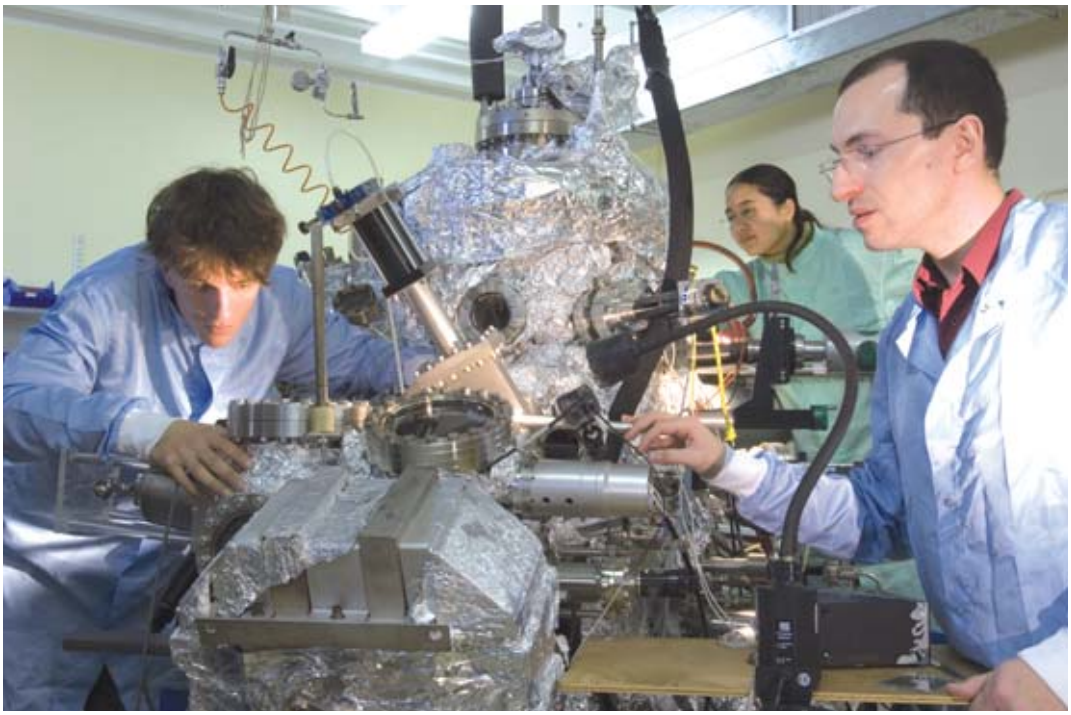
L'agrégat, nano-sonde et grain magnétique du futur

Lorsque la taille du "grain magnétique" tombe à une dizaine de nanomètres, des problèmes nouveaux se posent. Des possibilités nouvelles apparaissent aussi.



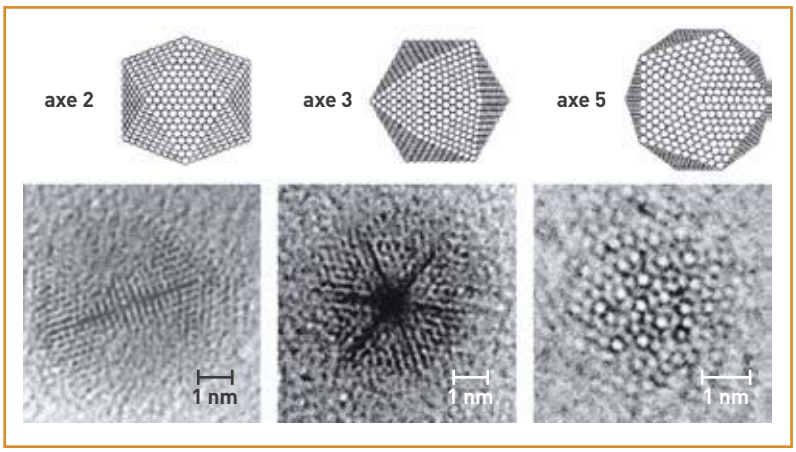
F. Vigouroux/CEA

Dépôt de couches minces magnétiques dans une enceinte d'épitaxie par jet moléculaire au laboratoire Nanostructure et Magnétisme au CEA/Grenoble.

Les agrégats magnétiques, petits édifices atomiques de quelques **nanomètres** de diamètre, contenant quelques milliers d'**atomes**, sont à la fois les prototypes du grain magnétique du futur, et des sondes qui permettent d'étudier les phénomènes magnétiques à l'échelle du nanomètre (figure 1). Depuis quelques années, une méthode expérimentale originale permet de détecter le retournement de l'**aimantation** d'un agrégat unique d'un millier d'atomes. Ce retournement déclenché lorsque l'énergie de l'agrégat dans le **champ magnétique** parvient à vaincre la barrière d'énergie liée à son **anisotropie**. C'est la technique micro-**SQUID**, développée au **CNRS**-Grenoble [1]. Cette énergie est mesurée grâce à la transition locale de l'état **supraconducteur** à l'état normal d'une micro-boucle de niobium qui recouvre l'agrégat.

Lorsqu'un agrégat est couplé magnétiquement par le phénomène d'échange à un substrat, l'interaction est localisée à l'interface, au niveau des deux couches d'atomes en contact. Pour un agrégat nanométrique posé sur un **antiferromagnétique**, ou entouré d'une coquille antiferromagnétique, la surface de contact – et donc le nombre total d'atomes impliqués – représente quelques centaines d'atomes. La collaboration actuellement engagée avec le CNRS a déjà permis d'observer l'influence de ces atomes sur le champ de retournement de l'agrégat. Le choix du système s'est d'abord porté sur le couple agrégat de cobalt/oxyde de cobalt ; l'un est **ferromagnétique**, l'autre antiferromagnétique, c'est-à-dire composé de couches d'atomes magnétiques mais dont les **spins** se compensent. Le substrat ou la coquille antiferromagnétique n'est donc pas aimanté, mais joue le rôle d'un **matériau magnétique "dur"**, dont les spins sont très ancrés ; ce sont eux qui rigidifient l'aimantation de la première couche d'atomes de l'agrégat, et donc de l'agrégat tout entier.

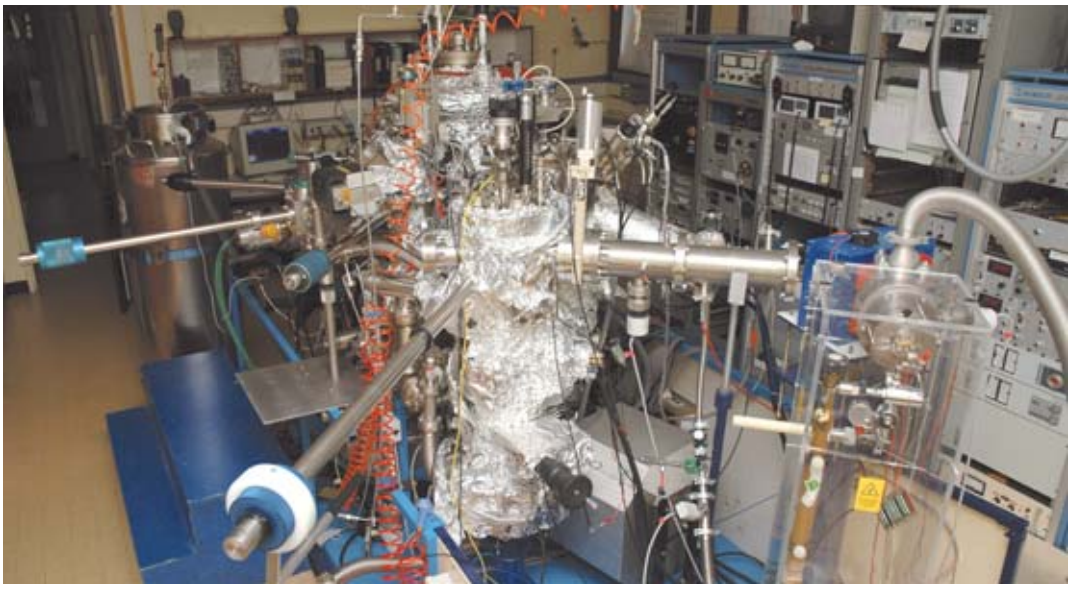
À l'échelle macroscopique, une couche d'agrégats ne se comporte pas très différemment d'une couche mince. Lorsque l'antiferromagnétique est refroidi sous champ dans un état orienté dans une direction donnée, les agrégats sont préférentiellement aiman-



CEA/ P. Bayle-Guillemaud

Figure 1.
Clichés de microscopie à haute résolution mettant en évidence la structure icosaédrique d'agrégats de cobalt de 6 nm de diamètre.

(1) M. Jamet *et al.*, *Phys. Rev.* Lett. 86, 4676 (2001).



