

Titre: Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques
Title: encastrés dans une éprouveuse semi-conductrice

Auteur: Christian Lacroix
Author:

Date: 2010

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lacroix, C. (2010). Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une éprouveuse semi-conductrice [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/307/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/307/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: David Ménard, & Rémo A. Masut
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE NANOAGRÉGATS FERROMAGNÉTIQUES
ENCASTRÉS DANS UNE ÉPICOUCHE SEMI-CONDUCTRICE

CHRISTIAN LACROIX
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ
DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
AVRIL 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE NANOAGRÉGATS FERROMAGNÉTIQUES
ENCASTRÉS DANS UNE ÉPICOUCHE SEMI-CONDUCTRICE

présentée par : LACROIX Christian
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., président
M. MÉNARD David, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. MASUT Remo A., Ph.D., membre et co-directeur de recherche
M. COCHRANE Robert, Ph.D., membre
M. COEY John Michael David, Ph.D., membre

À Sophie. . .

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de recherche, les professeurs David Ménard et Remo A. Masut, de l'École Polytechnique de Montréal. Je me considère extrêmement chanceux d'avoir pu compter sur deux directeurs de recherche très compétents du point de vue scientifique mais également, très soucieux du bon développement des étudiants. Je remercie également très sincèrement les autres membres du jury, les professeurs Alain Rochefort de l'École Polytechnique de Montréal, Robert W. Cochrane de l'Université de Montréal et J. Michael D. Coey de l'Université de Dublin pour avoir accepté de faire partie du jury et avoir lu attentivement cette thèse. Merci également au professeur Christophe Caloz de l'École Polytechnique de Montréal pour avoir accepté d'être le représentant du doyen sur ce jury.

Je voudrais souligner la qualité du corps professoral du département de Génie Physique. Au cours de mon séjour à l'École Polytechnique, j'ai vraiment ressenti que les professeurs se dévouent corps et âme pour la réussite des étudiants. En plus de mes deux directeurs de recherche, je tiens à mentionner l'apport des professeurs Arthur Yelon, Patrick Desjardins et Alain Rochefort de l'École Polytechnique de Montréal à ma culture scientifique et professionnelle. À la fin des nombreuses conversations que j'ai eues avec les professeurs de mon entourage, que ce soit sur la science, la carrière professionnelle ou sur la vie en général, j'ai toujours eu le sentiment d'avoir appris quelque chose.

Je tiens à remercier particulièrement Samuel Lambert-Milot pour son excellent travail qu'il a effectué sur la croissance des échantillons et l'analyse structurale et chimique de ceux-ci. La synergie que nous avons développée au cours des années passées à l'École Polytechnique a certainement été très profitable du point de vue scientifique. Également, tout ce travail n'aurait jamais été réalisé sans les prouesses techniques de Jiri Cerny, Jean-Claude Junot et Joël Bouchard. Je les remercie très sincèrement car, sans leur aide, les idées que j'ai eues n'auraient jamais pu être réalisées. Un gros merci à Louis-Philippe Carignan de s'être assuré du bon fonctionnement du VSM. Je remercie également le professeur Sébastien Francoeur pour m'avoir permis d'utiliser l'électroaimant supraconducteur de son laboratoire, Stéphane Marcell pour son aide quant à l'utilisation de l'électroaimant supraconducteur et Gabriel Monette pour m'avoir aidé à mettre en place le montage FMR pour les mesures avec l'électroaimant supraconducteur. Merci aux stagiaires d'été qui m'ont aidé dans la réalisation de ce projet, soit Vincent Archambault-Bouffard, Nicolas Schmidt et Dany Chagnon. Un gros merci à Alexandre Ouimet pour la conception des cavités résonantes électromagnétiques. Merci

également à Louis Forest pour son aide avec les mesures d'effet Hall.

Ce passage à Polytechnique n'aurait jamais été aussi agréable et enrichissant sans avoir pu compter sur autant de collègues merveilleux, dont plusieurs sont devenus des amis. C'est avec une grande tristesse que je quitte ce milieu débordant de personnes formidables. Je tiens à mentionner les membres et ex-membres du groupe du laboratoire de magnéto-électronique, Élyse Adam, Alexandre Ouimet, Vincent Boucher, Salah Hadj-Messaoud, Nima Nateghi, Fanny Béron, Basile Dufay, Luiz Melo, Paul Boyer et plus particulièrement, Louis-Philippe Carignan et Gabriel Monette, mes compagnons de trio au hockey sur la *Spin Connection Line*.

J'aimerais remercier mes amis et collègues de longue date, Bill Baloukas et Alexandre Dupuis, d'avoir cheminé avec moi pendant ces dix années passées à Polytechnique. Merci à tous mes autres amis, collègues et ex-collègues de l'École Polytechnique, Samuel Lambert-Milot, Jérôme Poulin, Simon Gaudet, Annie Lévesque, Simon Dubé, Martin Tremblay, Pierre Lavoie, Charles-Étienne Bisailon, Stéphane Bedwani et tous les autres que j'ai côtoyés, pour tous les moments mémorables que j'ai vécus à vos côtés.

Ce projet de recherche n'aurait jamais pu être réalisé sans le soutien financier de mes deux directeurs de recherche, les professeurs David Ménard et Remo A. Masut. Également, je tiens à remercier le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies, la fondation de Polytechnique et la fondation de l'Université de Montréal pour le soutien financier.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent aux personnes qui comptent le plus pour moi. Depuis presque trente ans, j'ai la chance de compter sur des parents merveilleux, Yvan et Marie, qui m'ont encouragé et supporté sans relâche pour me permettre de me rendre jusqu'où je suis aujourd'hui, et également, je veux remercier la femme de ma vie, Sophie, pour le bonheur qu'elle m'apporte depuis que je la connais et pour tous les sacrifices qu'elle a faits pour me permettre de m'épanouir.

Résumé

L'introduction du ferromagnétisme dans la technologie actuelle des couches minces semi-conductrices est un défi qui suscite beaucoup de recherche à l'heure actuelle. Ceci ouvrirait la voie à la conception et le développement de nouveaux dispositifs intégrés ayant des fonctionnalités nouvelles ou améliorées. Jusqu'à maintenant, un effort considérable a été déployé pour obtenir des semi-conducteurs ferromagnétiques dilués ayant une température de Curie plus élevée que celle de la pièce. Toutefois, la température de Curie la plus élevée obtenue à ce jour dans un semi-conducteur magnétique dilué est de 185 K. L'une des alternatives les plus prometteuses est d'introduire des nanoagrégats ferromagnétiques dans une éprouvette semi-conductrice. Ce type de matériau granulaire semi-conducteur et ferromagnétique (SC:FM) a l'avantage que sa température de Curie dépend de la nature des agrégats. Des effets magnéto-optiques et galvanomagnétiques géants ont notamment été observés dans les matériaux granulaires SC:FM, ce qui pourrait mener à la réalisation de dispositifs comme des isolateurs optiques ou des senseurs magnétiques. De tels effets sont directement reliés aux propriétés magnétiques intrinsèques des nanoagrégats et à la structure cristallographique et géométrique des matériaux granulaires SC:FM.

Dans ce contexte, cette thèse est dédiée à la compréhension des propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une éprouvette semi-conductrice. Au cours de ce travail, nous avons développé une méthodologie combinant des mesures expérimentales et un modèle théorique afin d'expliquer le comportement magnétique des matériaux granulaires SC:FM à l'étude. Des mesures de spectroscopie de résonance ferromagnétique (FMR) et de magnétométrie ont été effectuées en fonction de plusieurs paramètres tels que l'angle et l'intensité du champ magnétique appliqué, la température et la fréquence du champ magnétique d'excitation dans le cas de la FMR. Un modèle phénoménologique basé sur la contribution magnétique à l'énergie libre de Helmholtz a été utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux. Le matériau granulaire composé de nanoagrégats de phosphure de manganèse encastrés dans une éprouvette de phosphure de gallium (GaP:MnP) a été choisi comme système à l'étude. Ceci est justifié par le fait que le GaP possède une bande interdite très large, ce qui fait du GaP:MnP un composé prometteur pour le développement de dispositifs magnéto-optiques dans le spectre du visible. Les éprouvettes de GaP:MnP sont crues sur des substrats de GaP par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. D'après les mesures de microscopie électronique en transmission (TEM), les nanoagrégats possèdent un diamètre entre 15 et 35 nm et occupent approximativement entre 3 et 7% du volume total de

l'épicouche, dépendamment des paramètres de croissance de l'épicouche. Également, des mesures de diffraction des rayons X indiquent que les nanoagrégats sont cristallographiquement orientés par rapport au GaP selon un nombre limité d'orientations privilégiées.

Des mesures FMR dépendantes en angle ont montré que le GaP:MnP possède une anisotropie magnétique élevée originale des nanoagrégats de MnP. En supposant que les nanoagrégats de MnP possèdent une anisotropie magnétocristalline biaxiale similaire au MnP massif, la dépendance angulaire du champ de résonance a été reproduite à l'aide d'un modèle phénoménologique développé dans ce travail. La modélisation a permis d'obtenir la valeur des champs d'anisotropie H_1 et H_2 en fonction de la température. En comparaison, les champs d'anisotropie obtenus à partir de la poudre commerciale de MnP sont beaucoup plus faibles que ceux des nanoagrégats de MnP pour des températures près de la température de Curie. Également, le rapport H_2/H_1 des nanoagrégats de MnP est différent de celui rapporté pour le MnP massif, ce qui suggère la présence d'une anisotropie magnétique supplémentaire. Des calculs théoriques ont montré que la forme des nanoagrégats et l'interaction dipolaire entre les nanoagrégats ne peut pas être l'origine de cette anisotropie supplémentaire.

