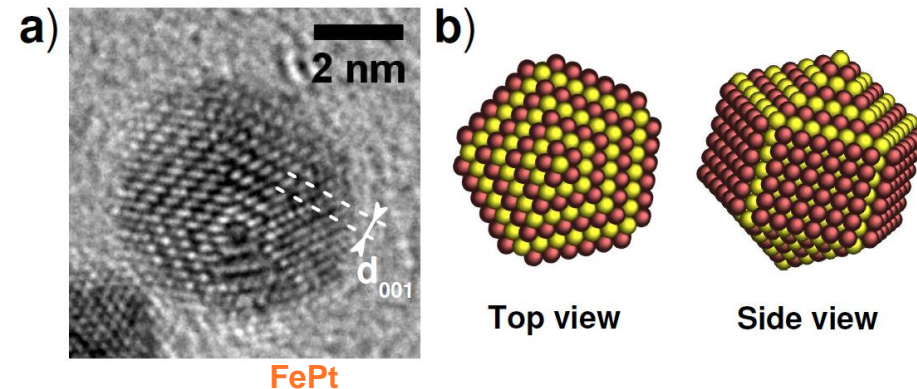
Image STEM HAADF (Z contrast) d'une particule de CoPt



Particules décaédriques avec ordre chimique

➡ Cinq domaines $L1_0$ selon différentes directions

Structure prédite par la théorie



➡ Pistes pour expliquer la **diminution de l'anisotropie** magnétique et la **dispersion de K_{eff}** .

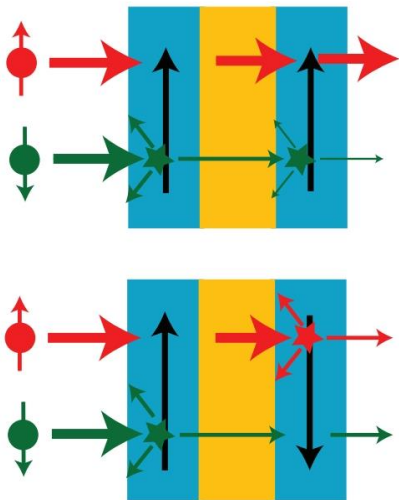
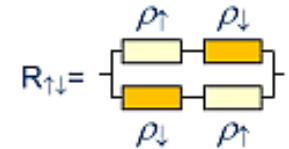
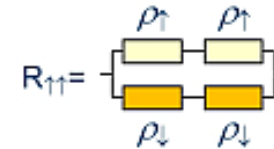
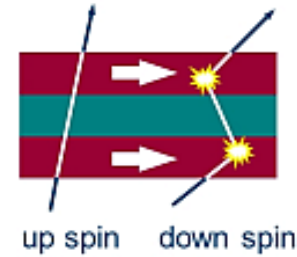
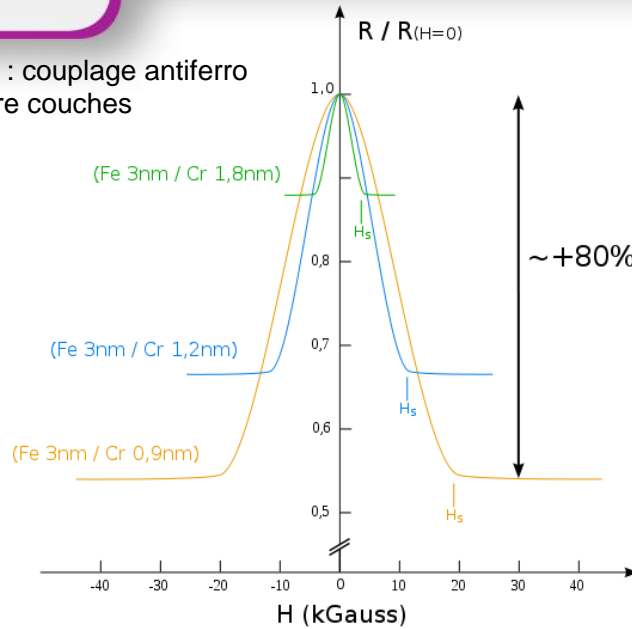
- Les tendances dans la recherche en nanomagnétisme

(vision incomplète et subjective...)



Albert Fert
Prix Nobel de
physique en 2007

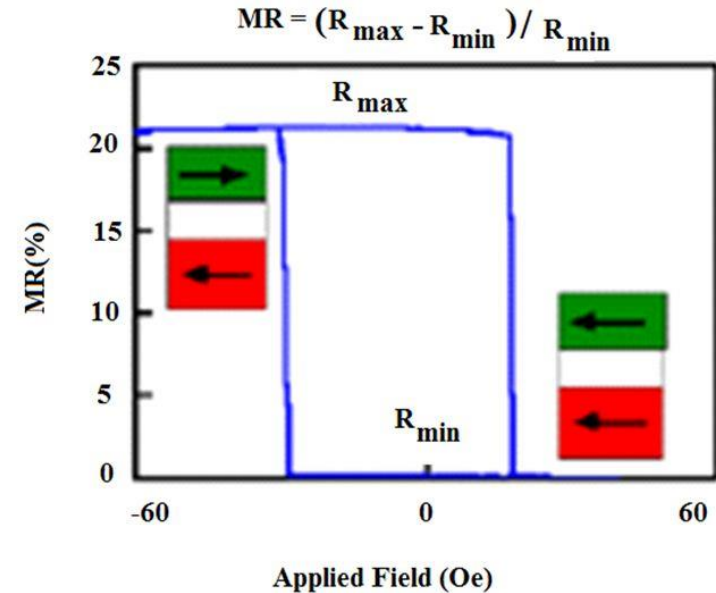
Rq. : couplage antiferro
entre couches



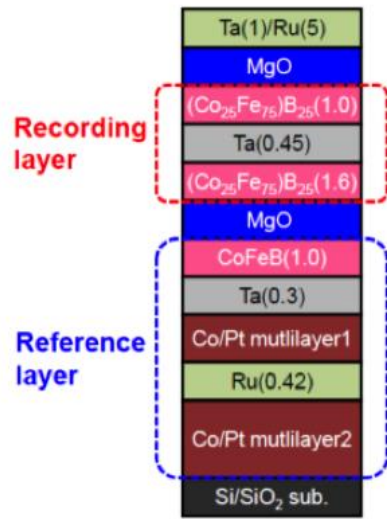
Magnétorésistance géante (GMR)

Effet de l'orientation magnétique relative des couches sur la résistance

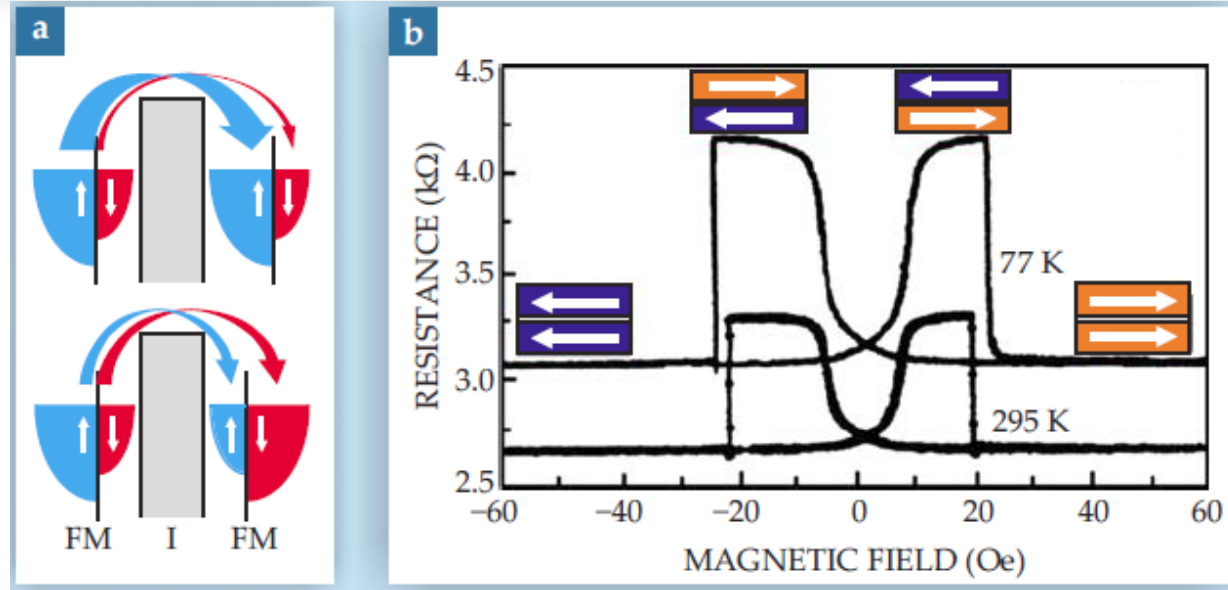
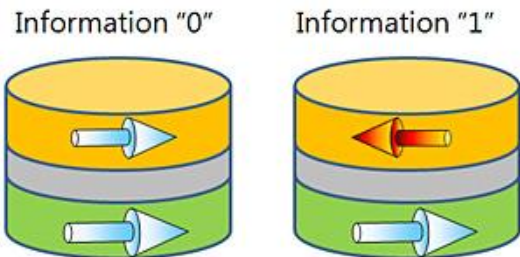
➡ R_{\max} pour configuration antiparallèle



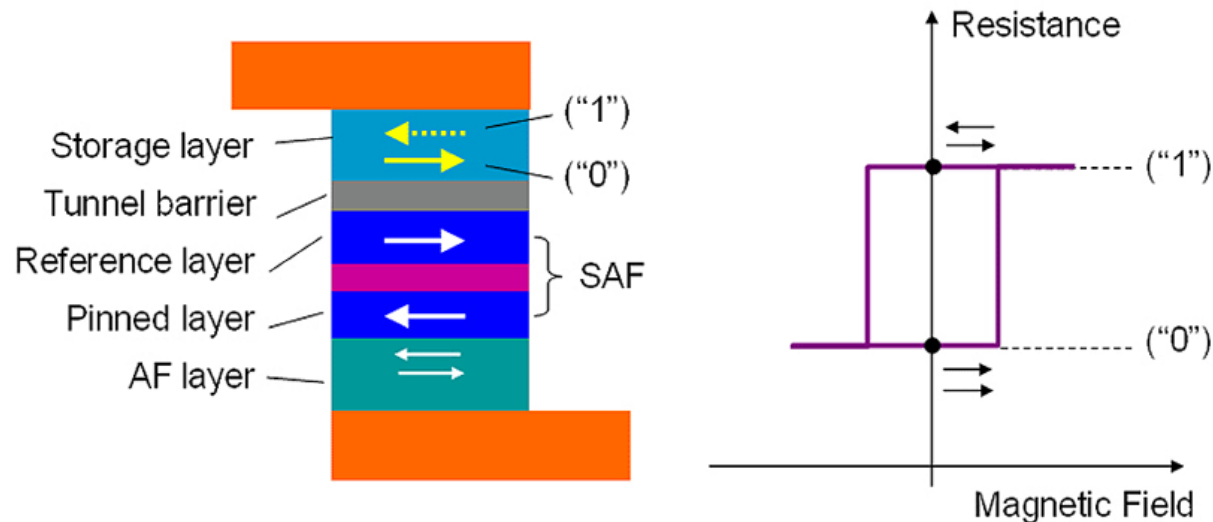
De la GMR à la TMR: Tunnelling magneto-resistance