CEA

Installation d'épitaxie de couches magnétiques à anisotropie perpendiculaire au CEA Grenoble.

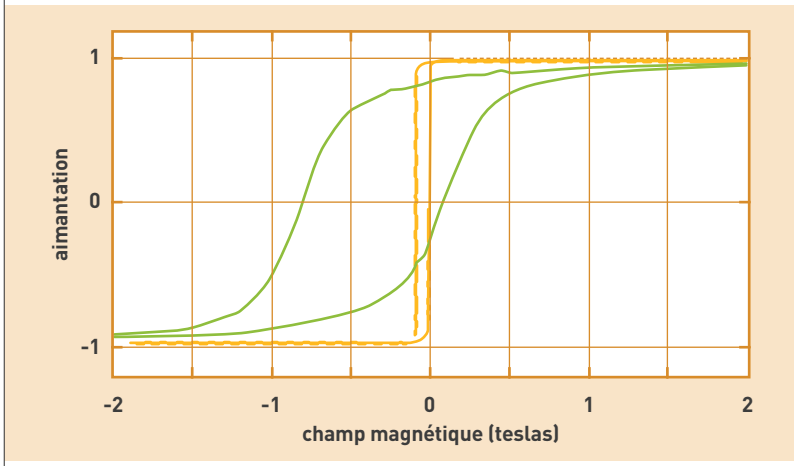


Figure 2. Cycles d'aimantation décalés par l'interaction d'échange entre le cobalt ferromagnétique et son oxyde antiferromagnétique. Courbe orange : couche mince de cobalt de 18 nm oxydée sur 2 nm (Gruyters, *Phys. Rev.* B 63, 052401 [2000]). Courbe verte : couche d'agrégats de cobalt de 6 nm oxydés sur 1 nm (CEA-Grenoble).

tés dans cette direction ; le cycle d'aimantation est décalé (figure 2.). Si l'antiferromagnétique est refroidi sans champ, l'effet moyen est nul, et le cycle est centré. Grâce au micro-SQUID, il est possible de "zoomer" sur un agrégat unique et de constater que l'agrégat est toujours préférentiellement orienté. Lorsque l'antiferromagnétique n'est pas préparé, l'orientation de l'agrégat est aléatoire : l'aimantation est donc en moyenne nulle et le cycle est centré. Si, en revanche, l'antiferromagnétique est préparé, cette orientation est en moyenne fixée par la direction du champ de refroidissement, et un décalage du cycle d'aimantation est observé. Il est clair que les mesures macroscopiques seules ne permettent pas de comprendre la physique de l'interaction : la direction de l'aimantation de l'agrégat est pilotée au niveau local par l'agencement des atomes et des spins de l'interface.

Théoriquement, l'interaction d'échange devrait engendrer un couplage magnétique bien plus intense que ce qui est mesuré sur les couches magnétiques actuelles. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce désaccord : la rugosité des couches, des défauts ponctuels, des **parois** de **domaines**, des spins non compensés à l'interface ou même dans le volume de l'antiferromagnétique… Pour mieux comprendre la situation, il faut déjà étudier finement l'interface. Grâce aux agrégats uniques, l'étude de l'interaction peut se concentrer sur des zones de dimensions nanométriques et donc s'affranchir de ces phénomènes. L'agrégat unique associé à la technique micro-SQUID réalise une nanosonde de l'interaction permettant de mieux comprendre le couplage d'échange au niveau local.

CEA

Travail sur l'expérience de dépôt d'agrégats nanométriques dans le laboratoire Nanostructure et Magnétisme de Grenoble.

Synthèse chimique de nanoparticules magnétiques : vers les applications

L'alliage fer-platine (FePt) présente une très forte anisotropie magnétique, du fait de sa structure **cristalline**, mais à condition de se présenter dans une phase ordonnée : un empilement alterné d'atomes de fer et de platine. L'utilisation de nanoparticules de cette phase représente donc un grand intérêt pour l'élaboration de médias magnétiques **discrets** : il est possible de réduire considérablement la taille des grains magnétiques, et ainsi augmenter la densité de stockage jusqu'à 1 **térabit** pour 6,45 cm^2 (1 $Tbit/in^2$). En effet, la grande anisotropie permet à l'aimantation d'être stable thermiquement au-delà de la température ambiante. La première synthèse de nanoparticules d'alliage FePt a été publiée en 2000 par des chercheurs d'IBM [2]. Ce type de particules, d'une taille moyenne de 4 nm, comprend un cœur métallique de quelques milliers d'atomes, recouvert d'une couche de molécules organiques (**ligands**) qui empêchent la **coalescence** des nanoparticules. La synthèse est basée sur la **réduction** d'un sel de platine et la décomposition d'un pré-

(2) S. Sun *et al.*, Science 287, 1989 (2000).

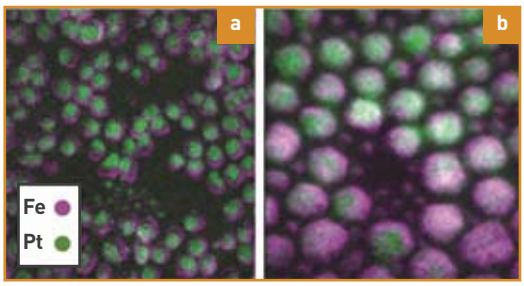


Figure 3.
Cartographies chimiques obtenues par microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM) de nanoparticules de FePt. En a), particules "cœur/coquille" obtenues à partir de la synthèse de la littérature [M. Delalande *et al.* , J. Mater. Chem. 17, 1579 (2007)] ; en b), particules de composition homogène à partir d'un nouveau procédé développé au CEA (Inac/SPrAM).

curseur de fer dans un solvant organique à haute température. Cette réaction se fait en présence d'un mélange d'acide oléique et d'amine oléique (ligands du fer et du platine). L'utilisation de ces ligands conduit cependant à des nanoparticules constituées d'un cœur appauvri en fer, entouré d'une coquille de fer oxydée en surface (figure 3a). Cette structure est due aux différences dans la cinétique de réaction du fer et du platine, contrôlée par leur interaction avec les ligands. Il a fallu trouver un nouveau ligand possédant une plus forte interaction avec le platine que l'amine oléique. Le choix du nitrile permet d'obtenir des nanoparticules de composition plus homogène (figure 3b) et donne de plus accès à une grande gamme de diamètre de nanoparticules, en faisant varier le rapport de concentration des surfactants (figure 4).
La diffraction des rayons X montre que les nanoparticules cristallisent d'abord dans une *phase cubique* désordonnée : les atomes de fer et de platine sont disposés aléatoirement. Un traitement post-synthétique des nanoparticules, par exemple un **recuit**, permet d'obtenir la phase anisotrope (figure 5).

> **Ariel Brenac, Robert Morel, Peter Reiss** et **Yves Samson**
Institut nanosciences et cryogénie (Inac)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Grenoble

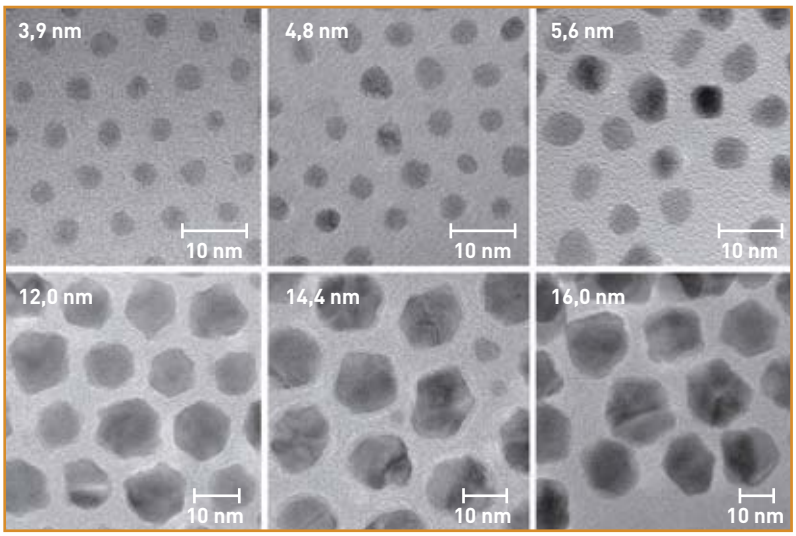


Figure 4.
Images de microscopie électronique à transmission (TEM) illustrant la large gamme de diamètres de nanoparticules de FePt accessibles par la nouvelle méthode mettant en œuvre le changement du rapport de surfactants.