La modélisation de la dépendance angulaire de chaque pic de résonance observé a permis de déterminer l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP et nous a permis de déduire que l'axe-*c* des nanoagrégats de MnP est orienté dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP, l'axe-*b* dans les directions $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ et l'axe-*a* dans les directions $\langle \bar{2}11 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. De plus, l'analyse de la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de résonance à l'aide du modèle suggère que la dispersion angulaire de l'orientation cristallographique des nanoagrégats est une contribution importante à la largeur à mi-hauteur.

À partir de l'aire des pics de résonance, la fraction volumique occupée par les nanoagrégats pour chaque orientation cristallographique du MnP a pu être déterminée. En modélisant la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente du GaP:MnP, nous avons déterminé de façon indépendante la fraction volumique occupée par les nanoagrégats pour chaque orientation de l'axe facile du MnP. Ces résultats ont permis de valider ceux obtenus par FMR et de confirmer que l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP influence fortement les propriétés magnétiques des épouches de GaP:MnP. Nous avons démontré que l'aimantation spontanée des nanoagrégats de MnP peut être obtenue à partir de l'aimantation rémanente. De plus, le volume total occupé par les nanoagrégats dans l'épicouche a pu être déduit en comparant le moment magnétique mesuré et la valeur du MnP massif pour une température donnée. La valeur obtenue est en accord avec celle obtenue par les mesures TEM.

Pour des champs magnétiques $H_0 \lesssim 10$ kOe et lorsque T est près de T_C , le modèle prédit des champs de résonance légèrement différents de ceux obtenus expérimentalement

tandis que la valeur expérimentale de l'aire des pics de résonance est approximativement trois fois plus faible, ce qui suggère la présence d'une fraction importante de nanoagrégats superparamagnétiques près de la température de Curie. Ceci est supporté par des mesures de l'aimantation en fonction de la température réalisées selon deux configurations : 1) avec un champ magnétique appliqué lors du refroidissement et 2) sans champ magnétique appliqué lors du refroidissement. La fraction de nanoagrégats superparamagnétiques a pu être déterminée à partir de la différence entre l'aimantation mesurée et l'aimantation calculée en supposant que tous les nanoagrégats sont ferromagnétiques.

L'aimantation du GaP:MnP à 180 K en fonction du champ magnétique appliqué a pu être modélisée en utilisant une distribution de barrière d'énergie qui permet de tenir compte de l'effet des fluctuations thermiques et de la distribution de taille des nanoagrégats. Par contre, en supposant que le renversement de l'aimantation des nanoagrégats est cohérent, la distribution de taille calculée correspond à un diamètre moyen des nanoagrégats deux fois plus faible que celui mesuré par TEM, ce qui suggère que le processus complet d'aimantation d'un nanoagrégat est une combinaison de processus cohérents et incohérents.

Il a été démontré que la température de croissance et l'orientation cristallographique du substrat de GaP utilisé lors de la croissance des épiconduites de GaP:MnP modifient les propriétés magnétiques globales du GaP:MnP. Plus spécifiquement, la température de croissance modifie les propriétés magnétiques des épiconduites de GaP:MnP, comme l'aimantation rémanente et le champ coercitif, en changeant la distribution des nanoagrégats de MnP parmi les orientations cristallographiques et la distribution de taille des nanoagrégats. Les mesures de magnétométrie montrent que, pour une température de croissance plus faible, l'aimantation rémanente devient nulle à une température plus faible. La dépendance en température de l'aimantation rémanente a pu être modélisée pour différentes températures de croissance en supposant que le diamètre moyen des nanoagrégats est plus faible pour une température de croissance plus faible, en accord avec la tendance observée par les mesures TEM. Dans la modélisation, nous avons également supposé que la température de Curie des nanoagrégats est approximativement 20 K plus élevée que la température de Curie rapportée pour le MnP massif. Ceci est supporté par le fait que les échantillons de GaP:MnP crus à une température élevée (700°C) possèdent une aimantation rémanente et un champ coercitif non nuls à des températures plus élevées (305 K) que la température de Curie du MnP massif (291 K). Également, le champ coercitif des épiconduites de GaP:MnP est plus faible pour des températures de croissance plus faibles, ce qui s'explique par la taille des nanoagrégats qui varie avec la température de croissance.

Abstract

The possibility to integrate ferromagnetic materials in present semiconductor technology could lead to the design and development of integrated devices with new functionalities. Up to now, much work was addressed to meet this challenge by trying to fabricate dilute magnetic semiconductors which are ferromagnetic at room temperature. However, the highest Curie temperature obtained so far in a dilute magnetic semiconductor is 185 K, which is not enough for room temperature applications. A promising approach to achieve room temperature ferromagnetism is to introduce ferromagnetic nanoclusters in a semiconducting epilayer. The advantage of this granular hybrid semiconductor:ferromagnetic (SC:FM) material is that its Curie temperature depends on the nature of the nanoclusters. Moreover, giant magneto-optical and galvanomagnetic effects were observed in granular hybrid SC:FM epilayers, which could lead to the development of integrated optical isolators or magnetic sensors. These effects are directly related to the clusters intrinsic magnetic properties and to the crystal structure and geometrical properties of these granular SC:FM epilayers. Understanding the magnetic properties of granular SC:FM epilayers is a necessary step to develop devices based on these effects.

The goal of this thesis is to understand the overall magnetic properties of granular SC:FM epilayers and explain their origin. In this work, experimental measurements were analysed using a phenomenological model in order to explain the magnetic behaviour of the studied SC:FM epilayers. Ferromagnetic resonance (FMR) and magnetometry measurements were obtained while changing different parameters such as the direction and intensity of the applied magnetic field, the sample temperature or the frequency of the alternating magnetic field in the case of FMR measurements. The phenomenological model used to analyse the experimental data is based on the Helmholtz free energy. Manganese phosphide nanoclusters embedded in a gallium phosphide epilayer (GaP:MnP) was chosen because gallium phosphide has a wide band gap, which makes this compound especially appealing for the development of integrated magneto-optical devices in the visible spectrum. These epilayers are obtained by metal organic vapour phase epitaxy. The nanoclusters have a diameter ranging between 15 and 35 nm and occupy approximatively 3 to 7 % of the epilayer according to transmission electron microscopy (TEM) images depending on the growth parameters. Moreover, X-ray diffraction indicates that the nanoclusters have prefered crystallographical orientations in the GaP epilayer.

Angle dependant FMR measurements show that GaP:MnP epilayers have a strong mag-

netic anisotropy which originates from the MnP nanoclusters. By assuming that the nanoclusters are ferromagnetic monodomains which possess a strong biaxial magnetocrystalline anisotropy similar to bulk MnP, the resonance fields angular dependence was reproduced using our phenomenological model based on the Helmholtz energy. This allowed us to obtain the anisotropy fields intensities H_1 and H_2 as a function of the temperature. The comparison with the temperature dependence of anisotropy fields intensities obtained from commercial MnP powder (grain size of 149 μm) shows that the anisotropy fields of MnP nanoclusters embedded in GaP epilayers are much higher than those of the commercial MnP powder in the temperature range close to the Curie temperature. The comparison of the H_2/H_1 ratio value obtained from MnP nanoclusters versus the value reported for bulk MnP is somewhat different, suggesting that an additional magnetic anisotropy is present. Calculations show that the anisotropy originating from clusters shape and dipolar interactions between clusters cannot explain this difference.

Modelling the angular dependence of the resonance fields allowed us to determine the MnP clusters crystallographic orientations in which the MnP *c*-axis is oriented along GaP $\langle 110 \rangle$ directions, *b*-axis along $\langle 111 \rangle$ or $\langle 100 \rangle$ directions and *a*-axis along $\langle \bar{2}11 \rangle$ or $\langle 110 \rangle$ directions. Moreover, angular dependence of the resonance peaks linewidths can be modeled assuming an angular dispersion of the MnP crystallographic orientation.

We showed that the volume fraction occupied by the nanoclusters can be obtained for each MnP crystallographic orientation using the integrated intensities of the deconvoluted FMR peaks. The volume fraction of each easy axis orientation were also determined independently by modelling the angular dependence of the remanent magnetisation. The results from both methods are in agreement which confirms that the magnetic properties of the GaP:MnP epilayers are strongly dependent on the clusters crystallographic orientations. Also, we showed that the spontaneous magnetisation of the MnP nanoclusters can be obtained from the remanent magnetisation. Moreover, the total volume occupied by the nanoclusters in the GaP:MnP epilayer was deduced from the comparison of the measured magnetic moment and the magnetisation value of bulk MnP. The deduced value agrees with the one obtained from TEM measurements.

For applied magnetic field values $H_0 \lesssim 10$ kOe and temperatures close to the Curie temperature, the model predicts resonance field values slightly different than the experimental values while the integrated intensities of the deconvoluted FMR peaks are approximatively three times weaker. This is in agreement with the temperature dependence of the magnetisation measured in zero field cooled and field cooled configuration which showed that a significant fraction of nanoclusters are superparamagnetic for temperatures near the Curie temperature. The fraction of superparamagnetic nanoclusters could then be obtained from

the difference between the total magnetisation value and the calculated value obtained when assuming all nanoclusters are ferromagnetic.

Hysteresis curves of GaP:MnP epilayers obtained at 180 K were successfully modeled assuming that the clusters magnetisation reversal process is a coherent rotation of the spins. However, the clusters size distribution used to model the hysteresis curve has a mean volume approximatively one order of magnitude lower than the mean volume obtained from TEM measurements. This suggests that clusters magnetisation reversal process in not entirely coherent.