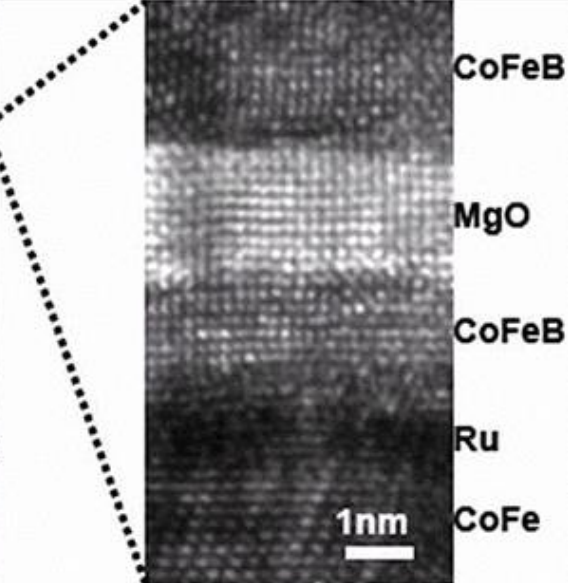
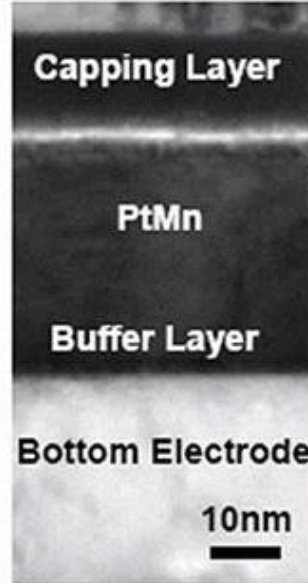
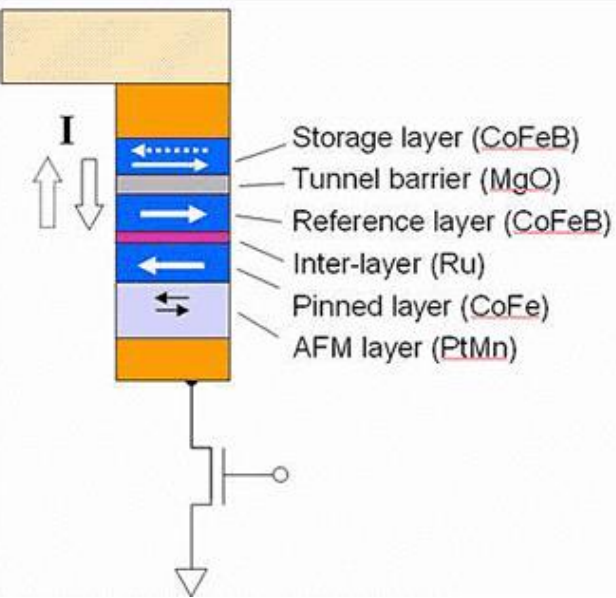


Stockage d'information



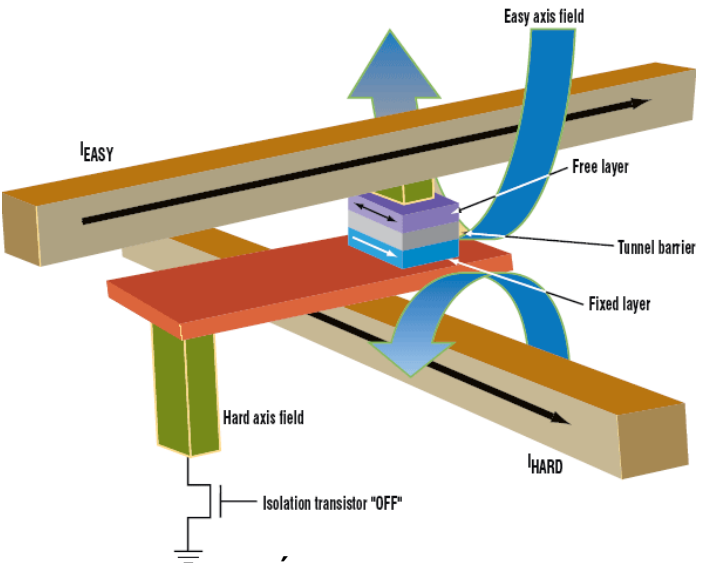
Courant à travers une barrière tunnel



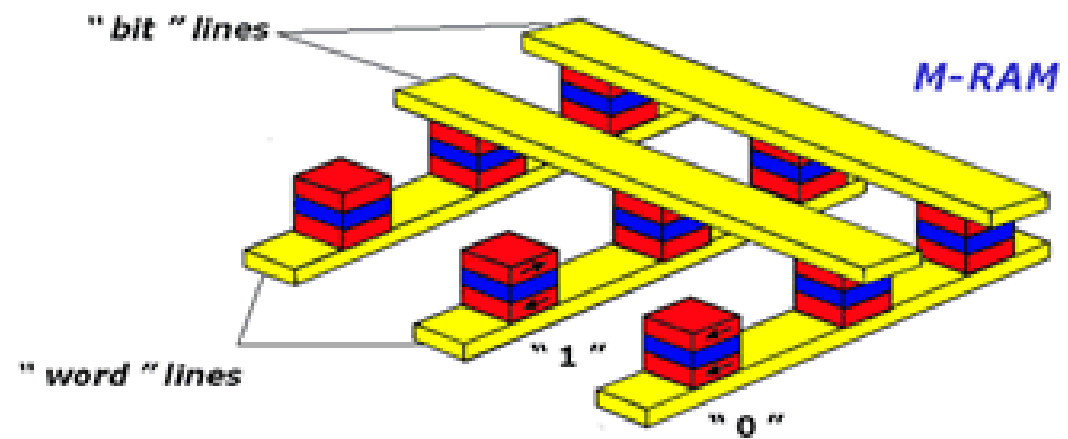
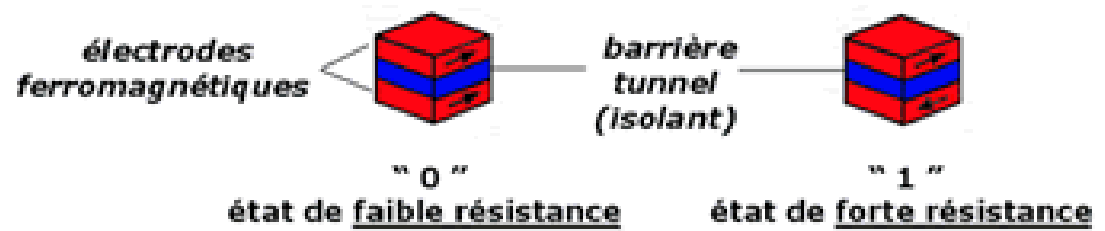