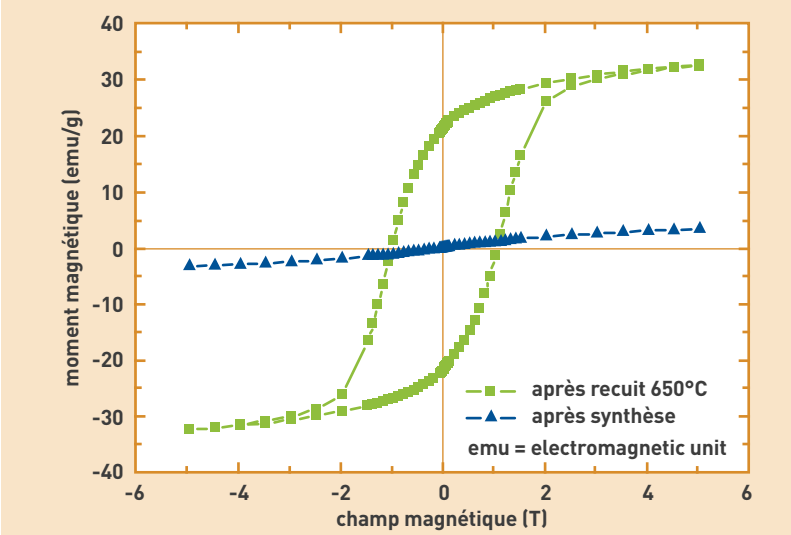


Figure 5.
Cycles d'hystérésis à température ambiante des nanoparticules directement après synthèse et après recuit à 650 °C. La droite indique que les particules après synthèse sont superparamagnétiques (non magnétiques à température ambiante) tandis que le cycle ouvert montre que les particules recuites sont ferromagnétiques.

Quand le magnétisme est affaire de parois

Aux échelles nanométriques, l'étude des domaines magnétiques et des parois qui les séparent devient déterminante dans le développement des matériaux ferromagnétiques.

Les matériaux **ferromagnétiques** sont constitués de **domaines** micrométriques au sein desquels l'**aimantation** est homogène, séparés par des **parois** magnétiques. Lorsqu'un **champ magnétique** est appliqué, les domaines dont l'aimantation est favorablement orientée par rapport au champ grandissent au détriment de leurs voisins, ce qui implique un déplacement des parois magnétiques. Les interactions entre parois magnétiques et défauts contrôlent donc les

Figure 1.
Image de microscopie à force magnétique (MFM) montrant les parois magnétiques piégées (délimitant les domaines magnétiques noirs et blancs) ancrées selon les directions à 45° qui correspondent aux micromacles.

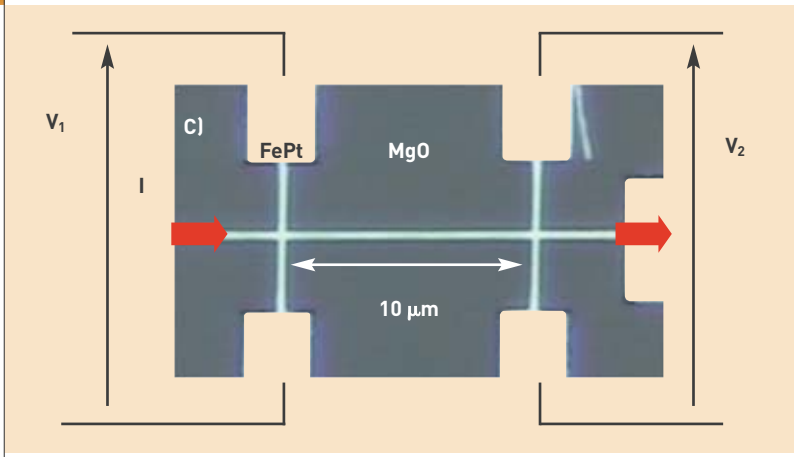


Figure 2.
Dispositif de mesure de la propagation de parois magnétiques, ici dans une tricouche FePt/MgO/FePt utilisée dans une jonction tunnel magnétique. Les flèches rouges indiquent la direction de la propagation.

propriétés d'**hystérésis** et de dynamique de retournement d'aimantation, ainsi que la géométrie des domaines magnétiques. Il est donc de la plus haute importance d'en avoir une compréhension détaillée au niveau microscopique.

Au cours des dernières décennies, l'étude de la propagation de parois a bénéficié du développement des méthodes de fabrication (fabrication de couches minces et de dispositifs de taille **nanométrique**, l'échelle appropriée) et des techniques de mesures (mesures de transport, imagerie, etc.). De nouvelles techniques ont ouvert la possibilité d'étudier la dynamique de parois uniques. D'autre part, des recherches auxquelles ont contribué les équipes du CEA ont mis en évidence un effet de résistance électrique associé à la présence d'une paroi. Il a aussi été montré la possibilité de déplacer une paroi par application d'un courant électrique perpendiculaire à celle-ci. C'est donc toute une technologie de manipulation et de détection de l'objet "paroi magnétique" qui se fait jour, permettant l'émergence de nouvelles applications mais aussi de phénomènes physiques inédits fort intéressants à étudier.

Les cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques mesurés à l'échelle macroscopique sont généralement continus. En réalité, à une échelle **submicronique**, la présence de défauts rend le mouvement de parois discontinu : l'aimantation varie par sauts rapides des parois entre les défauts *(sauts de Barkhausen)*. Dans les matériaux massifs, ils peuvent être mis en évidence par effet **inductif**. Mais dans les couches minces et les nanodispositifs, le signal beaucoup plus faible nécessite d'autres techniques comme, par exemple, les mesures d'**effet Hall** extraordinaire dans des croix obtenues par **lithographie** et gravure.

Pour mieux contrôler le rôle du défaut et s'assurer de son unicité, certains auteurs ont créé artificiellement un défaut par les techniques lithographiques dans des dispositifs nanométriques et étudié l'ancrage d'une paroi sur ce défaut unique. La mesure est le plus souvent faite dans une piste entre deux croix de Hall, éventuellement complétée par des observations magnéto-optiques qui permettent d'observer plus directement le piégeage de la paroi.

L'équipe du CEA a entrepris d'étudier ce piégeage des parois sur un nombre réduit de défauts naturels obtenus lors de la croissance de couches minces. Ces défauts structuraux appelés *micromacles* sur lesquelles sont piégées les parois magnétiques sont dus à la relaxation des contraintes de croissance et délimitent des cellules qui forment une sorte de damier (figure 1). Pour étudier le comportement élémentaire des parois, un dispositif de taille submicronique a été réalisé par lithographie et gravure. Il est constitué d'une ligne centrale de 200 nm de large comprise entre deux croix de Hall (figure 2).

Après les mesures sur les croix individuelles mettant en évidence les sauts de Barkhausen, les chercheurs ont étudié la propagation de parois dans la ligne séparant les deux croix. L'échantillon est d'abord saturé, puis une marche de champ inverse est appliquée. L'intervalle de temps entre les retournements successifs de l'aimantation dans les deux croix permet de mesurer le temps de propagation de la paroi dans la ligne. Des mesures répétées et nombreuses ont montré que ce temps de propagation était aléatoire. La distribution des temps de passage est de type exponentiel décroissant. Il s'en déduit donc qu'un défaut (une barrière) piège la paroi de façon dominante par rapport à tous les autres. En effet, si plusieurs barrières en série de hauteur équivalente piégeaient successivement la barrière, il y aurait un temps de latence entre le retournement des deux croix. L'équipe CEA a montré (figure 3) que le franchissement de cette barrière suit une loi d'activation thermique qui permet d'estimer un volume d'activation et une énergie de barrière. Le volume d'activation correspond à un cube de 5 nm de côté. Ce volume est bien plus petit que celui des cellules bordées par les micromacles (carrés de 70 nm de côté et de 40 nm d'épaisseur). Il est aussi petit par rapport au volume de micromacles qui constitue la barrière. Il faut donc envisager que le décrochement de la paroi se fasse par un mécanisme de **nucléation** localisé.

Ces résultats très novateurs [1] ont permis de mettre en évidence l'existence de sauts de Barkhausen, d'étudier un mécanisme de propagation de parois magnétiques et de le relier à la microstructure du matériau utilisé. Ce travail est nécessaire pour défi-

(1) J.-P. Attané et al. Phys. Rev. Lett. 96, 147204 (2006).

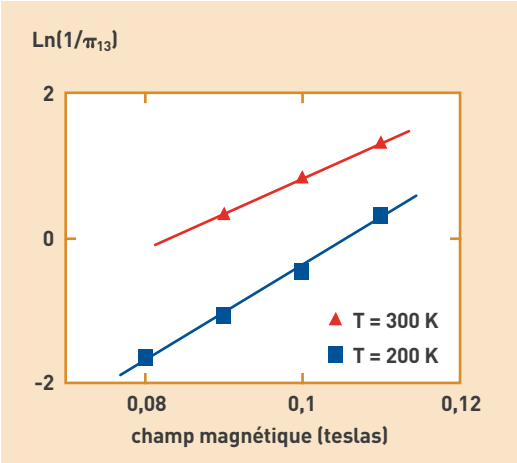


Figure 3.
Fréquence de passage en fonction du champ appliqué à plusieurs températures (échelle logarithmique). Les lignes représentent les régressions linéaires en correspondant à la loi d'activation thermique.

nir le cadre physique dans lequel les mécanismes de la dynamique de l'aimantation font intervenir les fluctuations et les défauts.