We showed that the growth temperature and crystallographic orientation of the GaP substrate can modify significantly the magnetic properties of GaP:MnP epilayers. More specifically, the growth temperature modifies the magnetic properties, such as the remanent magnetisation and coercive field, of GaP:MnP epilayers by changing clusters distribution among MnP crystallographic orientations and size. For lower growth temperatures, the remanent magnetisation of GaP:MnP epilayers falls to zero at lower temperatures. The temperature dependence of the remanent magnetisation was then modeled for different growth temperatures using clusters size distribution having a smaller mean diameter for lower growth temperature, in agreement with the trend observed from TEM measurements. To successfully model experimental results, we had to assume that the Curie temperature of MnP nanoclusters is approximatively 20 K higher compared to bulk MnP. This is supported by the fact that GaP:MnP epilayers grown at 700°C show non-zero remanent magnetization and coercive fied at a temperature of 305 K, which is higher than the Curie temperature of bulk MnP (291 K). Also, the coercive field of GaP:MnP epilayers is smaller for lower growth temperatures which is explained from the smaller clusters size distribution obtained at lower growth temperatures.

Table des matières

| | |
|---|-------|
| Dédicace | iii |
| Remerciements | iv |
| Résumé | vi |
| Abstract | ix |
| Table des matières | xii |
| Liste des tableaux | xvi |
| Liste des figures | xvii |
| Liste des annexes | xxiii |
| Liste des sigles et abréviations | xxiv |
| Chapitre 1 INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 L'introduction de fonctionnalités magnétiques dans les semi-conducteurs | 1 |
| 1.2 Objectifs de la thèse | 3 |
| 1.3 Organisation de la thèse | 5 |
| 1.4 Communications scientifiques | 6 |
| Chapitre 2 Propriétés structurales, chimiques et électriques du GaP:MnP | 8 |
| 2.1 Phosphure de gallium | 8 |
| 2.2 Phosphure de manganèse | 9 |
| 2.3 Propriétés structurales et chimiques des épicouches de GaP:MnP | 11 |
| 2.4 Propriétés électriques du GaP:MnP | 18 |
| Chapitre 3 Propriétés magnétiques d'un ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques | 21 |
| 3.1 Monodomaine ferromagnétique isolé | 22 |
| 3.1.1 Définition de l'aimantation | 22 |
| 3.1.2 Système de coordonnées | 23 |
| 3.1.3 Contribution magnétique à la densité d'énergie interne d'un monodomaine ferromagnétique | 25 |

| | |
|---|----|
| 3.2 Dimensions critiques d'un nanoagrégat ferromagnétique | 30 |
| 3.2.1 États magnétiques statiques | 30 |
| 3.2.2 Renversement de l'aimantation et coercivité d'un monodomaine ferromagnétique | 34 |
| 3.3 Réponse quasi-statique de l'aimantation | 36 |
| 3.3.1 Courbe d'hystérésis d'un monodomaine ferromagnétique | 36 |
| 3.3.2 Influence de la taille des agrégats sur la courbe d'hystérésis | 41 |
| 3.4 Réponse dynamique de l'aimantation | 45 |
| 3.4.1 Équation du mouvement de l'aimantation d'un nanoagrégat | 46 |
| 3.4.2 Équation de Landau-Lifshitz | 49 |
| 3.5 Ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques | 51 |
| 3.5.1 Distribution sur l'orientation cristallographique, l'intensité des champs d'anisotropie magnétique et le volume | 51 |
| 3.5.2 Définition de l'aimantation à saturation effective | 52 |
| 3.5.3 Dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique | 52 |
| 3.5.4 Largeur à mi-hauteur des pics de résonance ferromagnétique | 55 |
| 3.5.5 Interaction entre les agrégats | 56 |
| Chapitre 4 Techniques expérimentales | 58 |
| 4.1 Spectroscopie de résonance ferromagnétique | 58 |
| 4.1.1 Description du montage expérimental | 58 |
| 4.1.2 Procédure de mesure expérimentale | 62 |
| 4.1.3 Traitement des données | 63 |
| 4.1.4 Limites de la sensibilité et source d'erreurs du montage expérimental | 67 |
| 4.2 Magnétométrie | 70 |
| 4.2.1 Description du montage expérimental | 71 |
| 4.2.2 Procédure de mesure expérimentale | 73 |
| 4.2.3 Traitement des données | 74 |
| 4.2.4 Limites de la sensibilité et source d'erreurs du montage expérimental | 75 |
| Chapitre 5 Spectroscopie de résonance ferromagnétique | 77 |
| 5.1 Résultats expérimentaux et extraction des paramètres | 78 |
| 5.1.1 Dépendance angulaire des spectres FMR | 78 |
| 5.1.2 Dépendance en fréquence | 81 |
| 5.1.3 Dépendance en température | 83 |
| 5.1.4 FMR à haut champ magnétique | 85 |
| 5.1.5 Poudre de MnP commerciale | 86 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.6 Extraction des paramètres des pics de résonance de la susceptibilité imaginaire | 87 |
| 5.2 Analyse du champ de résonance | 88 |
| 5.2.1 Dépendance angulaire : détermination de l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP | 88 |
| 5.2.2 Dépendance en fréquence : validation du scénario proposé | 97 |
| 5.2.3 Dépendance en température | 99 |
| 5.2.4 Sources de l'anisotropie magnétique des nanoagrégats de MnP | 102 |
| 5.3 Analyse de la largeur à mi-hauteur | 105 |
| 5.3.1 Estimation de la dispersion angulaire sur l'orientation et l'intensité des champs d'anisotropie à l'aide de la dépendance angulaire de ΔH | 105 |
| 5.3.2 Dépendance en fréquence et température de la largeur à mi-hauteur | 109 |
| 5.4 Aire sous les pics de résonance : détermination de la proportion de nanoagrégats selon leur orientation cristallographique | 111 |
| 5.5 Synthèse | 114 |
| Chapitre 6 Magnétométrie | 116 |
| 6.1 Introduction | 116 |
| 6.2 Détermination de l'orientation des axes faciles des nanoagrégats et de l'aimantation à saturation effective à l'aide de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente | 118 |
| 6.3 Dépendance en température de l'aimantation | 124 |
| 6.4 Dépendance de l'aimantation en fonction de l'intensité du champ magnétique | 130 |
| 6.5 Renversement de l'aimantation et champ coercitif | 134 |
| 6.5.1 Modélisation complète de la courbe d'hystéresis | 134 |
| 6.5.2 Dépendance angulaire du champ coercitif | 139 |
| 6.5.3 Dépendance en température du champ coercitif | 140 |
| 6.6 Synthèse | 140 |
| Chapitre 7 Ajustement des propriétés magnétiques | 143 |
| 7.1 Introduction | 143 |
| 7.2 Température de croissance | 144 |
| 7.2.1 Courbes d'hystéresis | 144 |
| 7.2.2 Spectroscopie de résonance ferromagnétique | 145 |
| 7.2.3 Orientation cristallographique et champs d'anisotropie des nanoagrégats de MnP | 146 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 7.2.4 | Dispersion angulaire autour d'une orientation cristallographique spécifique | 150 |
| 7.2.5 | Distribution de la fraction volumique de nanoagrégats parmi les orientations cristallographiques | 151 |
| 7.2.6 | Dépendance en température de l'aimantation rémanente | 155 |
| 7.2.7 | Variation de la coercivité avec la température de croissance | 160 |
| 7.3 | Orientation cristallographique du substrat | 163 |
| 7.4 | Synthèse | 166 |
| | Chapitre 8 CONCLUSION | 168 |
| 8.1 | Synthèse des résultats | 168 |
| 8.2 | Discussion des contributions principales | 171 |
| 8.3 | Travaux futurs | 173 |
| | Références | 177 |
| | Annexes | 184 |

Liste des tableaux

| | | |
|-------------|---|-----|
| TABLEAU 1.1 | Propriétés structurales, électriques et magnétiques des composés ferromagnétiques MnX où X = P, As, Sb et Bi | 3 |
| TABLEAU 2.1 | Températures de croissance, orientations et épaisseurs des substrats de GaP utilisés pour la fabrication des échantillons | 12 |
| TABLEAU 2.2 | Épaisseur des épicouches et fraction volumique occupée par les nanoagrégats obtenues à partir de l'analyse des images TEM. | 14 |
| TABLEAU 2.3 | Distribution de la taille des nanoagrégats des échantillons à l'étude . . | 15 |
| TABLEAU 5.1 | Paramètres des courbes lorentziennes utilisées pour modéliser le spectre FMR de la fig. 5.8 | 89 |
| TABLEAU 5.2 | Orientations cristallographiques prévues des nanoagrégats de MnP . . | 91 |
| TABLEAU 5.3 | Orientations cristallographiques réelles des nanoagrégats de MnP de l'échantillon GMP650 | 93 |
| TABLEAU 5.4 | Orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP correspondant aux pics de résonance supplémentaires observés à partir de l'échantillon GMP650 | 95 |
| TABLEAU 7.1 | Valeurs des champs d'anisotropie utilisées pour la modélisation de la dépendance angulaire des champs de résonance des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700. | 149 |
| TABLEAU 7.2 | Orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP encastrés dans les échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 | 150 |
| TABLEAU 7.3 | Aimantation effective à $T = 180$ K et fraction volumique obtenues par VSM pour chaque échantillon | 155 |
| TABLEAU 7.4 | Valeurs du diamètre moyen et écart-type utilisées pour modéliser la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700. | 159 |
| TABLEAU 7.5 | Directions de l'aimantation des nanoagrégats de MnP utilisées pour la modélisation de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente de l'échantillon GMP110 | 166 |