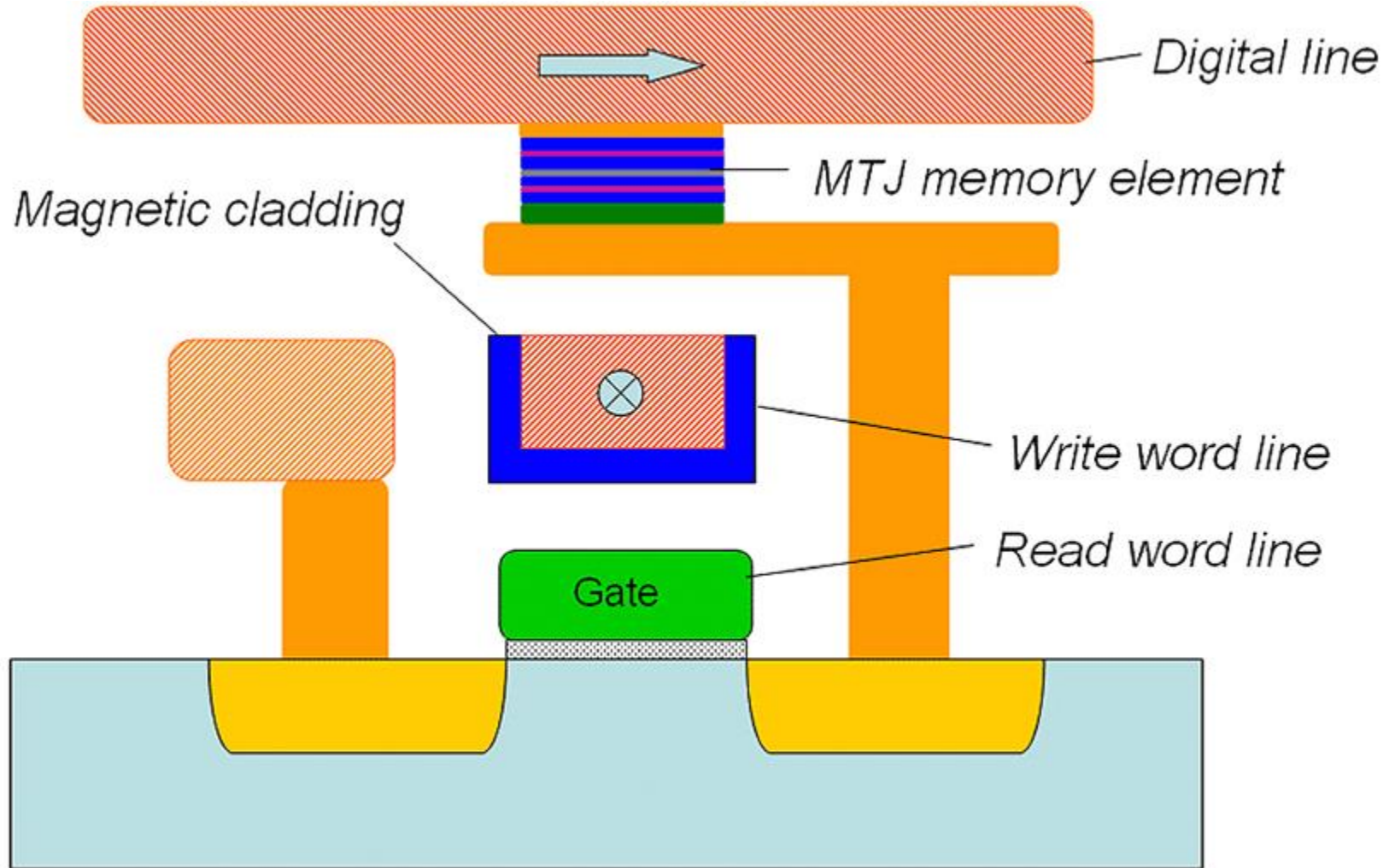
Multicouches cristallines

Les MRAMs : mémoires non-volatiles



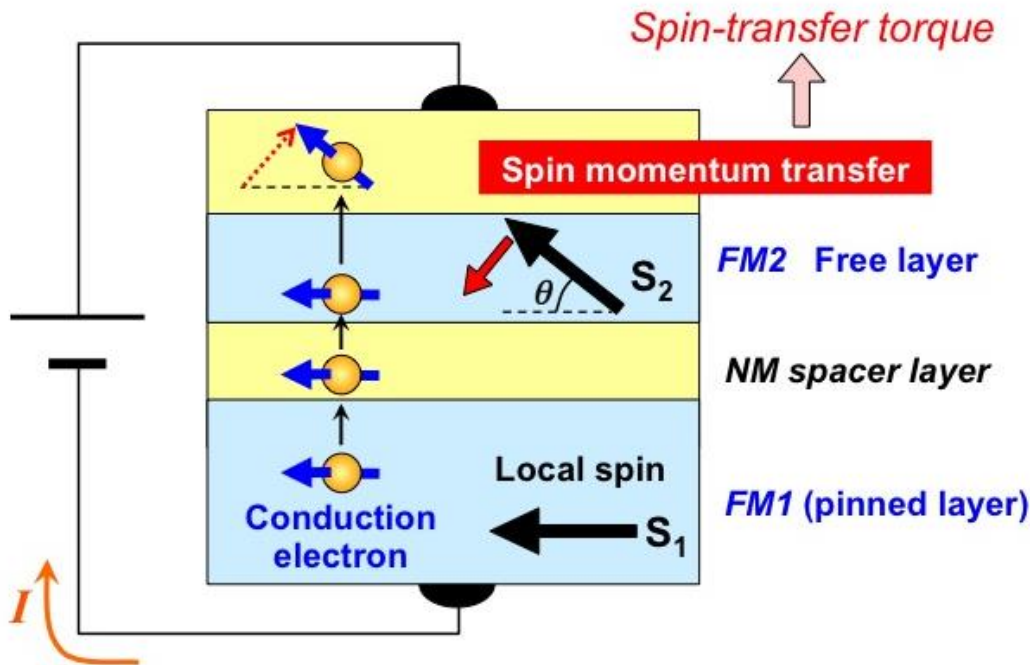
Écriture par passage de courant dans les lignes





MTJ et MRAM = Magnetic Tunnel Junction et Magnetic Random Access Memory

Couple de transfert de spin (spin transfer torque)

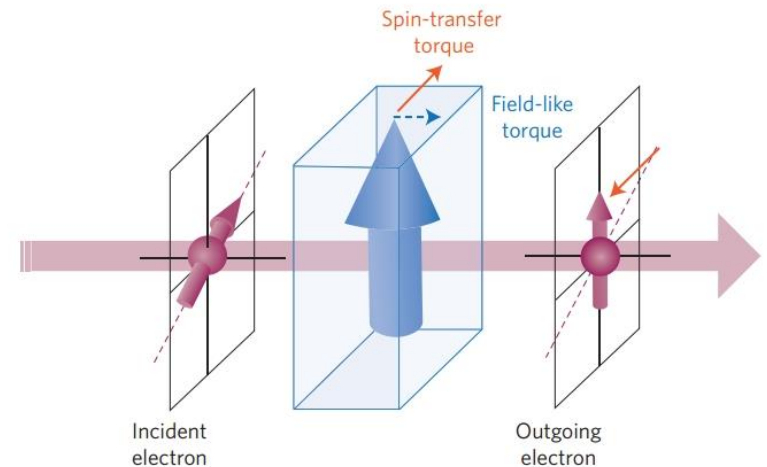
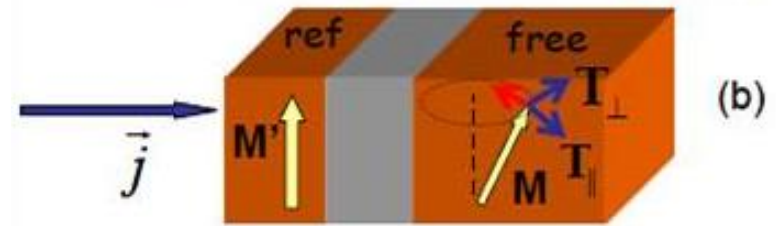


Utilisation pour l'écriture dans les MRAMs

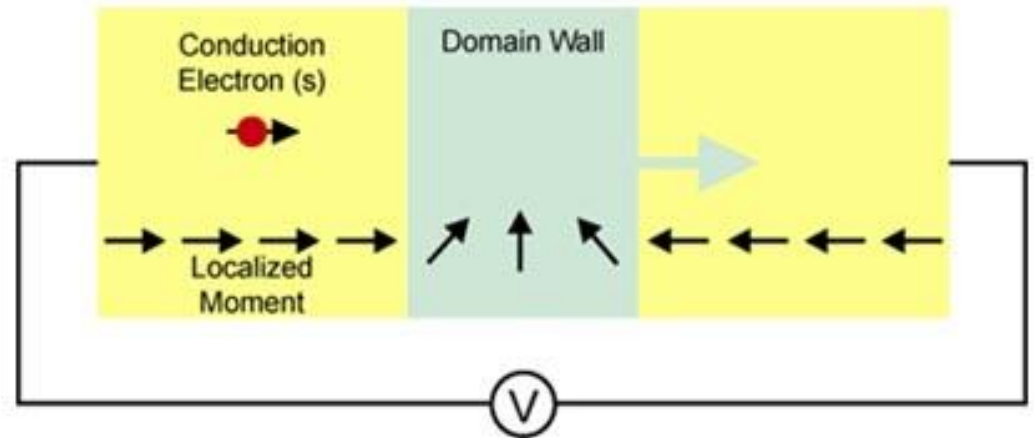
TMR: l'aimantation agit sur le courant



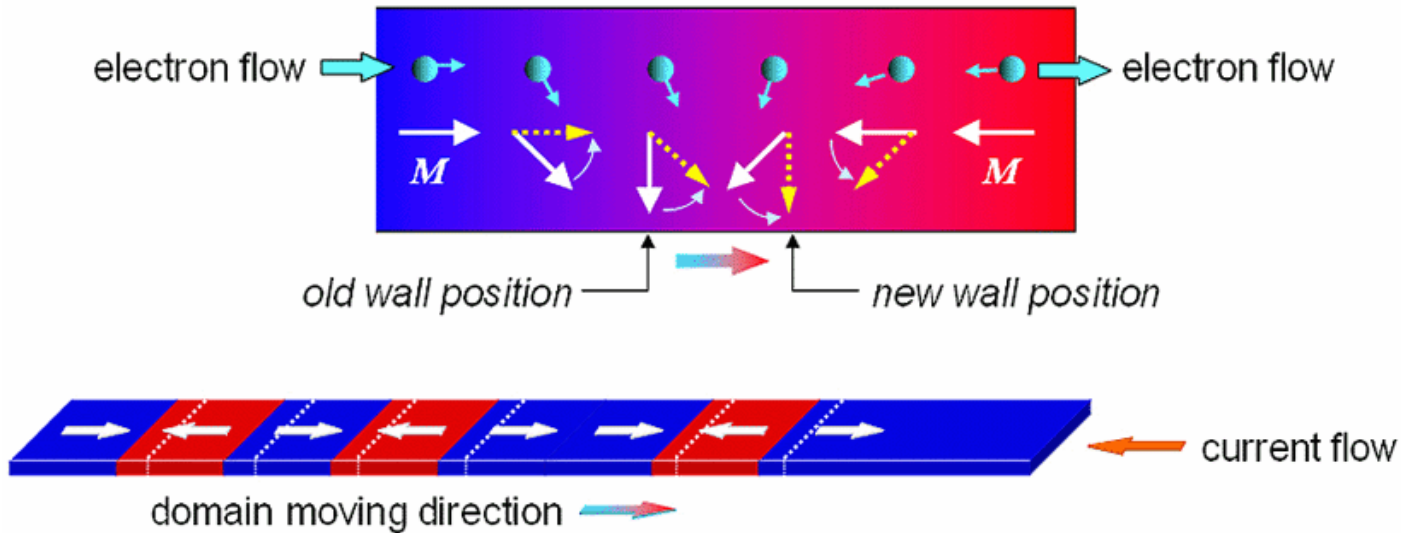
Transfert de spin (STT): le courant agit sur M