Simulation numérique de l'interaction entre parois magnétiques et micromacles

Pour interpréter ses résultats, l'équipe a étudié numériquement l'interaction de parois magnétiques avec des micromacles observées expérimentalement. Étant des défauts de l'arrangement atomique, ces dernières doivent être décrites à l'échelle atomique. Un programme de minimisation d'énergie magnétique basé sur des spins atomiques dans le modèle d'Heisenberg (2) a été mis au point dans ce but. Cette description atomique permet de simuler finement l'interaction entre la structure cristalline et la configuration magnétique. Le calcul du terme dipolaire faisant intervenir toutes les paires de spins, il limite la taille des systèmes envisagés à quelques nanomètres. Afin de pouvoir traiter des systèmes de plus grande taille, une méthode multipolaire rapide pour l'interaction dipolaire a été adaptée. Cette méthode, basée sur des regroupements en développements multipolaires de l'aimantation, utilise une structure hiérarchique de répartition des spins pour calculer le terme dipolaire en un temps linéaire par rapport au nombre de sites (méthode dite d'ordre N).
Elle présente l'avantage de décrire de manière efficace des distributions de spins non uniformes et de bien conduire, dans ce cas de couches minces, à des parois séparant les domaines magnétiques ayant la forme de parois de Bloch modifiées en surface par ce qui est appelé des *chapeaux de Néel*. Ces derniers permettent une meilleure fermeture des lignes de champ. Sous l'action d'un champ magnétique, la paroi de Bloch se propage dans la couche mince et se piège dans la micromacle. La structure de la paroi est complètement modifiée dans ce défaut puisque la rotation de l'aimantation s'effectue entièrement dans le plan de la figure (figure 4). Si un champ magnétique suffisamment élevé est appliqué, elle se "dépiège" et retrouve sa structure de Bloch.
L'étude du profil d'énergie en fonction de la position de la paroi piégée dans les défauts a été réalisée en maintenant l'aimantation selon z constante pendant la minimisation, ce qui fixe la position de la paroi. Ceci a permis de mettre en évidence une asymétrie du puits de potentiel pour la paroi dans la micromacle (3). La forme du puits de potentiel ne dépend pas seulement de la structure atomique du défaut ; elle est liée à la direction de propagation de la paroi avant piégeage. Cette asymétrie se manifeste sur les champs de dépiégeage, avec des valeurs pouvant différer de 25 %.

Le rôle des parois magnétiques dans le couplage inter-électrode

Les matériaux ferromagnétiques sont de plus en plus utilisés dans des empilements sophistiqués pour réaliser des éléments mémoires ou des capteurs. Les différentes couches peuvent alors s'influencer les unes les autres par l'intermédiaire du **champ de fuite**. Dans le cas des matériaux à aimantation perpendiculaire évoqués plus haut, ce champ est maximal au-dessus des parois magnétiques. Par exemple, dans les tricouches FePt/MgO/FePt utilisées dans les jonctions tunnels magnétiques, les deux **électrodes** ferromagnétiques sont séparées par quelques plans **atomiques**. Une des électrodes, choisie comme référence, doit avoir une aimantation fixe. Elle est donc conçue pour présenter un champ de retournement élevé. La seconde couche, dite "**douce**", sert au stockage de l'information. Son champ de retournement est plus faible, puisque son aimantation doit pouvoir être renversée (figure 5).
Mais lors du renversement, une ou plusieurs parois magnétiques se propagent dans cette couche. Au bout d'un grand nombre de cycles de renversement, le champ de fuite peut finir par renverser la couche "**dure**" là où ses défauts abaissent le champ de retournement. Ainsi, après un grand nombre de cycles, la couche dure risque d'être très fortement désaimantée. C'est ce que la microscopie à force atomique permet d'observer. Il est donc important d'étudier les défauts présents dans ce type de couches, et l'interaction entre le champ de fuite généré par le déplacement des parois et ces défauts.

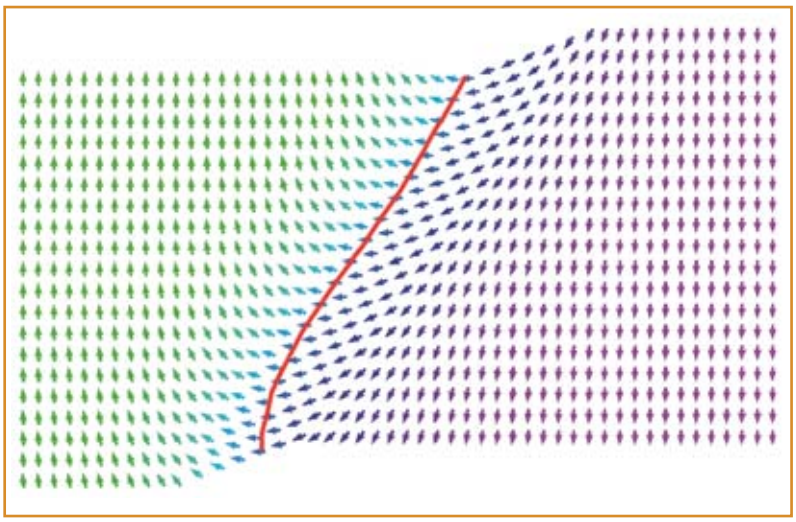
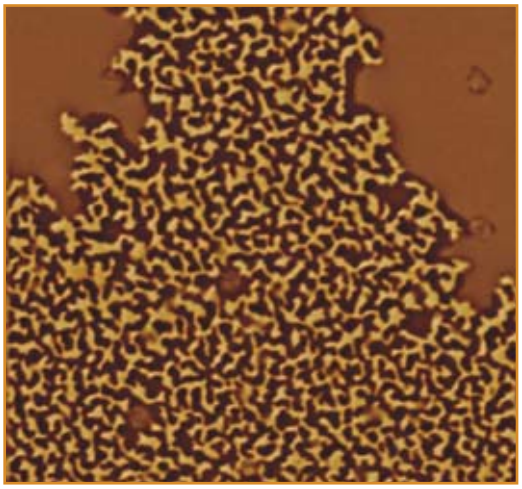


Figure 4.
Vue en coupe de la configuration magnétique simulée d'une paroi magnétique piégée dans la micromacle (la ligne indique le centre de la paroi).



CEA

Figure 5.
Image de microscopie à force magnétique (10 µm × 10 µm) d'une jonction tunnel magnétique FePt/MgO/FePt.
Les domaines magnétiques de la couche dure croissent de manière compacte.

> **Jean-Philippe Attané, Frédéric Lançon, Alain Marty** et **Patrick Warin**
Institut nanosciences et cryogénie (Inac)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Grenoble

(2) Le modèle d'Heisenberg considère les spins atomiques comme des potentiels électrostatiques et magnétiques pouvant s'orienter dans l'espace avec des interactions effectives entre eux de types classiques.

(3) T. Jourdan *et al.*, *Phys. Rev.* B 75, 094422 (2007).

Imagerie magnétique en microscope électronique à transmission

Les techniques d'imagerie qui permettent d'appréhender la structure magnétique des matériaux à l'échelle nanométrique offrent aujourd'hui aux chercheurs de véritables nano-laboratoires.

Ch. Morel/CEA

Le microscope électronique à transmission Titan installé au centre CEA de Grenoble, dispose d'un mode holographique.

Dans le contexte des études sur les matériaux magnétiques pour des applications comme l'enregistrement à haute densité ou l'**électronique de spin**, la taille des **domaines magnétiques** devient **nanométrique**. La connaissance de la taille des domaines, celle de la distribution de l'induction à l'intérieur de ces domaines ou du type de **parois** qui les séparent sont autant d'enjeux. Les techniques permettant d'imager la structure magnétique et de fournir des informations quantitatives avec une **résolution spatiale** nanométrique sont donc devenues très attractives. Le microscope électronique à transmission (MET) a toujours été un outil de choix pour imager des structures à l'échelle **atomique** ou extraire des informations chimiques [1]. Cette technique utilise comme sonde un faisceau d'**électrons** transmis à travers l'échantillon. Les électrons, qui sont des particules chargées, sont sensibles au **champ magnétique** présent. Les premières images de domaines magnétiques sur un MET furent obtenues dans les années 60 : en défocalisant simplement l'image dans un MET conventionnel, des franges localisées sur les parois des domaines magnétiques étaient observées.