Liste des figures

| | | |
|-------------|--|----|
| FIGURE 2.1 | Cellule cubique face centrée de la structure zincblende du GaP | 8 |
| FIGURE 2.2 | Cellule de la structure orthorhombique du MnP | 9 |
| FIGURE 2.3 | Propriétés magnétiques du MnP massif en fonction de la température | 10 |
| FIGURE 2.4 | Diagramme des phases magnétiques du MnP orthorhombique massif . | 11 |
| FIGURE 2.5 | Images TEM de la section transverse d'échantillons crus à 600, 650 et 700°C, soit GMP600, GMP650 et GMP700 respectivement. | 13 |
| FIGURE 2.6 | Distribution du diamètre effectif de l'échantillon GMP110 déterminée à l'aide des mesures TEM | 14 |
| FIGURE 2.7 | Schéma de la méthode de projection utilisée pour obtenir les figures de pôle XRD | 16 |
| FIGURE 2.8 | Figure de pôle obtenue pour le plan (020) du MnP | 17 |
| FIGURE 2.9 | Intensité des rayons X diffractés par les plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe- <i>b</i> du MnP en fonction de l'angle θ | 18 |
| FIGURE 2.10 | Résistivité et concentration de porteurs en fonction de la température de l'échantillon GMP650. | 19 |
| FIGURE 3.1 | Comportement de l'aimantation d'un monodomaine ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué | 23 |
| FIGURE 3.2 | Systèmes de coordonnées utilisés pour décrire l'orientation du champ magnétique appliqué, de l'aimantation, de la maille cristalline du MnP, de la forme des agrégats et des contraintes appliquées sur les agrégats | 24 |
| FIGURE 3.3 | Diamètres critiques délimitant les différents états magnétiques en fonction de la température | 33 |
| FIGURE 3.4 | Modes de renversement de l'aimantation pour des ellipsoïdes ferromagnétiques allongés | 34 |
| FIGURE 3.5 | Diamètre critique déterminant le mode de renversement de l'aimantation d'un agrégat de MnP de forme ellipsoïdale allongé en fonction de la température | 35 |
| FIGURE 3.6 | Surface de la densité d'énergie magnétique pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué | 40 |
| FIGURE 3.7 | Courbe d'hystérésis calculée à partir de l'énergie magnétique | 41 |

| | | |
|-------------|--|----|
| FIGURE 3.8 | Représentation schématique de l'énergie magnétique d'un monodomaine ferromagnétique uniaxial lorsqu'un champ magnétique H_0 est appliqué dans la direction de l'axe facile et de l'énergie thermique | 42 |
| FIGURE 3.9 | Surface de la densité d'énergie magnétique pour un agrégat de MnP monodomaine | 43 |
| FIGURE 3.10 | Effet de l'énergie thermique sur la courbe d'hystérésis d'un agrégat de MnP | 44 |
| FIGURE 3.11 | Mouvement de précession de l'aimantation autour d'un champ magnétique | 47 |
| FIGURE 3.12 | Mouvement de précession amortie de l'aimantation autour du champ magnétique effectif. | 50 |
| FIGURE 4.1 | Précession d'un macrospin autour d'un champ magnétique statique causée par la présence d'un champ magnétique alternatif | 59 |
| FIGURE 4.2 | Représentation schématique du spectromètre FMR. | 60 |
| FIGURE 4.3 | Excitation du mode TE011 d'une cavité résonante cylindrique | 61 |
| FIGURE 4.4 | Puissance absorbée par une cavité résonante en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique d'excitation | 63 |
| FIGURE 4.5 | Spectre FMR d'un échantillon de GaP:MnP | 64 |
| FIGURE 4.6 | Effet de la température sur la réponse de la cavité résonante | 67 |
| FIGURE 4.7 | Taux de variation de la fréquence de résonance et de la puissance absorbée de la cavité résonante en fonction de la température | 68 |
| FIGURE 4.8 | Densité spectrale de puissance du bruit du spectromètre FMR | 69 |
| FIGURE 4.9 | Niveau de sensibilité du spectromètre FMR lors de la mesure d'un spectre FMR | 70 |
| FIGURE 4.10 | Principe de fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant | 71 |
| FIGURE 4.11 | Représentation schématique du VSM | 72 |
| FIGURE 4.12 | Mesure de l'aimantation d'un échantillon en fonction du champ magnétique | 74 |
| FIGURE 4.13 | Mesures de l'aimantation de l'échantillon GMP650 en fonction du champ magnétique effectuées à différentes dates | 76 |
| FIGURE 5.1 | Configurations utilisées pour les mesures angulaires FMR | 78 |
| FIGURE 5.2 | Spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'angle du champ magnétique appliqué | 79 |
| FIGURE 5.3 | Cartographies en deux dimensions des spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité et de l'angle du champ magnétique pour les quatre configurations utilisées | 80 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| FIGURE 5.4 | Cartographie en deux dimensions des spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité et de l'angle du champ magnétique pour quatre fréquences d'excitation | 82 |
| FIGURE 5.5 | Cartographie en deux dimensions des spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité et de l'angle du champ magnétique pour différentes températures autour de la température de Curie | 84 |
| FIGURE 5.6 | Spectres FMR obtenus à haut champ magnétique avec l'échantillon GMP650 | 85 |
| FIGURE 5.7 | Spectres FMR obtenus à partir d'une poudre MnP commerciale | 86 |
| FIGURE 5.8 | Modélisation d'un spectre FMR | 88 |
| FIGURE 5.9 | Systèmes de coordonnées utilisés pour décrire l'orientation de la maille cristalline d'un agrégat de MnP, de l'aimantation de l'agrégat et du champ magnétique appliqué | 90 |
| FIGURE 5.10 | Modélisation de la dépendance angulaire du champ de résonance d'un pic de résonance FMR | 92 |
| FIGURE 5.11 | Modélisation du champ de résonance de tous les nanoagrégats de MnP de l'échantillon GMP650 | 94 |
| FIGURE 5.12 | Représentation schématique des orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP par rapport au substrat de GaP | 96 |
| FIGURE 5.13 | Modélisation de la dépendance angulaire du champ de résonance pour différentes fréquences | 98 |
| FIGURE 5.14 | Dépendance en fréquence du champ de résonance pour un champ magnétique appliqué selon les trois directions cristallographiques principales du MnP | 99 |
| FIGURE 5.15 | Dépendance en température du champ de résonance des nanoagrégats de MnP et du MnP en poudre | 100 |
| FIGURE 5.16 | Dépendance en température des champs d'anisotropie de l'échantillon GMP650 et de la poudre commerciale de MnP | 101 |
| FIGURE 5.17 | Comparaison de la dépendance en température du rapport H_2/H_1 de l'échantillon GMP650 avec celle du MnP massif | 102 |
| FIGURE 5.18 | Dépendance en température du champ d'anisotropie supplémentaire . | 104 |
| FIGURE 5.19 | Dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur d'un pic de résonance FMR de l'échantillon GMP650 | 106 |
| FIGURE 5.20 | Dépendance angulaire des contributions à la largeur à mi-hauteur . | 107 |
| FIGURE 5.21 | Modélisation de la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur d'un pic de résonance FMR de l'échantillon GMP650 | 109 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| FIGURE 5.22 | Dépendance en fréquence de la largeur à mi-hauteur d'un pic de résonance de l'échantillon GMP650 | 110 |
| FIGURE 5.23 | Dépendance en température de la largeur à mi-hauteur d'un pic de résonance de l'échantillon GMP650 | 111 |
| FIGURE 5.24 | Fraction volumique occupée par les nanoagrégats de MnP pour les différentes orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP . | 113 |
| FIGURE 6.1 | Représentation sur la courbe d'hystérésis de l'aimantation rémanente, du champ coercitif et de l'aimantation mesurée à champ maximal . . | 117 |
| FIGURE 6.2 | Procédure en trois étapes de la mesure expérimentale de la dispersion angulaire de l'anisotropie magnétique | 119 |
| FIGURE 6.3 | Représentation schématique des axes faciles magnétiques des nanoagrégats de MnP par rapport au substrat de GaP | 120 |
| FIGURE 6.4 | Projection de la direction de l'aimantation du MnP lorsque celle-ci est alignée selon l'axe facile magnétique | 121 |
| FIGURE 6.5 | Cartographie angulaire de l'aimantation rémanente de l'échantillon GMP650 mesurée à $T = 180$ K | 122 |
| FIGURE 6.6 | Comparaison de la fraction volumique de nanoagrégats de MnP pour chaque orientation de l'axe facile magnétique obtenue en fonction de trois méthodes expérimentales | 123 |
| FIGURE 6.7 | Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des nanoagrégats de l'échantillon GMP650 et de l'aimantation spontanée du MnP massif | 125 |
| FIGURE 6.8 | Dépendance en température de l'aimantation de l'échantillon GMP650 avec et sans champ magnétique appliqué lors du refroidissement . . | 127 |
| FIGURE 6.9 | Courbes d'hystérésis de la poudre de MnP commerciale mesurée à différentes températures autour de la température de Curie et détermination de la température de Curie avec les courbes de Arrott . . | 128 |
| FIGURE 6.10 | Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente de l'échantillon GMP650 pour deux températures de refroidissement différentes | 129 |
| FIGURE 6.11 | Modélisation de la branche supérieure de la courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 pour différentes températures | 130 |
| FIGURE 6.12 | Dépendance en température des propriétés magnétiques du MnP massif utilisées pour la modélisation de l'aimantation des nanoagrégats de MnP | 131 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| FIGURE 6.13 | Fraction des nanoagrégats qui sont ferromagnétiques en fonction de la température et du champ magnétique appliqué | 132 |
| FIGURE 6.14 | Dépendance de l'aimantation de l'échantillon GMP650 en fonction de $1/H_0^2$ près de la saturation | 133 |
| FIGURE 6.15 | Modélisation de la courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 | 135 |
| FIGURE 6.16 | Courbes d'hystérésis d'un nanoagrégat monodomaine de MnP ayant un volume infini pour chaque orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP | 136 |
| FIGURE 6.17 | Comparaison entre la densité d'énergie de la barrière et de la densité d'énergie thermique | 137 |
| FIGURE 6.18 | Distribution du champ coercitif des nanoagrégats utilisée pour modéliser la courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 | 138 |
| FIGURE 6.19 | Champ coercitif de l'échantillon GMP650 mesuré en fonction de l'angle du champ magnétique appliqué | 140 |
| FIGURE 6.20 | Dépendance en température de la valeur du champ coercitif de l'échantillon GMP650 | 141 |
| FIGURE 7.1 | Courbes d'hystérésis des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 . | 145 |
| FIGURE 7.2 | Courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP700 mesurée à $T = 305$ K . | 146 |
| FIGURE 7.3 | Cartographies FMR en deux dimensions en fonction de l'intensité du champ magnétique appliquée et de l'angle du champ magnétique des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 | 147 |
| FIGURE 7.4 | Champ de résonance en fonction de la température de croissance . . | 148 |
| FIGURE 7.5 | Dépendance en fonction de la température de croissance de la largeur à mi-hauteur | 151 |
| FIGURE 7.6 | Fraction volumique occupée par les nanoagrégats obtenue pour chaque orientation des nanoagrégats à partir de l'aire des spectres FMR pour les trois températures de croissance | 152 |
| FIGURE 7.7 | Aimantation rémanente des épicouches GMP600, GMP650 et GMP700 en fonction de l'angle du champ magnétique appliquée | 153 |
| FIGURE 7.8 | Fraction volumique occupée par les nanoagrégats pour chaque orientation de l'axe facile des nanoagrégats | 154 |
| FIGURE 7.9 | Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des nanoagrégats des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 | 156 |
| FIGURE 7.10 | Dépendance en température de l'aimantation spontanée du MnP massif et de l'aimantation spontanée calculée en supposant la présence d'un champ moléculaire | 157 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| FIGURE 7.11 | Illustration de la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques en présence d'une distribution de volume pour différentes températures | 158 |
| FIGURE 7.12 | Modélisation de la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 | 160 |
| FIGURE 7.13 | Dépendance du champ coercitif en fonction de la température des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 | 161 |
| FIGURE 7.14 | Champ coercitif des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 en fonction de $(1/d)^{3/2}$ | 162 |
| FIGURE 7.15 | Dépendance en température du champ coercitif d'un agrégat monodomaine de MnP de volume infini et du diamètre critique de la transition superparamagnétique-ferromagnétique | 163 |
| FIGURE 7.16 | Représentation des directions $\langle 110 \rangle$ du GaP de l'échantillon GMP110 | 164 |
| FIGURE 7.17 | Aimantation rémanente de l'échantillon GMP110 en fonction de l'angle du champ magnétique appliqué | 165 |
| FIGURE C.1 | Système de coordonnées sphériques utilisé. | 187 |