Déplacement de parois de domaines de domaines

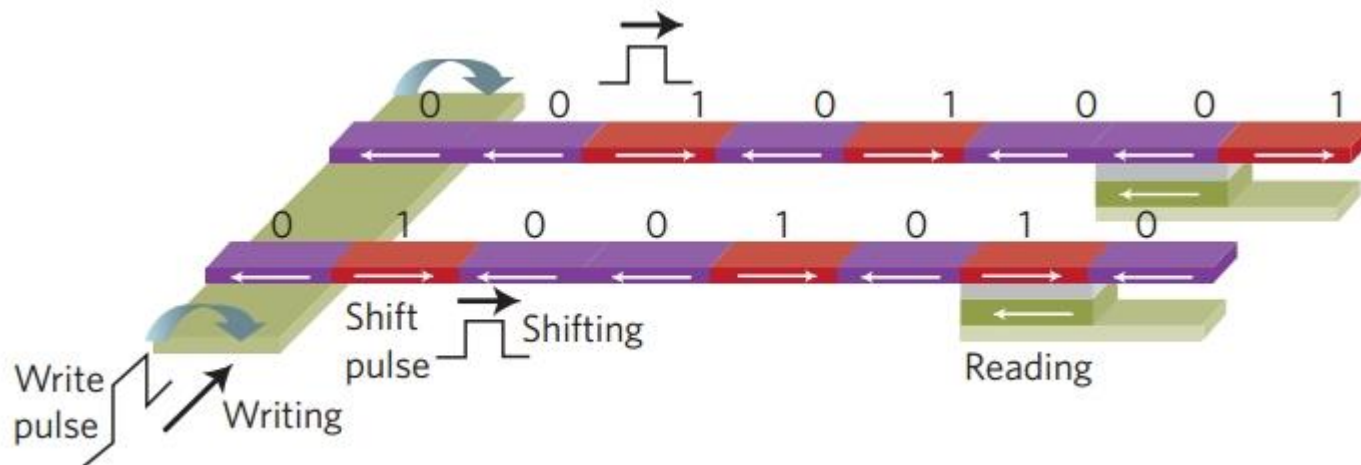
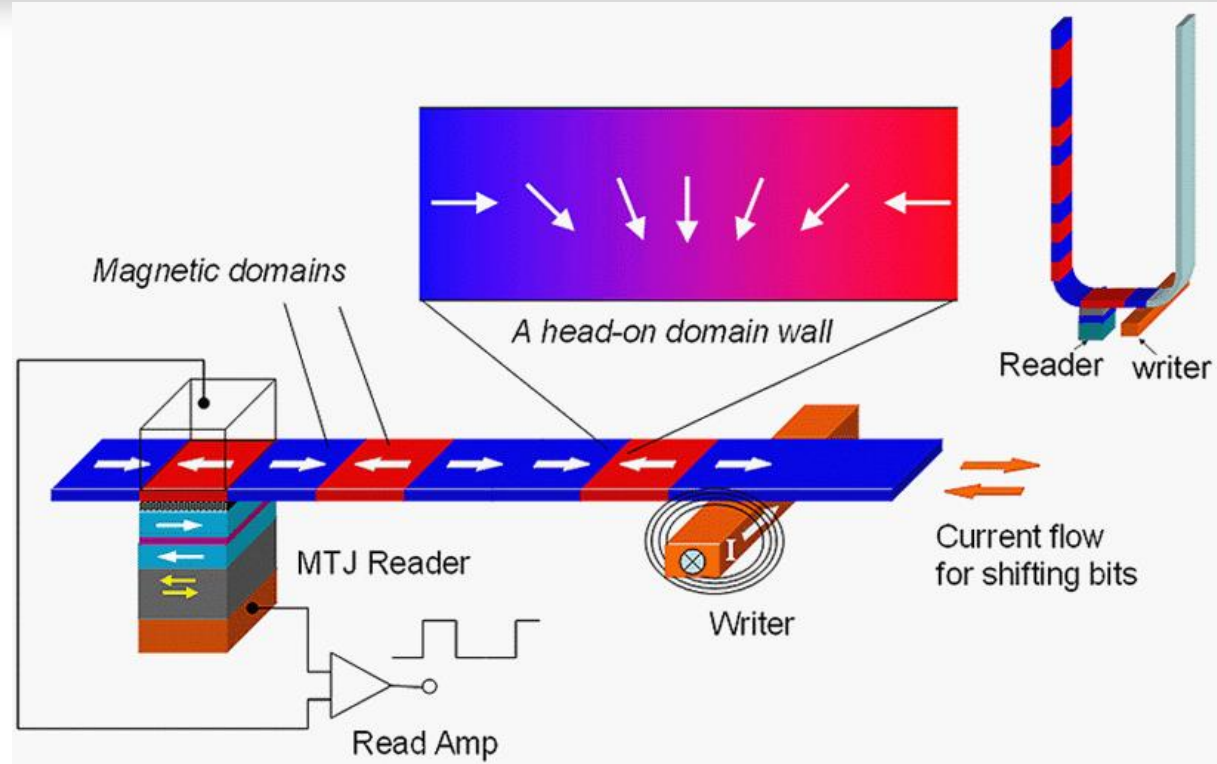


A current of spin-polarized electrons can change the direction of the moment of a ferromagnetic plate



Contrôle des parois, et stockage d'information

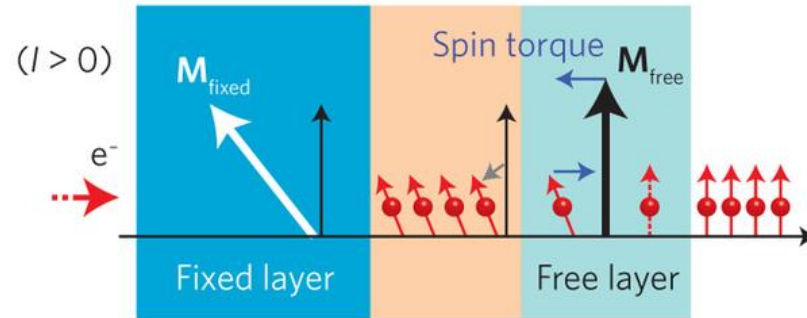
« Racetrack memory »



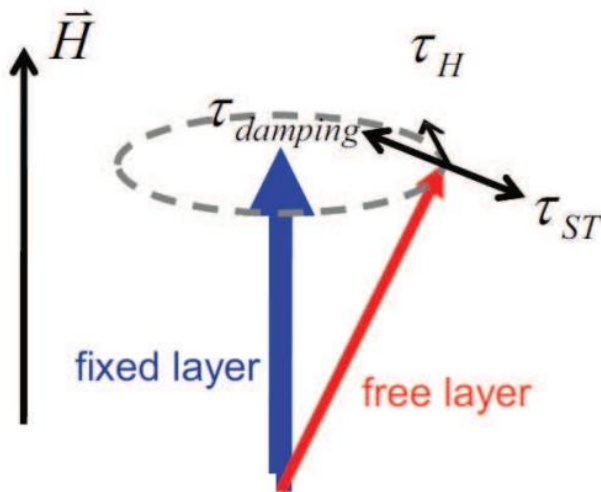
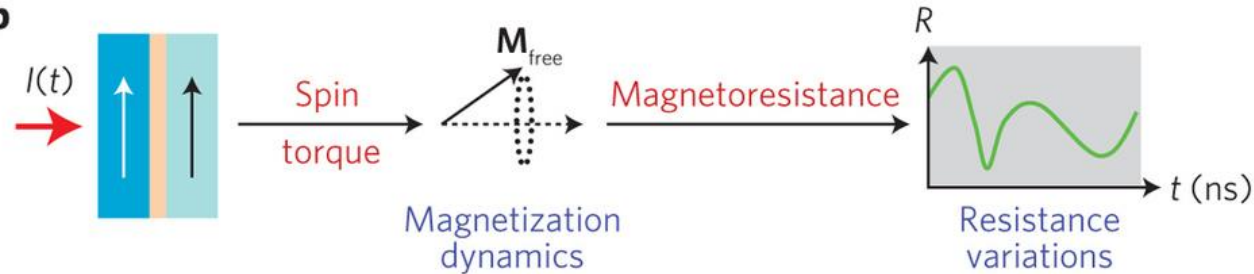
Aspect dynamique, oscillateurs

Oscillation (domaine du GHz)
à partir d'un courant continu

a



b



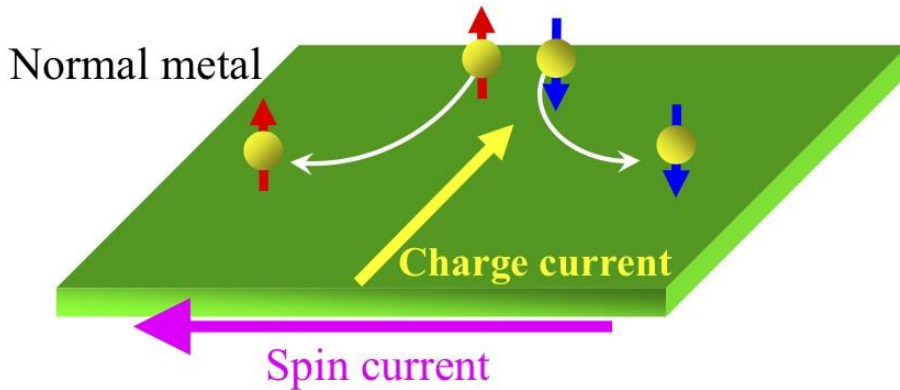
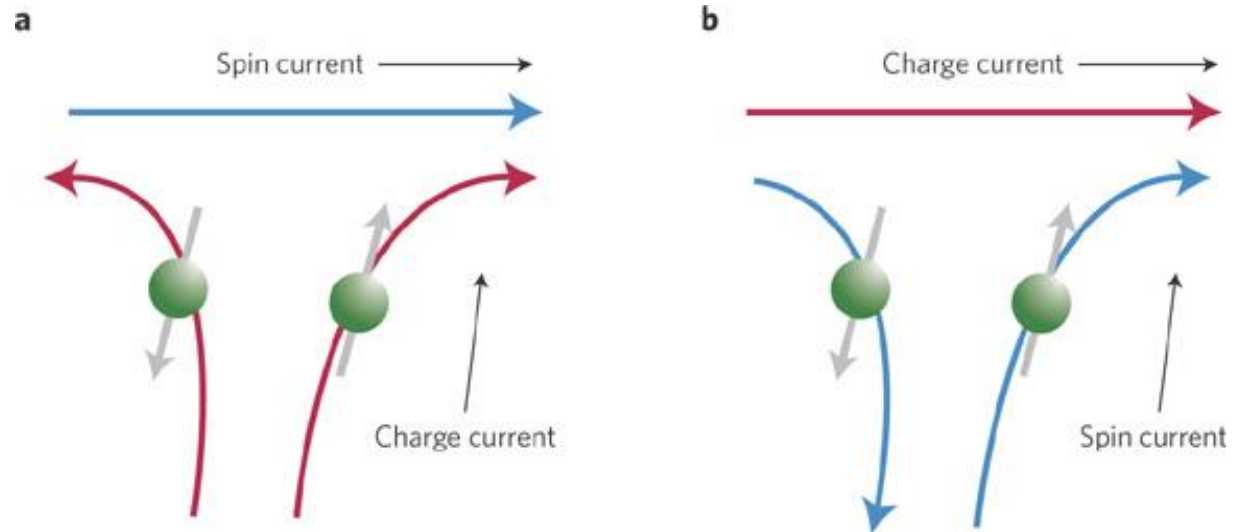
Amortissement

Spin torque

$$\frac{d\hat{m}}{dt} = -\gamma \hat{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{H}_{eff}) + g(\theta) \frac{\mu_B I}{e M_s V_{free}} \hat{m} \times (\hat{m} \times \hat{M})$$

Courants de spin,
dans un métal normal
(non magnétique)