Origine du contraste magnétique

La théorie classique permet de décrire simplement les contrastes magnétiques. Une particule chargée se déplaçant dans un champ est soumise à la **force de Lorentz**. Celle-ci est proportionnelle à sa charge, à sa vitesse et au champ, et sa direction est perpendiculaire à la vitesse et au champ. Cette force a pour effet de dévier la trajectoire des électrons pendant la traversée de l'échantillon, sous l'effet du champ créé par l'aimantation de celui-ci. Cette technique d'imagerie magnétique est ainsi appelée *imagerie de Lorentz*. L'angle de déflection est de quelques centièmes de degré, nettement inférieur à l'angle de diffraction des pics de Bragg [2] (de l'ordre du degré). Il dépend à la fois du champ et de l'épaisseur de la zone observée. La technique est sensible à l'aimantation planaire (perpendiculaire au faisceau d'électrons). Dans le cas d'un échantillon ne possédant qu'un domaine – une direction unique d'aimantation – aucun contraste n'est observé. En revanche, deux domaines magnétiques aimantés dans des directions opposées dévient les électrons selon des angles opposés Dans une

(1) voir *Clefs CEA* n° 52, *Le nanomonde, de la science aux applications.*

(2) pics de Bragg : pics d'intensité qui apparaissent par diffraction lorsqu'un cristal est traversé par un rayonnement électromagnétique.

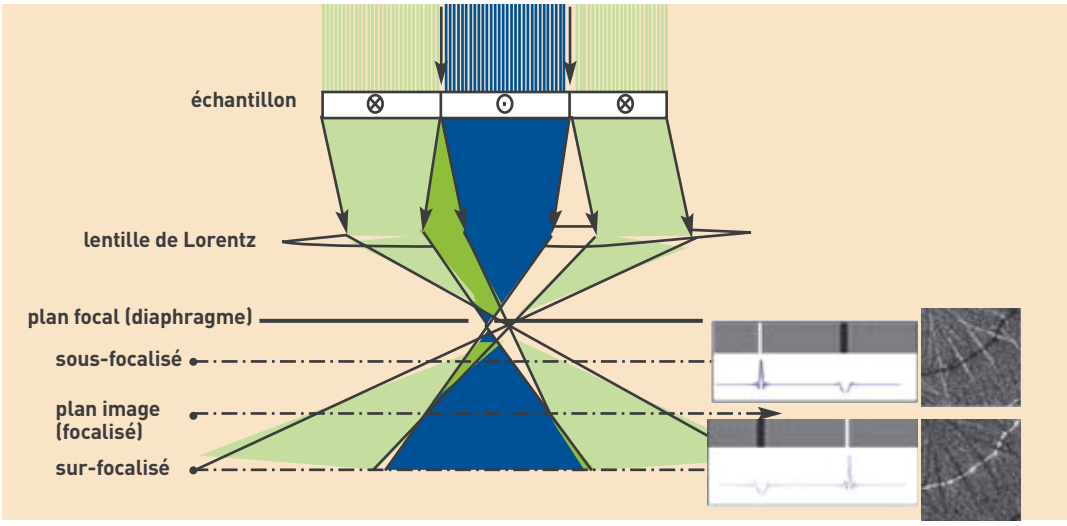


Figure 1. Déviation des électrons sous l'effet de l'aimantation dans des domaines planaires. Franges de Fresnel obtenues en défocalisant l'image. En bas à droite, exemples d'images de Fresnel sur- et sous-focalisées : les franges blanches et noires mettent en évidence les parois entre les domaines magnétiques.

représentation simplifiée du chemin des électrons (figure 1), on obtient des zones de recouvrement des faisceaux (convergence, forte intensité) ou de manque d'électrons (divergence, faible intensité). Les effets sont localisés sur les parois séparant les domaines magnétiques. Pour révéler ces *lignes*, il faut défocaliser la lentille utilisée pour l'imagerie. Les images sur – ou sous– focalisées permettent de mettre en évidence les parois de domaines avec des contrastes inversés : on les appelle *contrastes de Fresnel* par analogie avec les franges d'interférence produites en optique de **photons**. Dans le plan focal de la lentille, la déviation des faisceaux dans deux directions opposées à la sortie de l'échantillon se traduit par deux taches. L'introduction en ce point d'un diaphragme de petites dimensions permet de sélectionner l'une ou l'autre famille et d'imager ainsi séparément les domaines magnétiques ; c'est la technique d'*imagerie de Foucault*.

L'interaction des électrons avec le champ magnétique permet à cette technique de fournir des informations sur l'aimantation dans l'échantillon, mais aussi sur les **champs de fuite** à l'extérieur de celui-ci. Dans le domaine du nanomagnétisme où la taille des domaines est de plus en plus réduite, le défi est de fournir une résolution spatiale suffisante pour révéler l'information magnétique. Dans un MET classique, l'échantillon est plongé dans le champ magnétique de la lentille qui sert à former l'image, ce qui perturbe son aimantation. Pour obtenir des images portant une information magnétique, il faut une autre lentille, dédiée, la *lentille de Lorentz*. Elle est située en dessous de l'échantillon et ne perturbe donc pas la configuration magnétique de l'échantillon observé. Seuls quelques microscopes sont équipés de cette lentille dont la résolution spatiale est d'environ un nanomètre ; cette technique performante n'est donc pas encore très répandue.

Le MET, nano-laboratoire du magnétisme

L'information donnée par une image unique ne suffit pas pour comprendre la configuration des domaines et parois ou la dynamique de ces domaines sous l'effet d'une stimulation extérieure. Dans le MET, il est heureusement possible d'appliquer *in situ* des champs magnétiques de l'ordre du **tesla** perpendiculairement à l'échantillon, et des champs d'une fraction de tesla dans le plan, grâce à une inclinaison de l'échantillon. Des porte-objets chauffants ou refroidis permettent des études thermiques, par exemple au voisinage de la **température de Curie**. L'ingénierie de nouveaux porte-objets rend possible un grand nombre d'études *in situ* : le MET devient un nano-laboratoire. Les mesures dynamiques sont possibles, mais sur des échelles de temps supérieures à la demi-seconde, du fait de la cadence d'acquisition des images.

Une cartographie de la distribution magnétique

Les contrastes de Fresnel ou de Foucault permettent d'imager les parois ou les domaines. Les améliorations

Cartographie de l'aimantation à l'aide des contrastes de Foucault... 1

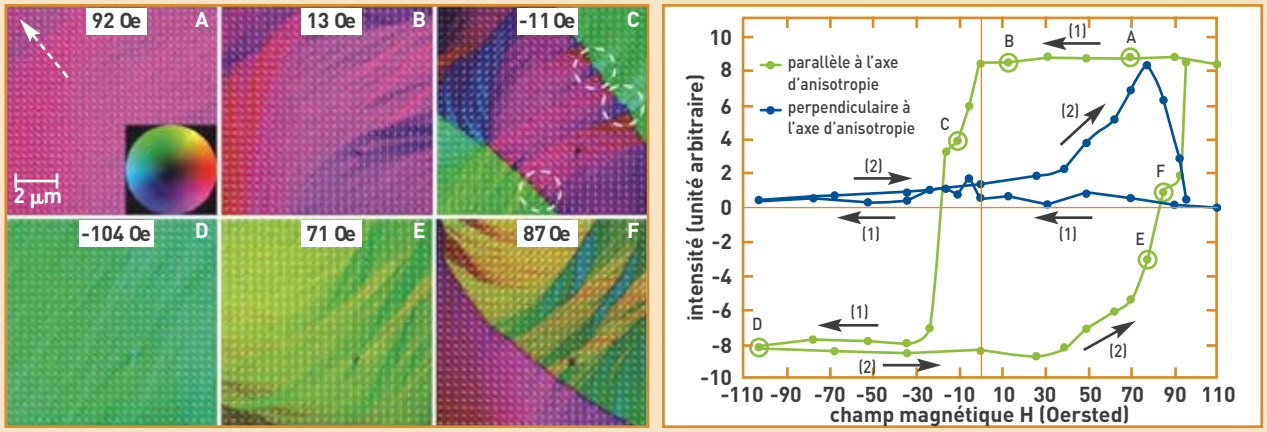


Figure.