Liste des annexes

| | |
|---|-----|
| ANNEXE A Expression de la matrice de rotation | 184 |
| ANNEXE B Anisotropie biaxiale effective | 186 |
| ANNEXE C Dérivation de l'équation de Smit-Suhl | 187 |
| ANNEXE D Modification de l'expression de la fréquence de résonance | 190 |
| ANNEXE E Développement de l'expression de la largeur à mi-hauteur | 192 |
| ANNEXE F Constante de normalisation d'une fonction de distribution dans l'espace $\varphi_c \theta_c \psi_c$ | 194 |
| ANNEXE G Facteur de désaimantation originaire de l'interaction dipolaire entre les na- noagrégats | 195 |
| ANNEXE H Calcul de l'expression de ΔR_{min} en fonction de χ'' | 197 |
| ANNEXE I Approximation de la susceptibilité dynamique imaginaire par une courbe lorentzienne | 199 |

Liste des sigles et abréviations

Caractères usuels

| | |
|--------------------|---|
| a | Rayon d'un nanoagrégat |
| a_{cav} | Rayon de la cavité |
| a_i | Fraction de nanoagrégats orientés selon l'orientation Oi |
| A | Constante d'échange |
| B | Densité de flux magnétique |
| B_{eff} | Densité de flux magnétique effective |
| B_k | Coefficients magnéto-élastiques où $k = 1 - 6$ |
| c_i | Fraction volumique de nanoagrégats dont l'axe c est orientée selon i |
| d | Diamètre des nanoagrégats |
| d_c | Diamètre critique sous lequel une particule ferromagnétique monodomaine devient superparamagnétique |
| d_{cav} | Longueur de la cavité |
| d_{incoh} | Diamètre au-dessus duquel l'aimantation d'un agrégat ferromagnétique se renverse de façon incohérente |
| D | Distance moyenne centre à centre des nanoagrégats |
| e | Charge électronique |
| e_{ij} | Déformation de l'axe- i lorsqu'une contrainte est appliquée selon l'axe- j |
| E_A | Énergie d'ionisation des accepteurs |
| f | Fréquence |
| f_0 | Fréquence de résonance |
| f_∞ | Fréquence de résonance quand $H_0 \rightarrow \infty$ |
| g | Facteur de dégénérescence |
| g_e | Facteur g électronique |
| h_c | Champ coercitif d'un nanoagrégat |
| H_0 | Champ magnétique appliqué |
| H_{ac} | Champ magnétique alternatif |
| H_c | Champ coercitif |
| H_{c0} | Champ coercitif pour un monodomaine ferromagnétique de volume infini |
| H_d | Champ de désaimantation |
| H_{dip} | Champ de désaimantation dû à l'interaction dipolaire |
| $H_{d,i}$ | Champ de désaimantation selon l'axe i où $i = x, y$ ou z |

| | |
|--------------------|--|
| H_{eff} | Champ magnétique effectif |
| H_i | Champ d'anisotropie associé à l'axe i où $i = 1, 2$ et 3 |
| H_{max} | Champ magnétique maximal produit par le VSM utilisé (22 kOe) |
| H_{res} | Champ de résonance de la susceptibilité |
| H_{sat} | Champ magnétique de saturation |
| H_{suppl} | Champ d'anisotropie supplémentaire |
| J | Nombre quantique décrivant le moment angulaire d'une spin |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| K_{eff} | Constante d'anisotropie effective |
| K_i | Constante d'anisotropie associée à l'axe i où $i = 1, 2$ ou 3 |
| L | Épaisseur de l'épicouche |
| m | M/M_s |
| m^* | Masse effective |
| m_e | Masse électronique |
| m_{fm} | M_{fm}/M_s |
| m_{spm} | M_{spm}/M_s |
| m_i | Aimantation d'un nanoagrégat orienté selon Oi divisée par M_s |
| $m_{\text{r},i}$ | Aimantation rémanente d'un nanoagrégat orienté selon Oi divisée par M_s |
| M | Aimantation |
| M_0 | Aimantation à $T = 0$ K |
| M_{eff} | Aimantation à saturation effective |
| M_{fm} | Aimantation des nanoagrégats ferromagnétiques |
| M_{max} | Aimantation à H_{max} |
| M_r | Aimantation rémanente |
| M_s | Aimantation à la saturation |
| M'_s | Aimantation spontanée apparente |
| M_{sp} | Aimantation spontanée |
| M_{spm} | Aimantation des nanoagrégats superparamagnétiques |
| n | Densité volumique de spins |
| N | Nombre de momemt magnétique |
| N_A | Concentration d'accepteurs |
| N_D | Concentration effective de donneurs |
| $N_{\text{dip},i}$ | Facteur de désaimantation dû aux interactions dipolaires parallèle à l'axe- i où $i = x, y$ ou z . |
| N_{ii} | Éléments du tenseur \bar{N} où $i = x, y$ ou z . |
| $N_{ }$ | Facteur de désaimantation parallèle au grand axe d'un ellipsoïde allongé |

| | |
|-------------------|---|
| N_{\perp} | Facteur de désaimantation perpendiculaire au grand axe d'un ellipsoïde allongé |
| \bar{N} | Tenseur de forme de l'échantillon (ou de désaimantation) |
| p | Concentration de porteurs (trous) |
| P | Fraction surfacique |
| Q | Facteur de qualité |
| Q_E | Facteur de qualité relié au trou de couplage et la ligne de transmission |
| Q_S | Facteur de qualité de l'échantillon |
| Q_T | Facteur de qualité combiné de la cavité et de l'échantillon |
| Q_V | Facteur de qualité de la cavité vide |
| Q_{∞} | Facteur de qualité du système résonant quand $H_0 \rightarrow \infty$ |
| R | Coefficient de réflexion |
| R_{\min} | Coefficient de réflexion minimum |
| r | Rayon |
| r_c | Rayon critique sous lequel une particule ferromagnétique monodomaine devient superparamagnétique |
| r_{md} | Rayon au-dessus duquel un agrégat ferromagnétique monodomaine devient multidomaine |
| r_{curl} | Rayon au-dessus duquel l'aimantation d'un agrégat ferromagnétique se renverse de façon incohérente par <i>curling</i> |
| \vec{s} | Moment angulaire de spin |
| S | Aire sous la courbe |
| T | Température |
| T_b | Température de blocage |
| T_C | Température de Curie |
| T_s | Température du substrat lors de la croissance |
| u_{dw} | Énergie d'une paroi de domaine de Bloch |
| u_{ms} | Énergie magnétostatique |
| u_t | Énergie thermique |
| U | Densité d'énergie magnétique |
| U_{an} | Densité d'énergie magnétocristalline |
| U_{ech} | Densité d'énergie d'échange |
| U_{me} | Densité d'énergie magnétoélastique |
| U_{ms} | Densité d'énergie magnétostatique |
| U_t | Densité d'énergie thermique |
| U_Z | Densité d'énergie Zeeman |

| | |
|------------------|--|
| V | Volume |
| V_c | Volume critique sous lequel un agrégat ferromagnétique monodomaine devient superparamagnétique |
| V_{cav} | Volume de la cavité |
| V_e | Volume de l'épicouche |
| V_{fm} | Volume occupé par les nanoagrégats ferromagnétiques |
| V_{moy} | Volume moyen d'un nanoagrégat |
| V_n | Volume occupé par les nanoagrégats |
| V_s | Volume de l'échantillon |
| V_{spm} | Volume occupé par les nanoagrégats superparamagnétiques |