Effet Hall de spin



De l'électronique
dépendant du spin
à la **spintronique**

Création et manipulation de courants de spin

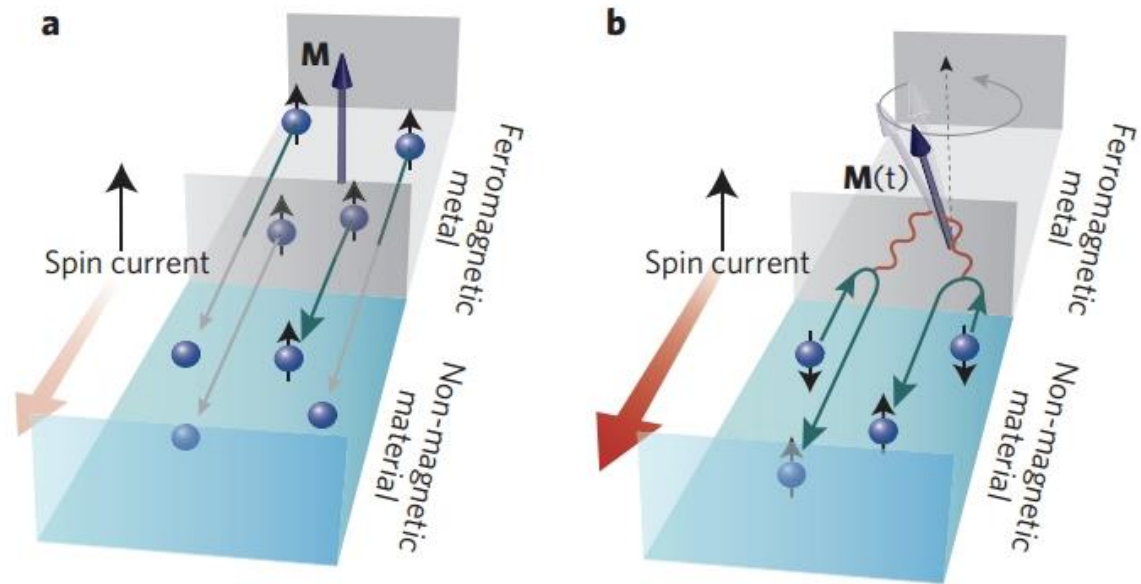


Figure 1 | Spin injection through carrier transport and dynamical exchange interaction. **a**, A schematic of the conventional electrical spin injection in a non-magnetic material/ferromagnetic metal junction. \mathbf{M} denotes the static magnetization. The spin current is driven by electron transport across the interface, which is drastically limited by the impedance mismatch. **b**, A schematic of spin injection through dynamical exchange interaction in a non-magnetic material/ferromagnetic metal junction. $\mathbf{M}(t)$ shows the precessing magnetization. The dynamical exchange interaction at the interface transfers the spin-angular momentum from the magnetization in the ferromagnetic layer to the electrons in the non-magnetic layer, inducing a pure spin voltage in the non-magnetic layer.

Et aussi...

Contrôle des propriétés magnétiques avec un paramètre externe

➔ Champ électrique (matériaux multi-ferroïques), lumière (retournement par pulse laser), spin-caloritronics...

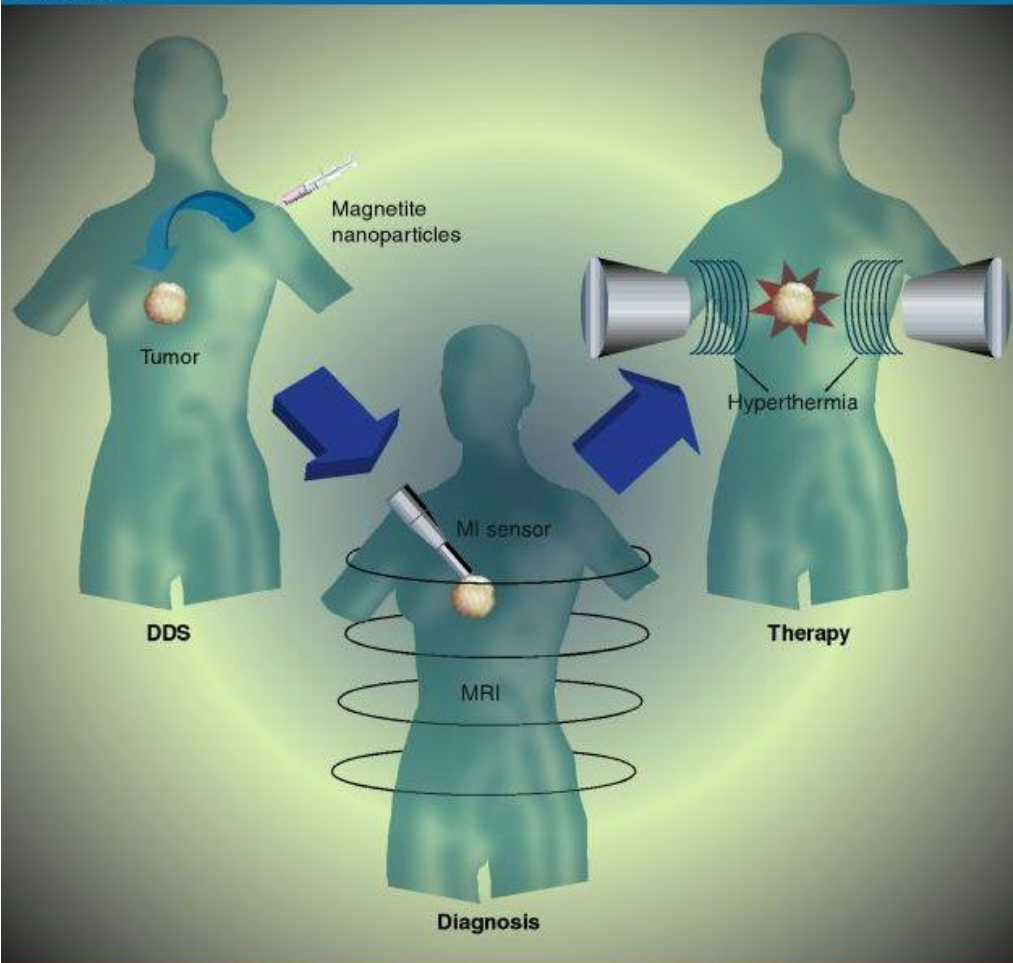
Systèmes combinant différentes propriétés, fonctionnalisation de nanoparticules

Synthèse et croissance de nanosystèmes, auto-organisation

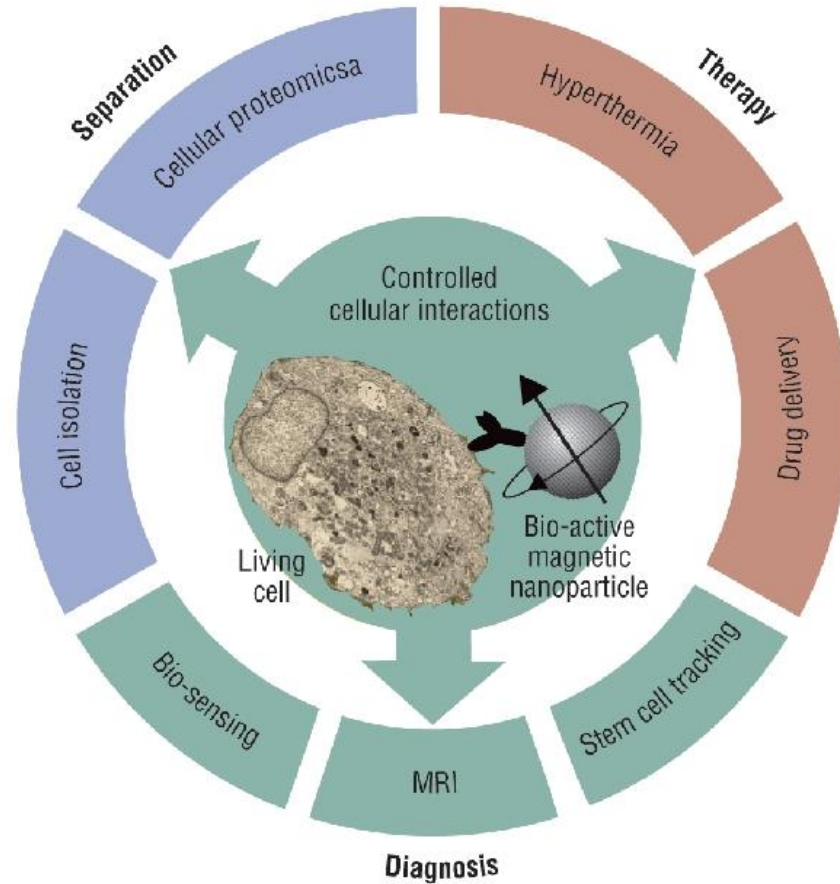
Méthodes de caractérisation (électrons, rayons X etc.)

Modélisation, systèmes complexes (interactions, corrélations), calculs *ab initio*...