La série de cartographies magnétiques ci-dessus (figure), obtenue par la méthode de reconstruction à l'aide d'images de Foucault sur une bicouche de $Co_{35}Fe_{65}$ (70 nm) / NiMn (50 nm), illustre dans le cas d'un échantillon à **aimantation** planaire le retournement de l'aimantation, effet du couplage d'échange dans le système CoFe/MnFe. Le couplage **ferromagnétisme/antiferromagnétisme** entre ces deux couches crée une **anisotropie** d'échange dont la direction est marquée par la flèche blanche sur l'image A. Pour étudier les processus de renversement de la couche ferromagnétique à aimantation planaire, un champ magnétique a été appliqué *in situ* parallèlement à la direction d'anisotropie : la valeur de ce champ est donnée pour chaque image, en partant dans la première (A) d'un état à saturation. La roue des couleurs permet de représenter les directions et amplitudes de l'aimantation reconstruite. À partir de ces images, deux **cycles d'hystérésis** ont été calculés en projetant l'aimantation selon les directions parallèle et perpendiculaire à la direction d'anisotropie. La valeur du champ d'échange obtenue est en très bon accord avec les mesures faites *ex situ* (30 **Oe**). Cette étude a permis de mettre en évidence deux processus de renversement de l'aimantation. Pour un champ décroissant selon le chemin (1) (images A, B, C et D), le renversement se fait par **nucléation** et propagation des **parois** : la composante perpendiculaire de l'aimantation reste nulle, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de rotation de l'aimantation.

Pour un champ croissant selon le chemin (2) (images D, E et F), le renversement de la couche ferromagnétique se fait par rotation cohérente – ce qui est clairement visible sur l'image E où la composante perpendiculaire est non nulle – puis création d'une paroi (F) et saturation.

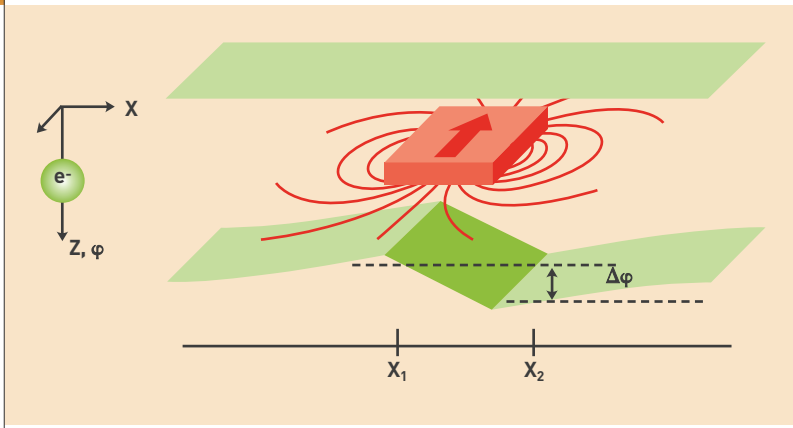


Figure 2. Déphasage de l'onde plane électronique par un champ magnétique ($D\varphi(x) = \varphi(x_1,y) - \varphi(x_2,y) \sim Cste \int x\, B(x)\, dx$).

ont porté sur la quantification de l'information, l'amélioration de la résolution, la cartographie de la distribution de l'induction magnétique, mais aussi sur la fonctionnalisation des objets observés. La cartographie peut être obtenue par différentes techniques.
La première utilise des séries d'images de Foucault acquises en déplaçant le diaphragme dans le plan focal, ce qui permet de "scanner" l'information angulaire dans les deux directions X et Y. Le traitement de ces images fournit des images proportionnelles à Bx et By : c'est une véritable cartographie de la distribution de l'aimantation (encadré 1).

... et par reconstruction par série focale

2

Un exemple de reconstruction par série focale est donné ici (figure) dans le cas d'une bicouche **épitaxiée** présentant une **anisotropie** magnétique perpendiculaire à la surface. L'étude de cette bicouche selon deux directions (vue sur la tranche et vue de dessus) permet de visualiser et de comprendre la distribution de l'**induction** magnétique dans les **parois**. La cartographie par reconstruction est obtenue en résolvant l'équation TIE (Transport of Intensity Equation). L'échantillon est constitué d'un alliage fer/palladium (FePd) à anisotropie perpendiculaire dont la distribution magnétique a été simulée (a). Il se structure en **domaines magnétiques** pointés vers le haut et vers le bas (*up* and *down*), séparés par des parois dont la composante principale est planaire. La cartographie obtenue en vue de dessus (b) montre les domaines qui s'organisent en rubans entrelacés, dans lesquels les différentes zones dues aux domaines ou aux parois sont respectivement marquées par des flèches noires et blanches. La vue en coupe (c) permet de mettre en évidence les deux types de domaines sur la composante Bx par des contrastes noirs et blancs, ainsi que les domaines de fermetures dans la couche inférieure (composante By) et dans le vide (cartographie couleur).

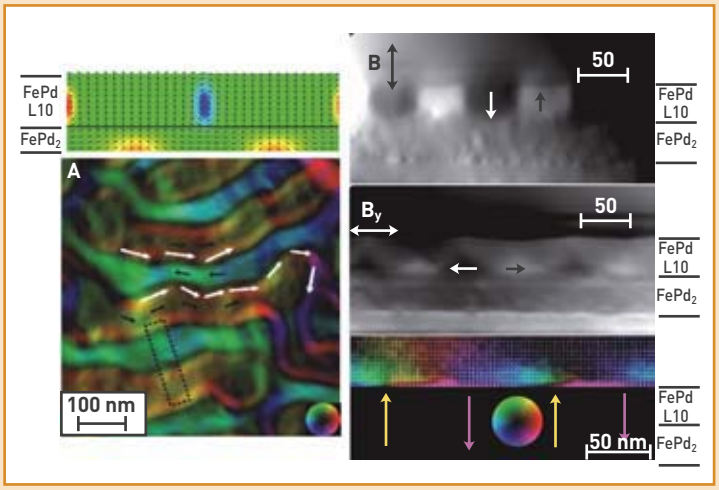


Figure. En a), vue de côté dans la simulation magnétique. En b), cartographie (vue de dessus) de l'induction magnétique. Les flèches représentent les directions de la composante planaire. En c), vue de côté avec reconstruction des composantes Bx et By et visualisation des champs de fuite à l'extérieur de l'échantillon (en surface).

Holographie électronique et reconstruction par série focale

Pour aller plus loin dans la compréhension et la simulation des phénomènes mis en jeu dans le microscope, la théorie ondulatoire est nécessaire. Elle traite le faisceau d'électrons non plus comme un ensemble de particules mais comme une onde électronique, représentée par une amplitude et une phase. L'échantillon magnétique devient alors un "objet de phase" : il déphase l'onde électronique incidente. Ce déphasage est relié aux potentiels **électrostatiques** et magnétiques (figure 2). Deux méthodes permettent dans un MET de remonter à cette information de déphasage magnétique : l'holographie électronique (3) et la reconstruction par série focale. L'holographie électronique a été proposée théoriquement par Dennis Gabor dans les années 50 initialement pour améliorer la résolution spatiale des MET. Cette technique d'interférence nécessite une source d'électrons très cohérents et un "biprisme" qui scinde le faisceau en deux (une onde de référence et une onde transmise dans l'échantillon). Ce n'est que dans les années 70, avec l'amélioration des canons d'électrons à émission de champ, que les premiers résultats expérimentaux furent obtenus. La deuxième méthode de reconstruction de phase est moins contraignante. Elle repose sur la résolution d'une équation mathématique (Transport of Intensity Equation) et nécessite uniquement l'acquisition de trois images en contraste de Fresnel (sur-focalisée, focalisée et sous-focalisée), qui permettent de cartographier le déphasage de l'onde électronique puis de remonter à la distribution de l'induction magnétique (encadré 2).
Ces techniques d'imagerie deviennent des outils incontournables pour comprendre les configurations magnétiques à des échelles approchant les quelques nanomètres. Les progrès récents de l'optique des microscopes électroniques et des méthodes numériques de reconstruction de phase permettent d'obtenir des cartographies du magnétisme mais aussi de quantifier l'information. Le MET est maintenant considéré comme un nano-laboratoire où des expériences *in situ* suivent la dynamique des phénomènes mettant en jeu des mouvements de parois, des rotations d'aimantation ou des couplages entre couches ou nanostructures.

> **Pascale Bayle-Guillemaud** et **Alain Marty**
Institut nanosciences et cryogénie (Inac)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Grenoble

(3) holographie électronique : technique fondée sur la formation d'une figure d'interférences, ou hologramme, permettant de retrouver la phase du faisceau d'électrons qui a traversé un échantillon examiné au microscope électronique en transmission, information perdue dans d'autres techniques. Cette phase étant sensible à la fois à la composante de l'induction magnétique dans le plan et au potentiel électrostatique dans le matériau, un tel hologramme donne des informations quantitatives sur la répartition spatiale du champ magnétique et électrostatique dans l'échantillon avec une précision nanométrique.

GeMn, un semi-conducteur magnétique

Parmi les semi-conducteurs magnétiques qui pourraient jouer un rôle important en spintronique, le germanium dopé au manganèse présente des atouts certains.