Caractères grecs

| | |
|--|---|
| α | Paramètre d'amortissement phénoménologique |
| α_i | Cosinus de l'angle entre la direction de \vec{M} et l'axe i |
| β_∞ | Q_V/Q_E |
| γ | Rapport gyromagnétique |
| Δf | Largeur à mi-hauteur du pic de résonance de la cavité |
| ΔH | Largeur à mi-hauteur du pic de résonance |
| ΔH_0 | Largeur à mi-hauteur du pic intrinsèque du matériau |
| ΔH_i | Dispersion sur l'intensité des champs d'anisotropie associé à l'axe i où $i = 1, 2$ et 3 |
| ΔH_{inter} | Largeur à mi-hauteur du pic de résonance dû à la dispersion des propriétés structurales d'un ensemble de nanoagrégats |
| ΔH_{intra} | Largeur à mi-hauteur du pic de résonance pour un nanoagrégat |
| Δu | Énergie de la barrière |
| Δu_{moy} | Énergie moyenne de la barrière |
| ΔU | Densité d'énergie de la barrière |
| $\Delta \varphi_c, \Delta \theta_c, \Delta \psi_c$ | Dispersion sur l'orientation des axes cristallins |
| $\Delta \omega$ | Largeur à mi-hauteur du pic de résonance en fréquence angulaire |
| η | Facteur de remplissage |
| θ, φ | Angles utilisés pour décrire la direction de \vec{M} |
| θ_0, φ_0 | Angles utilisés pour décrire la direction de \vec{M} à l'équilibre |
| θ_C | Température de Curie paramagnétique |
| θ_H, φ_H | Angles utilisés pour décrire la direction de \vec{H}_0 |
| $\theta_\lambda, \varphi_\lambda$ | Angles entre une direction cristallographique et la direction |

| | |
|-------------------------------|--|
| | du rayon X diffracté |
| λ | Paramètre phénoménologique (théorie du champ moléculaire) |
| λ_0 | Longueur d'onde |
| μ | Mobilité des porteurs |
| μ_0 | Perméabilité du vide |
| μ_B | Magnéton de Bohr |
| μ_m | Moment magnétique |
| ρ | Résistivité |
| σ | Conductivité |
| τ | Temps entre chaque renversement de l'aimantation |
| τ_0 | Temps entre chaque tentative de renversement de l'aimantation |
| $\varphi_c, \theta_c, \psi_c$ | Angles d'Euler utilisés pour décrire l'orientation des axes cristallins |
| $\varphi_m, \theta_m, \psi_m$ | Angles d'Euler utilisés pour décrire l'orientation des axes d'un ellipsoïde |
| $\varphi_e, \theta_e, \psi_e$ | Angles d'Euler utilisés pour décrire l'orientation des axes dans lesquels les contraintes appliquées |
| χ | Susceptibilité magnétique |
| χ_{\perp} | Susceptibilité magnétique transverse |
| χ' | Susceptibilité magnétique réelle |
| χ'' | Susceptibilité magnétique imaginaire |
| χ''_{\max} | Susceptibilité magnétique imaginaire maximale |
| ω | Fréquence angulaire |
| ω_0 | Fréquence angulaire de résonance de la cavité |
| ω_{res} | Fréquence angulaire de résonance de la susceptibilité |
| $\tilde{\omega}_{\text{res}}$ | Fréquence angulaire de résonance complexe de la susceptibilité |

Abréviations

| | |
|-------|---|
| DMS | Semi-conducteur magnétique dilué (<i>Dilute magnetic semiconductor</i>) |
| FMR | Résonance ferromagnétique (<i>Ferromagnetic resonance</i>) |
| PEELS | Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (<i>Parallel electron energy-loss spectroscopy</i>) |
| MOVPE | Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (<i>Organometallic vapor phase epitaxy</i>) |
| RBS | Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (<i>Rutherford backscattering spectroscopy</i>) |

| | |
|-------|---|
| SC:FM | Nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une épicouche semi-conductrice |
| TEM | Microscopie en transmission électronique <i>(Transmission electronic microscopy)</i> |
| VNA | Analyseur de réseau vectoriel (<i>Vector network analyzer</i>) |
| VSM | Magnétomètre à échantillon vibrant (<i>Vibrating sample magnetometer</i>) |
| XRD | Diffraction des rayons X (<i>X-ray diffraction</i>) |

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 L'introduction de fonctionnalités magnétiques dans les semi-conducteurs

Au cours des quinze dernières années, un effort de recherche considérable a été consacré à l'élaboration de matériaux combinant des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques dans le but d'exploiter le spin électronique pour traiter et transporter l'information. [1] L'approche qui a été privilégiée pour avoir des propriétés ferromagnétiques dans les semi-conducteurs est l'introduction d'une faible quantité (quelques pourcents) d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co,...) dans des semi-conducteurs. [2] Toutefois, le succès de cette approche reste mitigé. En effet, malgré des calculs théoriques qui ont prédit la présence de ferromagnétisme à la température de la pièce dans certains composés semi-conducteurs comme le ZnO et le GaN [3], l'arséniure de gallium dopé au manganèse (GaMnAs) est le semi-conducteur magnétique dilué (dilute magnetic semiconductor, DMS) qui possède la plus haute température de Curie mesurée, soit 185 K [4], ce qui est beaucoup trop faible pour envisager des applications à la température de la pièce. L'une des difficultés reliées à ce défi est la limite de solubilité des ions magnétiques qui donne lieu à la formation de nanoprecipités riches en ion magnétique. Plus récemment, plusieurs groupes de recherche ont rapporté la présence de ferromagnétisme à la température de la pièce dans des DMS à base d'oxyde (HfO₂, TiO₂, In₂O₃ et ZnO dopé C). Toutefois, ce ferromagnétisme, dont l'origine est encore mal comprise, est instable dans le temps et pose des problèmes de reproductibilité. [5]

Dans ce contexte, l'introduction de nanoagrégats ferromagnétiques cohérents dans une éprouvette semi-conductrice de type III-V (SC:FM) s'avère l'un des moyens les plus prometteurs d'introduire le ferromagnétisme à la température de la pièce dans la technologie des semi-conducteurs. [6] En effet, la température de Curie du matériau dépend alors des propriétés magnétiques intrinsèques du nanoagrégat tandis que les composés semi-conducteurs III-V sont intéressants en raison de leur compatibilité avec la technologie des couches minces semi-conductrices. De plus, il a été démontré que ces matériaux granulaires SC:FM possèdent des propriétés magnéto-optiques et galvanomagnétiques intéressantes pour le développement de fonctionnalités. Entre autres, un effet Faraday géant a été mesuré dans le GaAs:MnAs [7]

et le GaP:MnP [8], ce qui est prometteur pour le développement de dispositifs optiques intégrés sur un substrat semi-conducteur, comme un isolateur optique. Une large magnéto-résistance a également été mesurée dans le GaAs:MnAs [9], ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces matériaux granulaires pour le développement de senseurs magnétiques. Les effets magnéto-optiques et galvanomagnétiques observés sont directement reliés aux propriétés magnétiques intrinsèques des nanoagrégats et des paramètres structuraux et géométriques de ces matériaux granulaires. Par exemple, le contrôle de la position spatiale des nanoagrégats ferromagnétiques dans la matrice semi-conductrice permet d'envisager l'ajustement des effets galvanomagnétiques désirés. [10]

Les avancées prometteuses des matériaux granulaires SC:FM incitent à explorer les différentes combinaisons possibles de composés III-V et composés ferromagnétiques. Le choix d'un système granulaire SC:FM particulier se fait en considérant plusieurs facteurs tel que la fonctionnalité désirée (magnéto-optique, galvanomagnétique ou autre), les contraintes de fabrication du matériau et les propriétés du composé III-V et du composé ferromagnétique.

Parmi la variété de composés III-V disponibles [11], nous remarquons que plus les atomes sont légers, plus la bande interdite est grande, ce qui est pertinent pour la conception des dispositifs optiques. Inversement, plus les atomes sont lourds, plus la mobilité est grande, ce qui est désiré pour les applications microélectroniques. Le choix du composé III-V se fait donc en partie en fonction de l'application visée.

Afin d'obtenir un matériau granulaire SC:FM, nous devons introduire, lors de la fabrication, un élément qui permet la création d'un composé ferromagnétique. Les métaux de transition (comme par exemple, Mn, Co, Fe, Ni,...) sont les plus susceptibles de créer un composé ferromagnétique avec un élément du composé III-V car leur dernière couche électronique n'est pas remplie. Dans la très grande majorité des études rapportées dans la littérature, les procédés de fabrication de ces matériaux granulaires favorisent la création de nanoagrégats composés d'un atome magnétique (généralement un métal de transition) et de l'élément V de la matrice semi-conductrice. [12–19] Parmi les différentes combinaisons possibles *métal de transition-élément V*, les composés à base de Mn, soit MnP, MnAs, MnSb et MnBi, sont parmi ceux qui sont ferromagnétiques à la température de la pièce (MnN étant antiferromagnétique).