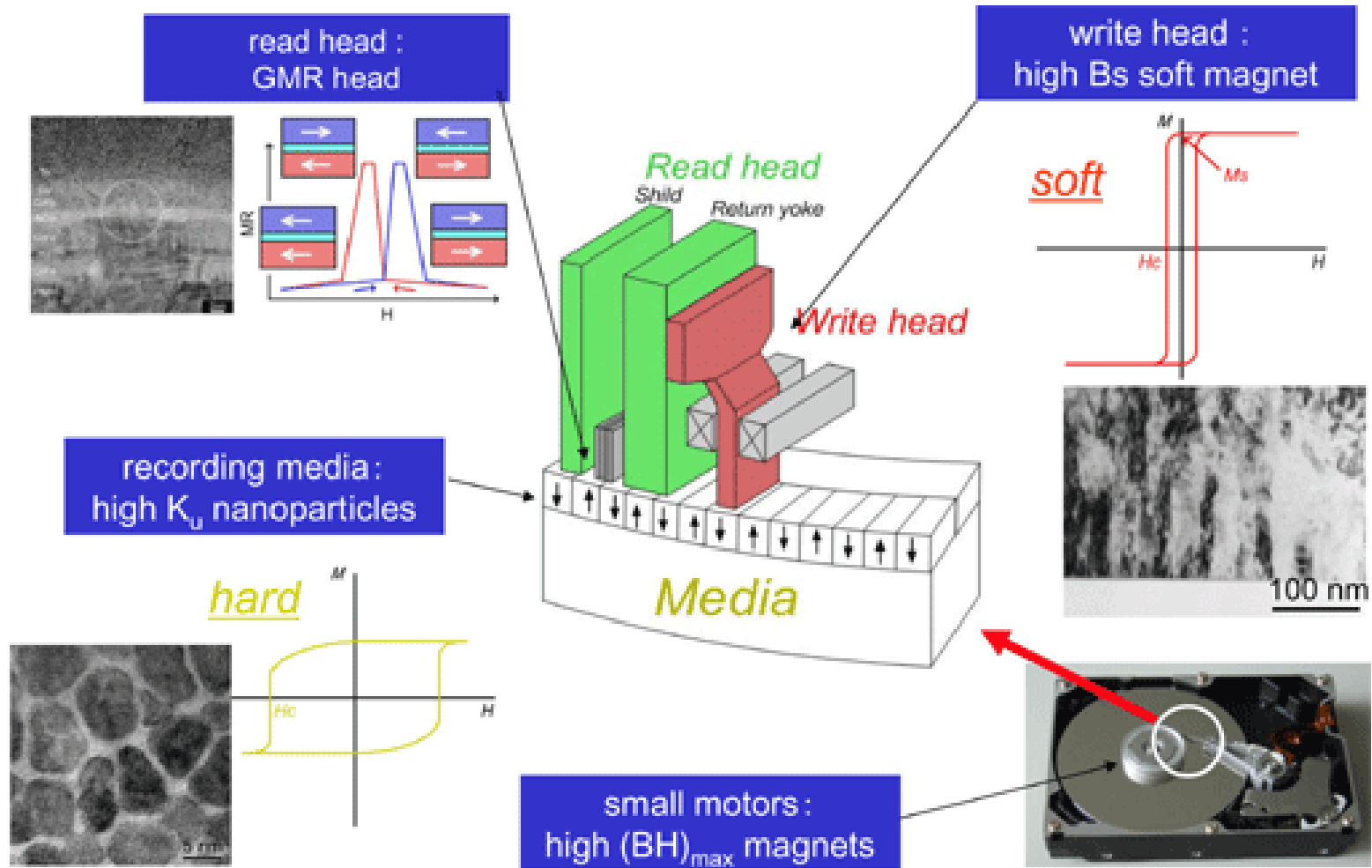
Medscape



Source: Nanomedicine © 2009 Future Medicine Ltd



Il y a des aimants partout dans un disque dur !



Very sensitive method to detect magnetic interactions

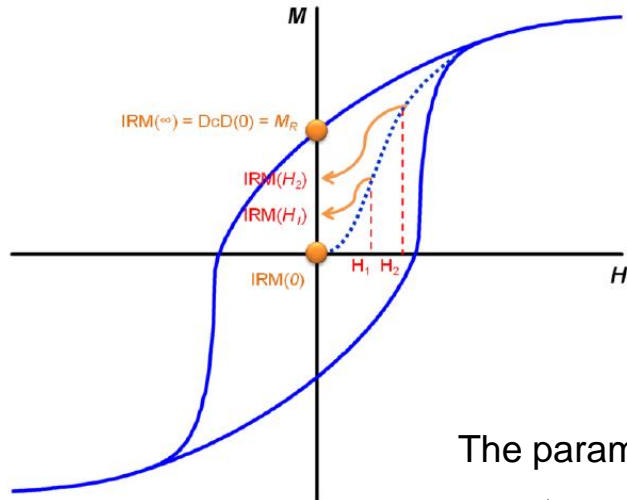
Isothermal remanence magnetization (IRM):

Starting from a demagnetized state, measurement at remanence after application of a magnetic field H .

➡ Irreversible switching of some macrospins.

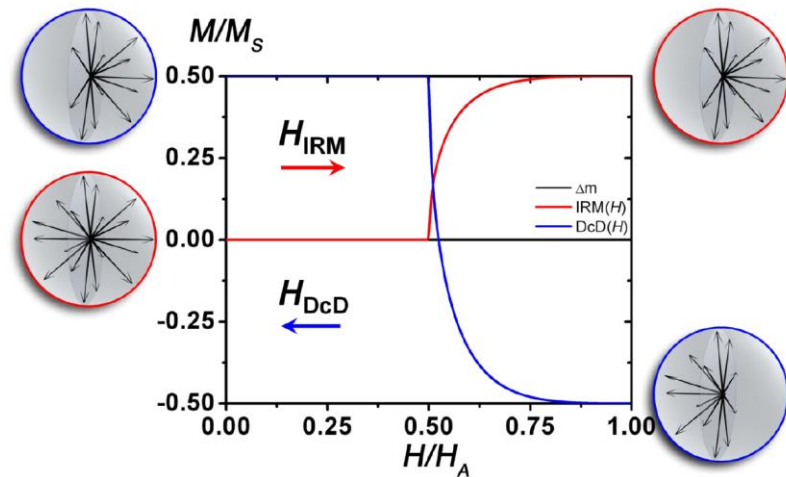
Dc demagnetization (DcD):

Same as IRM, but starting from m_R (after saturation).

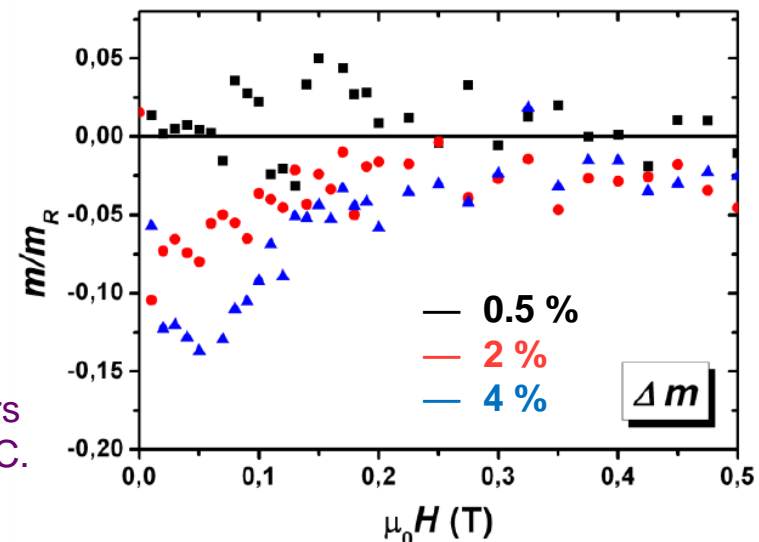


The parameter $\Delta m = DcD(H) - (m_R - 2 IRM(H))$ is equal to zero with no interaction.

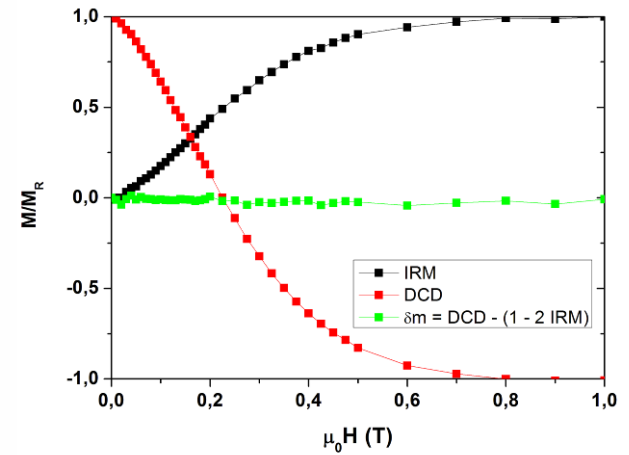
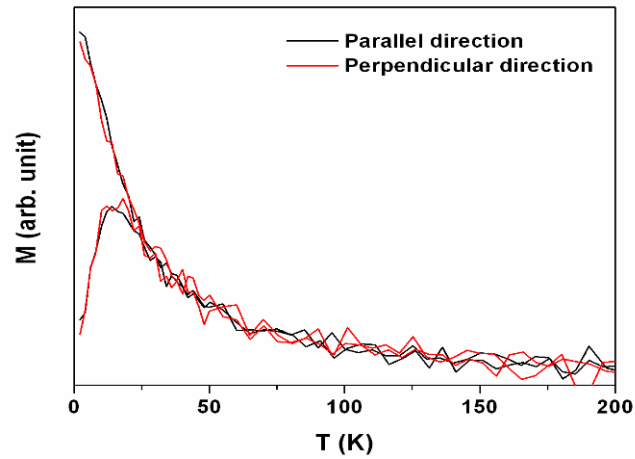
➡ With a volume concentration $< 1\%$, interactions are negligible.



Purple clusters diluted in C.



Verification of the absence of interactions

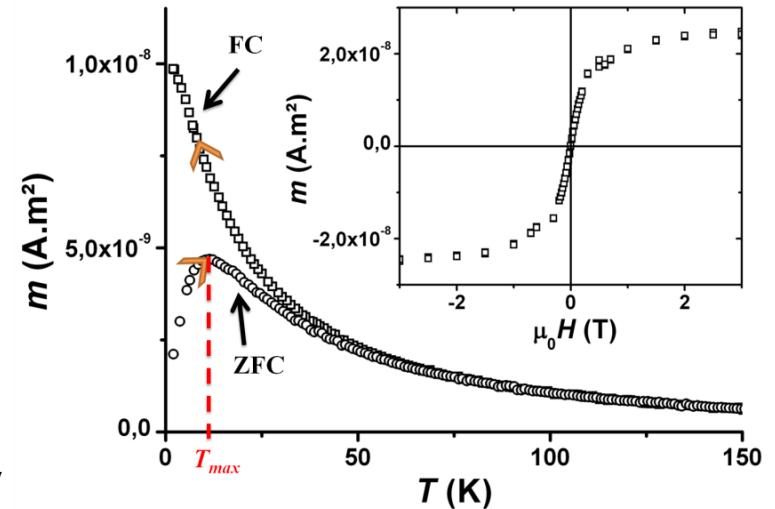


CoPt nanoparticles diluted in a carbon matrix

Low field susceptibility measurements:

- ✓ Separation of the zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) curve
- ✓ ZFC peak at T_{max}

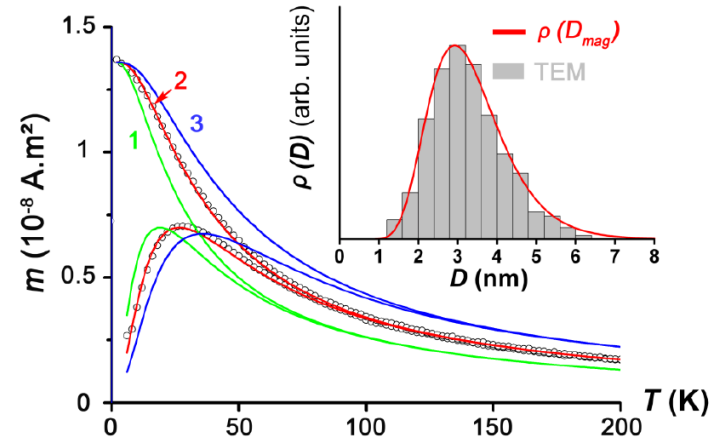
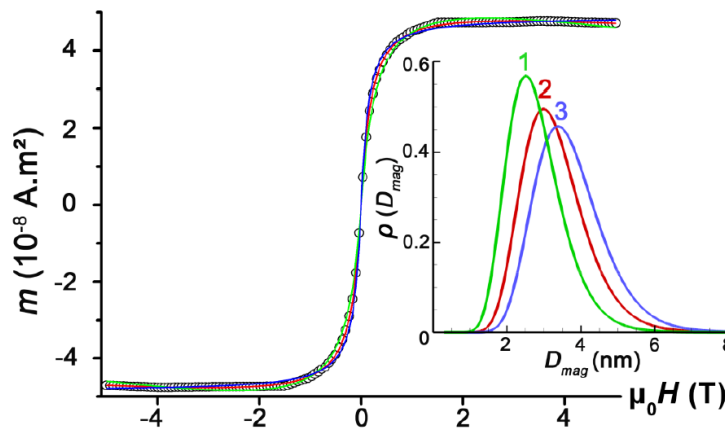
The particles, initially blocked, become superparamagnetic \rightarrow Magnetic anisotropy



“Triple fit” = Superparamagnetic loop (300 K) + ZFC/FC curves

Simultaneous fit: the curves share common parameters (size distribution etc.)