La microélectronique d'aujourd'hui est presque entièrement basée sur le transport de courant ainsi que sur le transport et le stockage de charges. Or les **porteurs de charges**, les **électrons** ou les **trous**, possèdent aussi un **spin**. Être capable de contrôler le spin des charges véhiculant l'information permettrait de diminuer considérablement leur quantité et d'ajouter de nouvelles fonctions aux dispositifs existants. C'est justement l'enjeu de la **spintronique** qui consiste à injecter et manipuler des spins dans les **semi-conducteurs** (voir plus haut). Lorsque cette très jeune branche de la microélectronique est née, dans les années 90, la toute première idée consistait à mettre en contact un semi-conducteur et un métal **ferromagnétique** en réalisant une structure métal / semi-conducteur / métal. Quoi de plus simple *a priori* que de contrôler la **polarisation** en spin en utilisant deux couches de métaux ferromagnétiques comme injecteur et collecteur de spins et de contrôler l'orientation de ces spins en appliquant un champ électrique sur le semi-conducteur ! L'ennui est que cela ne fonctionne pas. La différence de **résistance** entre un semi-conducteur et un métal ferromagnétique est telle que les électrons perdent complètement leur polarisation en spin.

Une solution serait alors un semi-conducteur magnétique. Dans ce cas, il s'agit d'incorporer dans un semi-conducteur des **atomes** dopants qui fournissent des spins localisés et qui polarisent en spin les porteurs de charge. C'est effectivement en diluant des quantités très faibles de manganèse (Mn) dans l'arseniure d'indium (InAs) que le tout premier semi-conducteur magnétique a été élaboré.

Aujourd'hui, des propriétés ferromagnétiques ont été observées dans de nombreux semi-conducteurs, dits DMS (Diluted Magnetic Semiconductors), dopés avec des atomes de métaux de transition (manganèse, fer, cobalt, nickel, chrome) ou de terres rares (europium, gadolinium, erbium). Mais, dans presque tous les cas, leurs propriétés ferromagnétiques ne se manifestent qu'à basse température.

Une équipe du CEA (Institut nanosciences et cryogénie/SP2M) à Grenoble travaille dans ce domaine depuis quelques années. Un semi-conducteur dopé au manganèse restant ferromagnétique au-delà de la température ambiante y a été élaboré pour la première fois en 2006 [1]. Il s'agit du germanium avec 6 % de manganèse ($Ge_{0,94}Mn_{0,06}$) et, plus précisément, d'une couche très fine (80 nm d'épaisseur) de germanium, dopée au manganèse et déposée sur un substrat de germanium. La technique utilisée, l'**épitaxie par jets moléculaires**, consiste à évaporer les deux matériaux sur un substrat porté à la température appropriée dite *température de croissance*. Or les propriétés ferromagnétiques de ces couches sont très sensibles à la fois à la concentration en manganèse et à la température de croissance. D'autres équipes travaillant également sur ce matériau ont rapporté des propriétés ferromagnétiques dans le germanium dopé au manganèse, mais ses propriétés ferromagnétiques disparaissaient pour des températures supérieures à 200 **K**. Dans les couches de GeMn réalisées à Grenoble, le manganèse n'est pas dispersé d'une manière homogène. Durant la croissance de ce matériau, pour une température de croissance bien choisie, il se forme des zones de très petite taille, très riches en manganèse, visibles sur les images de microscopie électronique en coupe et en vue plane (figure 1) : ce sont des nano-colonnes de diamètre voisin de 3 nm, qui traversent la couche le long de sa direction de croissance. Les analyses chimiques ont démontré que la concentration en manganèse dans ces nano-colonnes est de l'ordre de 30 % et qu'elle est inférieure à 1 % entre elles, dans la matrice de germanium. Les nano-colonnes sont encore ferromagnétiques à 400 K (figure 2). D'autre part, l'équipe CEA a réalisé des mesures de transport électrique dans le plan des couches. Les porteurs de charge (ici des trous car le manganèse est un **accepteur** dans le germanium) circulent dans la matrice appauvrie en manganèse et dans les colonnes. Les chercheurs ont pu mettre en évidence par des mesures d'**effet Hall** extraordinaire que les porteurs de charge sont sensibles à l'aimantation des nano-colonnes. Cela signifie que les trous se polarisent en spin dans les films de GeMn. Cette propriété est extrêmement importante pour l'utilisation de ce matériau comme injecteur ou collecteur de spins dans les semi-conducteurs non magnétiques. De plus, si les trous sont bien responsables du couplage ferromagnétique entre atomes de manganèse, l'application d'un champ électrique devrait permettre de contrôler les propriétés magnétiques des couches de GeMn, ce qui est recherché dans nombre d'applications.

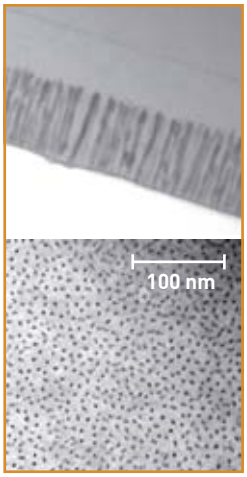


Figure 1.
Clichés de microscopie électronique en transmission d'un film de GeMn. En haut, vue en coupe : les régions allongées sombres correspondent aux nano-colonnes enrichies en Mn ; en bas, vue plane : les points sombres correspondent aux nano-colonnes.

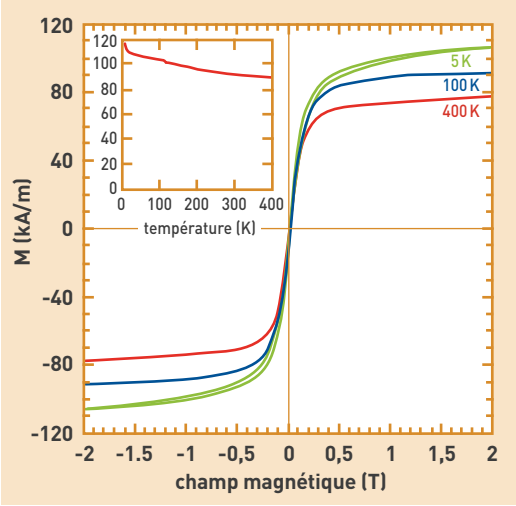


Figure 2.
Courbes d'aimantation d'une couche de $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ fabriquées à 130 °C mesurées à 5 K, 100 K et 400 K dans un magnétomètre à SQUID. Est également reportée l'aimantation à saturation de l'échantillon mesurée à 2 teslas. Le signal magnétique reste important à 400 K.

> **Matthieu Jamet** et **André Barski**
Institut nanosciences et cryogénie (Inac)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Grenoble

(1) M. Jamet *et al.*, *Nature Mater.* **5**, 653 (2006)

Les différentes formes de magnétisme

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin est responsable d'une première partie du magnétisme *(magnétisme de spin)*. Une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome *(magnétisme orbital)* et également au magnétisme du noyau lui-même *(magnétisme nucléaire)*, notamment mis à profit dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges, dite force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

L'électron possède un moment magnétique élémentaire (le quantum magnétique étant le *magnéton* imaginé par Bohr) qui peut être associé à l'image de son mouvement de rotation du spin sur lui-même dans un sens ou dans l'autre, orienté vers le haut ou vers le bas. Le *nombre quantique de spin* (un des quatre nombres qui "quantifient" les propriétés de l'électron) est égal à 1/2 (+ 1/2 ou - 1/2). Une paire d'électrons ne peut occuper la même *orbitale* que si l'un et l'autre sont de moments magnétiques opposés.

Chaque atome peut être assimilé à un petit aimant porteur d'un moment magnétique élémentaire. Le spin du noyau (neutron et proton ont eux-mêmes un spin demi-entier) est demi-entier si le nombre de masse est impair ; nul si le nombre de masse et la charge sont pairs, et entier si le nombre de masse est pair et la charge impaire.

De nombreux moments magnétiques peuvent, à une échelle plus importante, constituer des domaines magnétiques dans lesquels tous ces moments sont orientés dans la même direction. Ces régions de l'espace sont séparées entre elles par des parois. Rassemblés, ces domaines peuvent eux-mêmes constituer un aimant à l'échelle macroscopique (figure E1).

De l'organisation de ces constituants élémentaires dépend la manifestation de différents types de magnétisme, associés traditionnellement à trois grandes familles de matériaux : *ferromagnétiques*, *paramagnétiques* et *diamagnétiques*.

Tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont par définition paramagnétiques, dans la mesure où leur susceptibilité magnétique est positive, mais cette susceptibilité est particulièrement élevée dans les ferromagnétiques, qui constituent donc en eux-mêmes une famille.