Dans le Tab. 1.1, les propriétés structurales, électriques et magnétiques des composés ferromagnétiques à base de Mn sont résumées (tiré de la réf. [20]). Nous remarquons que plus l'atome X est lourd, plus la température de Curie, le moment magnétique par atome de Mn et la conductivité sont élevés. Notons que le MnP possède une anisotropie magnétocristalline biaxiale, contrairement aux autres composés qui possèdent une anisotropie magnétocristalline uniaxiale. En effet, le MnP est le seul composé qui possède une maille orthorhombique

TABLEAU 1.1 Propriétés structurales, électriques et magnétiques des composés ferromagnétiques MnX où X = P, As, Sb et Bi, tirées de la réf. [20]. Les valeurs de K_1 et ρ ont été obtenues à la température de la pièce sauf indication contraire.

| Composé | MnP | MnAs | MnSb | MnBi |
|---|----------------|-------------|------------|------------|
| Structure cristalline | Orthorhombique | Hexagonale | Hexagonale | Hexagonale |
| Température de Curie T_C (K) | 291 | 318 | 587 | 628 |
| Moment magnétique par atome de Mn μ (μ_B) | 1.29 | 3.4 | 3.57 | 3.8 |
| Constante d'anisotropie K_1 (MJ/m ³) | 1.35 (77 K) | -1.2 (77 K) | -0.06 | 1.63 |
| Résistivité ρ ($\mu\Omega.cm$) | 200 | 100 | 80-120 | 50 |

dans la phase ferromagnétique (les autres sont hexagonaux). De plus, ces composés sont particulièrement intéressants car ils possèdent des champs d'anisotropie magnétocristalline très élevés, ce qui est l'analogue d'avoir un champ magnétique effectif interne très fort qui est appliqué naturellement dans le composé.

1.2 Objectifs de la thèse

Afin de pouvoir exploiter les fonctionnalités offertes par ces matériaux granulaires SC:FM, la compréhension des propriétés magnétiques de ces matériaux de façon générale est primordiale. C'est une étape importante pour comprendre l'origine des fonctionnalités et ainsi les utiliser pour la conception et le développement de nouveaux dispositifs basés sur les matériaux granulaires SC:FM.

L'objectif général de la thèse se résume donc à *comprendre et expliquer le comportement magnétique de structures composées de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une couche mince semi-conductrice épitaxiale*. Pour rencontrer notre objectif, nous avons décidé d'étudier les propriétés magnétiques du système granulaire GaP:MnP pour les raisons suivantes. Malgré les avancées prometteuses du GaAs:MnAs pour les applications magnéto-optiques, le GaAs possède une bande interdite relativement petite (1.43 eV à la température de la pièce), ce qui limite le spectre de fréquence utilisable dans le proche infrarouge. Comme nous l'avons mentionné plus tôt, l'utilisation de semi-conducteurs ayant une bande interdite

plus large devient donc attrayante pour éventuellement fabriquer des dispositifs magnéto-optiques fonctionnant dans le spectre du visible. Dans ce contexte, le phosphure de gallium (GaP) devient donc un composé très intéressant à cause de sa bande interdite large (2.27 eV à 300 K, ce qui correspond à une longueur d'onde de 546 nm). Également, le fait que son paramètre de maille est très près de celui du silicium le rend attrayant du point de vue technologique étant donné que le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans les applications technologiques actuelles. Il est donc logique d'opter pour un système basé sur le GaP. En choisissant le GaP comme matrice semi-conductrice, le MnP devient un candidat logique à titre de composé ferromagnétique dans le matériau granulaire. En effet, le MnP est ferromagnétique à la température de la pièce et, de plus, il possède une grande anisotropie magnétocristalline. Cette anisotropie magnétocristalline est comparable à la présence d'un champ magnétique interne permanent très fort à l'intérieur du MnP, ce qui est très intéressant du point de vue technologique. Également, le nombre d'éléments présents dans le GaP:MnP est petit (un atome de Ga, un atome de Mn et un atome de P), ce qui diminue le niveau de complexité lors de la croissance de ces matériaux granulaires.

Évidemment, la nature même des inclusions ferromagnétiques (MnP) va grandement influencer les propriétés magnétiques. Par contre, il est légitime de se demander quel est l'effet de la matrice de GaP et de la taille des agrégats de MnP sur les propriétés magnétiques des nanoagrégats. De plus, nous pouvons nous demander s'il y a une interaction entre les agrégats qui joue un rôle important sur les propriétés magnétiques globales du GaP:MnP. Également, comprendre le lien entre la structure cristalline du matériau granulaire et le comportement magnétique est un élément important à résoudre. [16] La réponse à ces questions est une étape importante afin de pouvoir éventuellement modifier et contrôler leurs propriétés magnétiques et ainsi les fonctionnalités.

Dans ce contexte, le développement d'une méthodologie basée sur la caractérisation expérimentale et la modélisation des propriétés magnétiques du GaP:MnP a été privilégiée. Des techniques de caractérisation magnétique suffisamment sensibles doivent alors être utilisées afin de pouvoir mesurer les propriétés de ces matériaux granulaires à faible signal magnétique. Une caractérisation magnétique à l'aide de la spectroscopie de résonance ferromagnétique (ferromagnetic resonance, FMR) et de la magnétométrie a donc été privilégiée pour les raisons suivantes. La spectroscopie FMR est un outil puissant pour sonder le lien entre les propriétés structurales et magnétiques des matériaux. [21] Quant à la magnétométrie, elle permet d'étudier plusieurs aspects du comportement magnétique quasi-statique, comme le renversement de l'aimantation. La complémentarité de ces deux méthodes expérimentales est donc très intéressante. Le développement d'un modèle phénoménologique, basé sur la contribution magnétique à l'énergie libre de Helmholtz, a été privilégié pour

analyser le comportement magnétique observé et déterminer l'origine physique des propriétés magnétiques. Une analyse des propriétés magnétiques des échantillons basée sur la méthodologie expérimentale et le modèle phénoménologique a ensuite été réalisée pour déterminer l'effet des paramètres de croissance sur les propriétés magnétiques, et en particulier, le lien entre les propriétés structurales et magnétiques. Notons que la croissance des épicouches de GaP:MnP et la caractérisation structurale et chimique des échantillons a été effectuée par Samuel Lambert-Milot, étudiant au doctorat à l'École Polytechnique.

Pour rencontrer l'objectif général, les objectifs spécifiques suivants ont donc été définis :

- Mettre en oeuvre un spectromètre FMR à très haute sensibilité.
- Développer une méthodologie expérimentale basée sur des mesures de résonance ferromagnétique et de magnétométrie pour caractériser le comportement magnétique des échantillons de GaP:MnP.
- Modéliser le comportement magnétique des épicouches de GaP:MnP afin d'établir un lien clair entre les propriétés magnétiques et les caractéristiques structurales.
- Déterminer l'influence de certains paramètres de croissance sur le comportement magnétique des épicouches de GaP:MnP

1.3 Organisation de la thèse

La thèse est organisée en deux parties. Le but de la première partie, qui contient les chapitres 2, 3 et 4, est de fournir au lecteur les connaissances et l'information nécessaires afin de l'aider à comprendre l'analyse et l'interprétation des résultats présentés dans la deuxième partie.

Au chap. 2, nous présentons un survol des propriétés du GaP:MnP. Nous nous attardons tout d'abord aux propriétés de base du GaP et du MnP, puis nous présentons les résultats les plus importants de la caractérisation structurale, chimique et électrique du GaP:MnP.

Le chap. 3 présente la théorie à la base du modèle phénoménologique utilisé dans cette thèse. Nous y décrivons les différents termes de l'énergie magnétique, (contribution magnétique à l'énergie libre de Helmholtz) qui seront utilisés dans le modèle phénoménologique. Nous effectuons une analyse dimensionnelle pour prédire l'état magnétique des nanoagrégats de MnP et le mode de renversement de leur aimantation. Nous dérivons, à l'aide de l'énergie magnétique, les expressions qui permettent de décrire le comportement quasi-statique et dynamique de l'aimantation des nanoagrégats. Finalement, nous discutons des propriétés magnétiques d'un ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques.

Le chap. 4 décrit les techniques de caractérisation magnétique utilisées dans cette thèse, soit la spectroscopie FMR et la magnétométrie. Nous accordons une attention particulière

au spectromètre FMR, étant donné que sa mise en oeuvre est une contribution importante de cette thèse. Nous discutons également de la sensibilité et des sources de bruit des deux techniques de caractérisation.

La deuxième partie de la thèse est composée des chap. 5, 6 et 7. L'ensemble des résultats expérimentaux y sont présentés tout comme l'analyse et l'interprétation à l'aide du modèle développé au chap. 3.

Le chap. 5 présente l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus à l'aide de la spectrométrie FMR en fonction de l'angle du champ magnétique statique, de la fréquence du champ d'excitation et de la température. Notamment, nous déterminons les champs d'anisotropie et l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP par rapport à la matrice de GaP, et nous discutons de l'origine des contributions à l'anisotropie magnétique des épicouches de GaP:MnP.

Le chap. 6 présente l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus à l'aide des mesures de magnétométrie en fonction de la température et de l'angle et l'intensité du champ magnétique appliqué. Entre autres, l'aimantation des épicouches de GaP:MnP est modélisée en fonction de l'angle et de l'intensité du champ magnétique, et nous discutons de l'effet des fluctuations thermiques sur les propriétés magnétiques des épicouches de GaP:MnP.