Co particles diluted in Au.



Accurate determination of the magnetic anisotropy

To go further: global fit, including a low T hysteresis loop.

➔ Significant biaxial contribution to the anisotropy.

	As prepared	Annealed (750 K)
D_m (nm)	3.12 ± 0.1	3.12 ± 0.1
σ (nm)	0.22 ± 0.05	0.22 ± 0.05
K_{1m} (kJ m ⁻³)	200 ± 25	260 ± 25
σ_{K1}/K_{1m}	$37\% \pm 5\%$	$31\% \pm 5\%$
K_2 (kJ m ⁻³)	100 ± 25	150 ± 25

Size-selected CoPt nanoparticles (D = 3 nm) embedded in amorphous C

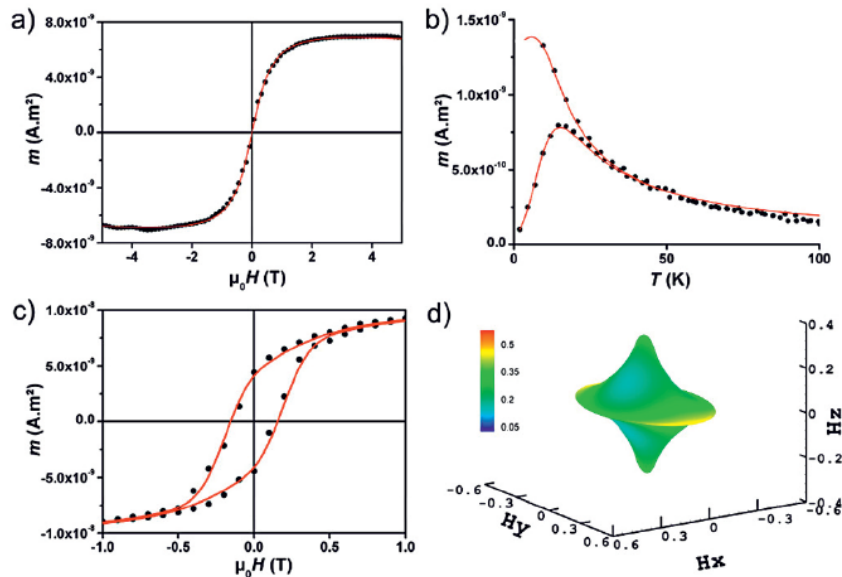


Fig. 3. (Color online) Hysteresis loops at 300 K (a), at 2 K (c) and ZFC/FC (b) for as-prepared CoPt nanoparticles embedded in C matrix. The solid lines correspond to the fit. Mean astroids associated to the biaxial fit (d).

As prepared

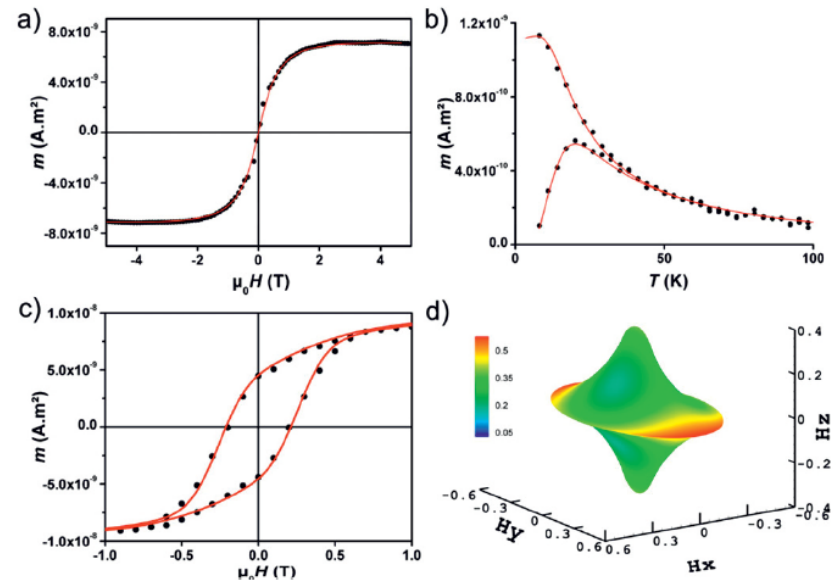
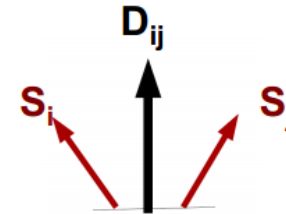


Fig. 4. (Color online) Hysteresis loops at 300 K (a), at 2 K (c) and ZFC/FC (b) for annealed CoPt nanoparticles embedded in C matrix. The solid lines correspond to the fit. Mean astroids associated to the biaxial fit (d).

Annealed

Other interactions between magnetic moments:

- Anisotropic exchange $J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta$ due to spin-orbit coupling ($J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ij}^{\beta\alpha}$)
- Dzyaloshinskii-Moriya interactions: $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$
 - Due to spin-orbit coupling
 - Present when no inversion center
 - favors non-colinear structure
- Biquadratic exchange $J_{bq} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2$ for spins $> 1/2$



The largest interaction is the Heisenberg exchange, other interactions are usually perturbations

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

exchange coupling between nearest spins can be written as follows:

$$E_{ex} = -2JS_i\mathbf{S}_j = -2JS_iS_j \cos \theta$$

we may assume that the angle between two spins $\delta\phi$ is small. In this case

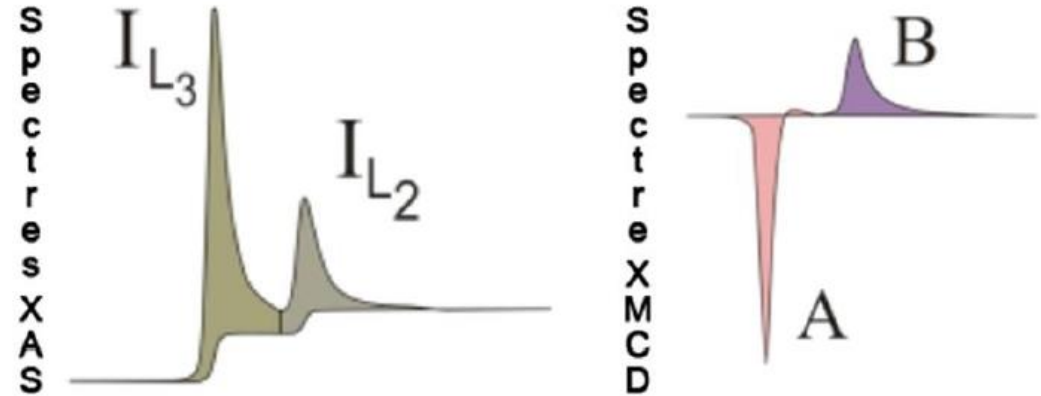
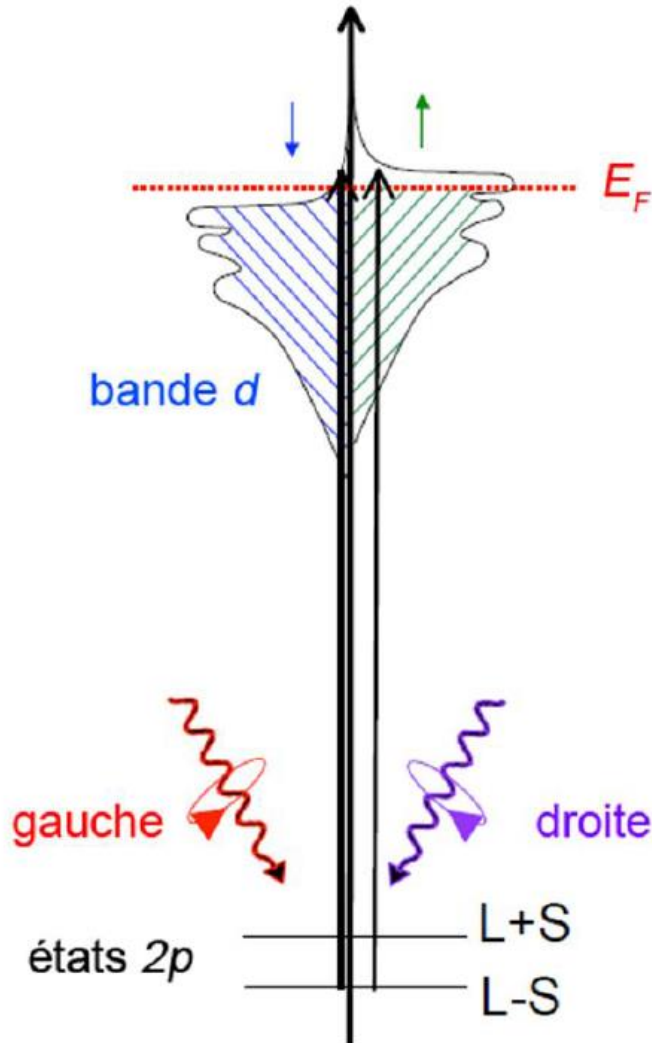
$$E_{ex} \simeq 2JS^2 \frac{\delta\phi^2}{2} + const$$

$$\delta\phi \simeq a \frac{d\phi}{dx}$$

Therefore the exchange energy per unit volume is

$$E_{ex} \simeq \frac{JS^2 a^2}{V} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2$$