1. Les matériaux ferromagnétiques sont constitués de petits domaines à l'intérieur desquels les atomes, présentant une aimantation parallèle, tendent à s'aligner comme autant de dipôles élémentaires dans la direction d'un champ magnétique extérieur. Les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ extérieur. En présence d'un tel champ, les parois se déplacent et tendent à renforcer le champ appliqué. Si celui-ci dépasse une certaine valeur, le principal domaine orienté dans la direction du champ tendra à occuper tout le volume du matériau. Si le champ diminue, les parois se déplacent, mais pas de façon symétrique, une partie du mouvement "aller" des parois étant irréversible : il subsiste donc une magnétisation rémanente, importante dans les aimants proprement dits ou la magnétite naturelle.

L'ensemble du processus constitue un cycle d'hystérésis, la relation du champ induit au champ extérieur dessinant une *boucle* ou *courbe d'hystérésis* dont la surface représente l'énergie perdue dans la partie irréversible de ce processus (figure E2). Pour annuler le champ induit, il faut appliquer un champ coercitif : les matériaux avec lesquels les aimants permanents artificiels sont réalisés présentent une valeur élevée de champ coercitif.

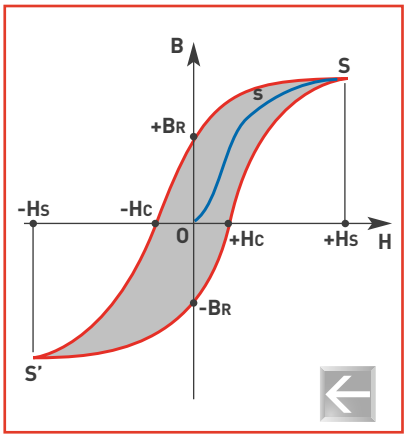


Figure E2.
L'induction B d'un matériau magnétique par une bobine n'est pas proportionnelle à l'excitation magnétique (champ H). Si la première aimantation dessine une courbe de type OsS en bleu sur la figure, elle manifeste à partir de s une saturation. L'induction n'est conservée qu'en partie si le champ tend vers zéro ; cette induction rémanente ne peut être annulée que par une inversion du champ magnétique jusqu'à une valeur de champ "coercitif". Le cycle d'hystérésis traduit des pertes "par frottement" entre les domaines magnétiques. Ces pertes sont représentées par la surface que délimitent les courbes d'aimantation et de désaimantation.

En général, le moment magnétique total des matériaux ferromagnétiques est nul, les différents domaines ayant des orientations différentes. Le ferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée point de Curie.

Le couplage collectif des spins entre centres métalliques du matériau ou d'un complexe de métaux de transition explique les propriétés magnétiques du matériau, les moments de tous les spins se trouvant tous orientés de manière identique.

Les matériaux dont les atomes sont éloignés les uns des autres dans leur structure cristalline favorisent un alignement de ces aimants élémentaires par couplage. Le fer, mais aussi le cobalt, le nickel et leurs alliages, en particulier les aciers, et certains de leurs composés appartiennent à cette catégorie caractérisée par une susceptibilité magnétique positive et très élevée, ainsi que,

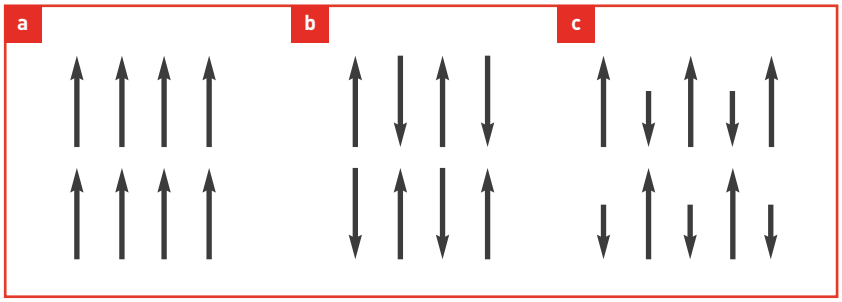


Figure E1.
Les moments magnétiques élémentaires sont de même sens dans les substances ferromagnétiques (a), de sens opposés mais de somme nulle dans les antiferromagnétiques (b) et de sens opposé et de grandeur différente dans les ferrimagnétiques (c).

Stoiber Productions, München

Arrivée à la gare routière de Long Yang, à Shanghai (Chine), d'un train à sustentation magnétique du type Transrapid, d'origine allemande, mis en service en 2004 pour relier la ville à l'aéroport international de Pudong.

plus faiblement, certains métaux de la famille des **terres rares**, quelques alliages dont les mailles sont grandes et certaines combinaisons d'éléments n'appartenant pas eux-mêmes à cette famille.

Dans les matériaux **ferrimagnétiques**, les domaines magnétiques constituent des ensembles pouvant être alignés dans des sens opposés (anti-parallèles), mais leur moment magnétique résultant diffère de zéro alors que le champ extérieur est nul (exemples de la magnétite, de l'ilménite ou des oxydes de fer). Le ferrimagnétisme s'observe dans des matériaux comportant deux types d'atomes se comportant comme des aimants de force différente et orientés en sens contraire. Si la somme des moments parallèles et anti-parallèles est nulle, il s'agit d'**anti-ferromagnétisme** (exemple du chrome ou de l'hématite). En effet, si les atomes sont plus rapprochés, la disposition la plus stable est celle d'aimants antiparallèles, chacun compensant en quelque sorte son voisin (figure E1).

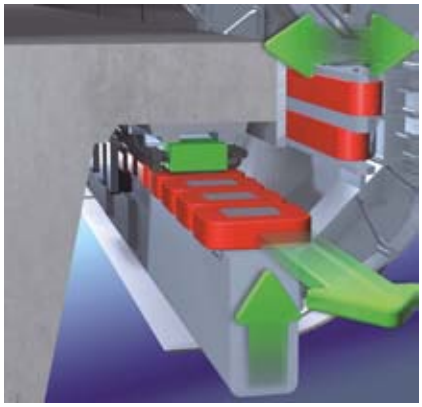
2. Les matériaux **paramagnétiques** présentent un comportement de même nature que les ferromagnétiques, bien que beaucoup moins intense (leur susceptibilité magnétique est positive mais très faible, de l'ordre de 10^{-3}). Chaque atome d'un tel matériau a un moment magnétique non-nul. Sous l'action d'un champ extérieur, les moments magnétiques s'orientent et augmentent ce champ, qui décroît cependant avec la température, l'agitation thermique désorientant les dipôles élémentaires. Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique. La plupart des métaux, y compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pegmatite.

3. Les matériaux **diamagnétiques** présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5}). La magnétisation induite par un champ magnétique s'opère dans la direction opposée à ce dernier : ils ont donc tendance à s'éloigner le long de ses **lignes de champ** vers les zones de faible champ. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une **perméabilité** nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

En fait, tous les corps présentent peu ou prou ce phénomène de diamagnétisme, imputable à la déformation des orbitales électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur, phénomène réversible avec la disparation du champ extérieur. Comme Michael Faraday l'a montré en son temps, toute substance est donc plus ou moins "magnétisable" pour autant qu'elle soit placée dans un champ magnétique suffisamment intense.

L'électromagnétisme

C'est le Danois Hans Christian Ørsted, professeur à l'Université de Copenhague qui, le premier, a fait autour de1820 le lien entre les deux domaines jusqu'alors complètement séparés de l'**électricité** et du **magnétisme**. Il a mis en évidence la déviation de l'aiguille d'une boussole à proximité d'un fil parcouru par un courant électrique, avant que Faraday n'énonce la loi qui porte son nom : le champ magnétique produit est d'autant plus fort que l'intensité du courant est importante. La discipline qui étudie les champs magnétiques statiques (ne dépendant pas du temps) est la **magnétostatique**. Le **champ magnétique** forme, avec le **champ**



Vue de détail des aimants pour le guidage et la propulsion du train.

électrique, les deux composantes de l'**électromagnétisme**. Des ondes peuvent se propager librement dans l'espace, et dans la plupart des matériaux, dans tous les domaines de longueur d'onde (ondes radio, micro-ondes, infrarouge, visible, ultraviolet, rayons X et rayons gamma). Les **champs électromagnétiques** sont donc une combinaison de **champs de force** électriques et magnétiques naturelle (le champ magnétique terrestre) ou non (de basses fréquences comme les lignes et les câblages électriques, ou de plus haute fréquence comme les ondes radio (téléphone cellulaire compris) ou de télévision.

Mathématiquement, les lois de base de l'électromagnétisme sont résumées dans les quatre **équations de Maxwell** (ou **de Maxwell-Lorentz**) qui permettent de décrire l'ensemble des phénomènes électromagnétiques de manière cohérente, de l'électrostatique et la magnétostatique à la propagation des ondes. James Clerk Maxwell les a formulées en 1873, trente-deux ans avant qu'Albert Einstein ne place la théorie de l'électromagnétisme dans le cadre de la *relativité restreinte*, qui expliquait ses incompatibilités avec les lois de la physique classique.