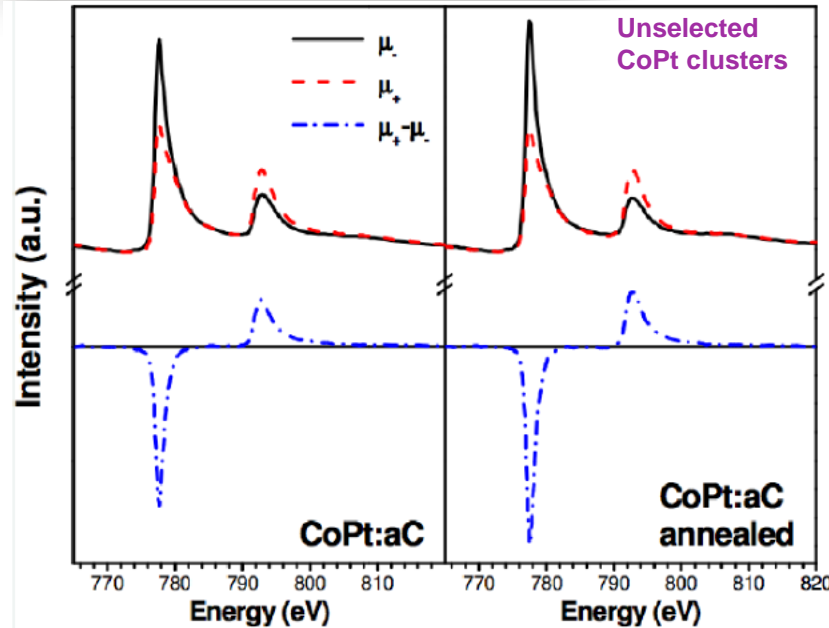
where A is the *exchange stiffness constant*, which can serve as a characteristic



- Moment magnétique orbital :
 $m_{orb} \propto (A + B)$
- Moment magnétique de spin :
 $m_{spin} + m_D \propto (A - 2B)$

Absorption at the Co L_{2,3} edge

➡ Co magnetic moments



As prepared

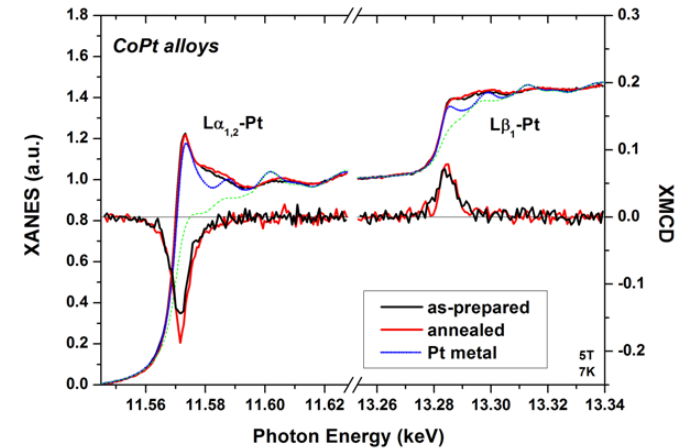
Annealed

	m_S	m_L	m_L/m_S
As prepared	1.70 μ_B/at	0.12 μ_B/at	0.071
Annealed	1.91 μ_B/at	0.18 μ_B/at	0.094

- ✓ No Co oxidation, no “dead layer”
- ✓ Very high m_S value (Co bulk = 1.6 μ_B/at)
- ✓ Increase of m_S , m_L and m_L/m_S upon annealing

Annealing induces a change of the magnetic moments

➡ A1 → L1₀ chemical ordering?



The Pt magnetic moment also increases (from 0.47 to 0.52 μ_B/at)

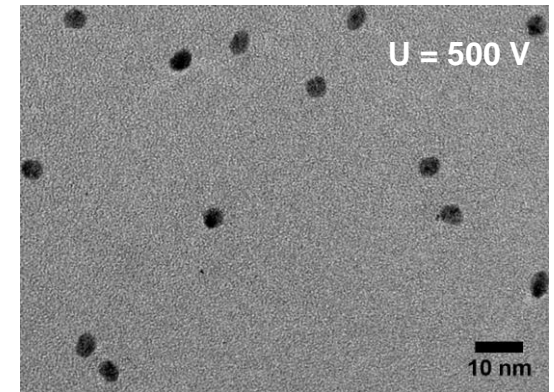
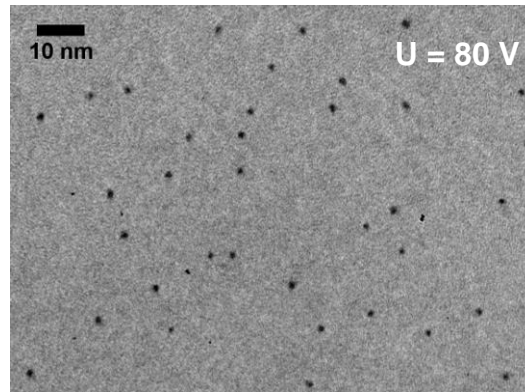
Typical nanoparticle diameter ~ 3 nm

- Adjustable particle size, independently from the surface density.

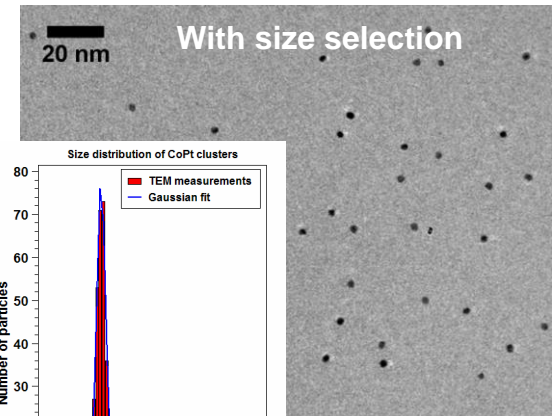
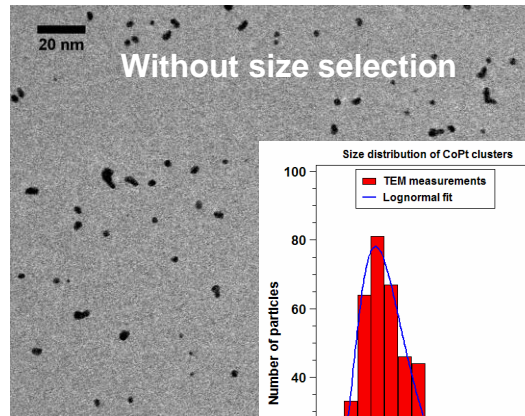


Diluted assemblies (avoid interactions)

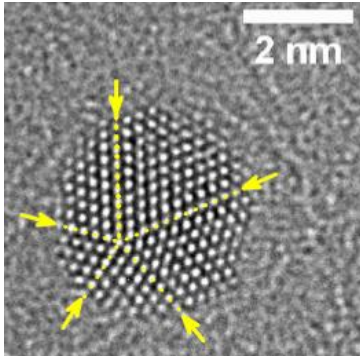
- Relative diameter dispersion lower than 10 % with size selection.
- Random deposition.



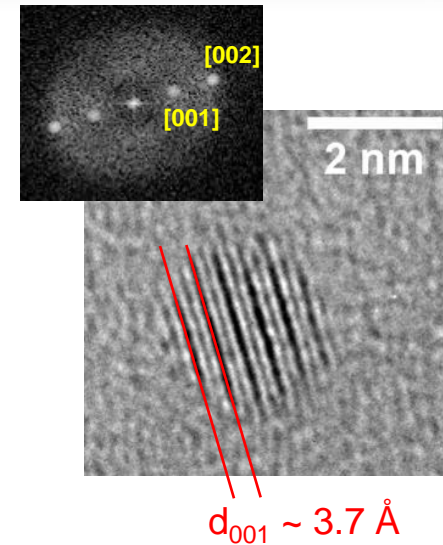
CoPt nanoparticles



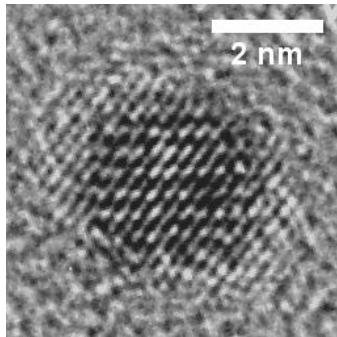
$$\Delta D/D_m \sim 7-8 \%$$



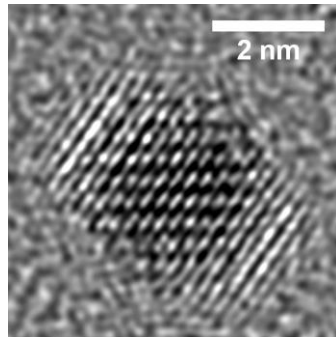
- ✓ Coexistence of fcc and multiply-twinned particles
- ✓ No chemical order before annealing
- ✓ L1₀ contrast ([001] peak) after annealing, even for the smallest particles



[110] orientation



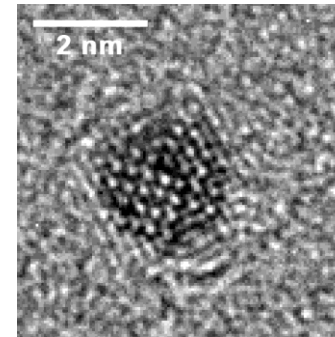
Exp.



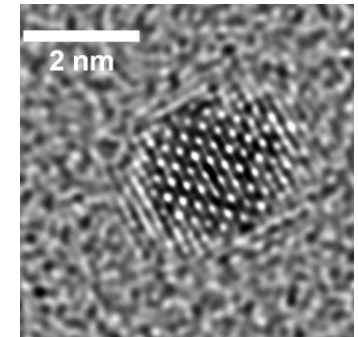
Simul.

**Experiment
vs.
simulations**

[001] orientation



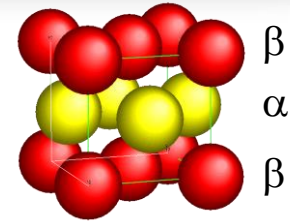
Exp.



Simul.

But, chemical order is **not necessarily visible** (particle orientation, defocus) →

- ✓ Challenging observations!
- ✓ Not a statistical method



f_α : α sites fraction

p_α : proportion of α sites correctly occupied

x : stoichiometry

$$S = \frac{p_\alpha - x}{1 - f_\alpha}$$

The chemical order parameter S is used to describe the transition:



- Ordered particle (L1₀): $S = 1$
- Disordered particle (A1): $S = 0$

Nanoparticles specificity: ✓ Continuum of S values
 ✓ Lowering of the transition temperature

➡ Is there a threshold size for L1₀ ordering?