Le chap. 7 utilise la méthodologie présentée aux chap. 5 et 6 afin de déterminer l'influence de la température de croissance et de l'orientation cristallographique du substrat de GaP sur les propriétés magnétiques des épicouches de GaP:MnP.

La thèse se termine avec une conclusion qui contient un récapitulatif des principaux résultats, des contributions et des perspectives pour les travaux futurs.

1.4 Communications scientifiques

Les travaux présentés dans cette thèse ont fait l'objet de plusieurs articles scientifiques publiés dans des revues avec comité de lecture, ainsi que plusieurs présentations orales dans des conférences d'envergure nationale et internationale. Ces contributions scientifiques sont énumérées ci-dessous. D'autres communications scientifiques sont présentement en cours de préparation.

Publications dans des revues avec comité de lecture

G. Monette, **C. Lacroix**, S. Lambert-Milot, V. Boucher, D. Ménard et S. Francoeur, *Giant magneto-optical Faraday effect in GaP epilayers containing MnP magnetic nanoclusters*, Journal of Applied Physics, **107**(9), 09A949 (2010). Présenté oralement à la 11th Joint MMM/Intermag Conference, Washington D.C. (18-22 janvier 2010).

C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut et D. Ménard, *Adjusting the magnetic properties of semiconductor epilayers by the crystallographic orientation of embedded highly anisotropic magnetic nanoclusters*, Journal of Applied Physics, **105**(7), 07C119 (2009). Présenté oralement à la 53th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Austin (10-14 novembre 2008).

S. Lambert-Milot, **C. Lacroix**, M. García-Hernández, A. de Andrés, D. Ménard, R.A. Masut et P. Desjardins, *Metal-organic vapor phase epitaxy of coherent MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001)*, Journal of Applied Physics, **104**(8), 083501 (2008).

C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut et D. Ménard, *Magnetic anisotropy in GaP(001) epilayers containing MnP nanoclusters observed by angle dependent ferromagnetic resonance measurements*, Journal of Applied Physics, **103**(7), 07D531 (2008). Présenté oralement à la 52th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa (5-9 novembre 2007). Cette publication a été sélectionnée pour parution dans le numéro du 7 avril 2008 du Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology.

Publications dans des comptes rendus de conférences

C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut et D. Ménard, *Magnetic anisotropy in GaP(001) epilayers with embedded MnP nanoclusters*, Compte rendu de la treizième conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs, p. 297, Montréal (14-17 août 2007).

Conférences sans compte rendu

A. Espinosa, A. de Andrés, M. García-Hernández, C. Prieto, S. Lambert-Milot, **C. Lacroix**, D. Ménard, P. Desjardins et R.A. Masut, *MnP nanoclusters embedded in GaP epilayers : effects of the matrix and interfaces on their structural and magnetic properties*, Joint European Magnetic Symposia, Dublin (14-19 septembre 2008).

S. Lambert-Milot, S. Gaudet, **C. Lacroix**, C. Lavoie, D. Ménard, R. A. Masut et P. Desjardins, *Growth of coherent heterogeneous materials structures : the case of manganese phosphide nanoclusters embedded in gallium phosphide*, Congrès de l'Association canadienne des physiciens et physiciennes, Québec (8-11 juin 2008).

C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut et D. Ménard, *Magnetic behavior of MnP nanoclusters embedded in GaP(001) epilayers*, Congrès de l'Association canadienne des physiciens et physiciennes, Québec (8-11 juin 2008).

S. Lambert-Milot, M. García-Hernández, A. de Andrés, **C. Lacroix**, P. Desjardins, D. Ménard et R.A. Masut, *Mn incorporation and magnetic properties of $Ga_{1-x}Mn_xP$ films grown on GaP(001)*, European Materials Research Society 2005 Spring Meeting, Strasbourg (31 mai - 3 juin 2005).

Chapitre 2

Propriétés structurales, chimiques et électriques du GaP:MnP

Dans ce chapitre, nous présentons un survol des propriétés structurales, chimiques et électriques du GaP:MnP. Ceci nous sera utile plus tard lors de l'analyse et la discussion des résultats de la caractérisation magnétique. Un résumé des caractéristiques du GaP et du MnP est tout d'abord présenté. Ensuite, les résultats principaux de la caractérisation structurale et chimique du GaP:MnP sont mis en évidence, ce qui sera utile pour l'analyse et la discussion des résultats de la caractérisation magnétique des échantillons. L'accent sera mis sur la description des paramètres de croissance et la caractérisation structurale, chimique et électrique des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse.

2.1 Phosphure de gallium

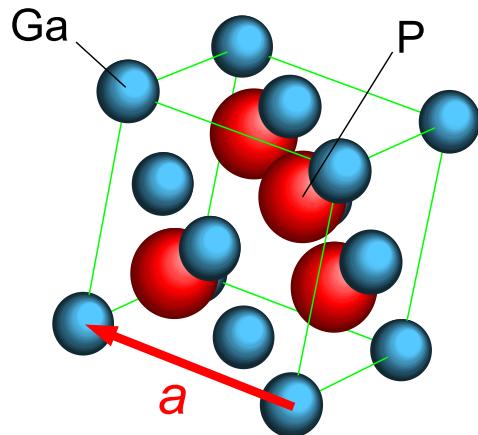


FIGURE 2.1 Cellule cubique face centrée conventionnelle de la structure zincblende du GaP ayant un paramètre de maille a de 5.45 Å.

Le phosphure de gallium (GaP) est un semi-conducteur qui possède une structure zinc-blende (fig. 2.1) dont le paramètre de maille est de 5.45 Å à la température de la pièce, similaire à celui du silicium (5.43 Å). À cause de sa bande interdite (indirecte) large à la température de la pièce (2.27 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 546 nm), il est donc très attrayant pour des applications optoélectroniques dans le spectre du visible. Par contre, le GaP possède une mobilité électronique faible ($300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), ce qui le rend, en général, peu attrayant pour des applications électroniques dans le domaine des hautes fréquences, comme des transistors effectuant des opérations logiques.

2.2 Phosphure de manganèse

Le phosphure de manganèse (MnP) est un métal ferromagnétique qui possède une maille orthorhombique décrite par les axes-*a* (5.917 Å), *b* (5.260 Å) et *c* (3.173 Å) (fig. 2.2). Il possède une anisotropie magnétocristalline très grande où l'axe-*a* cristallin du MnP est un axe magnétique difficile, l'axe-*b* est un axe magnétique intermédiaire tandis que l'axe-*c* est un axe magnétique facile.

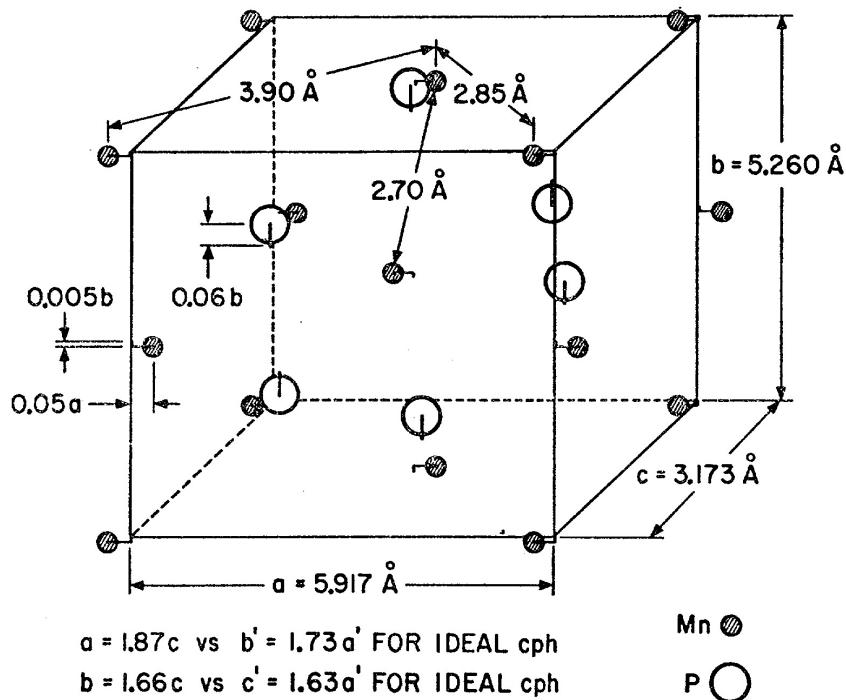


FIGURE 2.2 Cellule de la structure orthorhombique du MnP décrite par les axes-*a* ou [100] (5.917 Å), *b* ou [010] (5.260 Å) et *c* ou [001] (3.173 Å). La figure est tirée de la réf. [22] et est reproduite avec l'autorisation de l'éditeur. ©American Physical Society, 1964.

Les propriétés magnétiques du MnP ont été en grande partie déterminées par Huber et Ridgley au début des années 60. [22, 23] Le MnP possède une température de Curie $T_C = 291$ K et une aimantation spontanée $M_{sp} = 477$ emu/cm³ (477 kA/m) à $T = 0$ K, ce qui correspond à un moment magnétique $\mu_m = 1.29 \mu_B$ par atome de Mn. Ces paramètres ont été déterminés par Huber et Ridgley à l'aide de la dépendance en température de l'aimantation spontanée M_s du MnP [fig. 2.3(a)]. À partir de la dépendance en température de la susceptibilité dans le régime paramagnétique, ils ont également obtenu une température de Curie paramagnétique $\theta_C = 312$ K et un moment magnétique $\mu_m = 2.9 \mu_B$ par atome de Mn en utilisant la théorie du champ moléculaire.

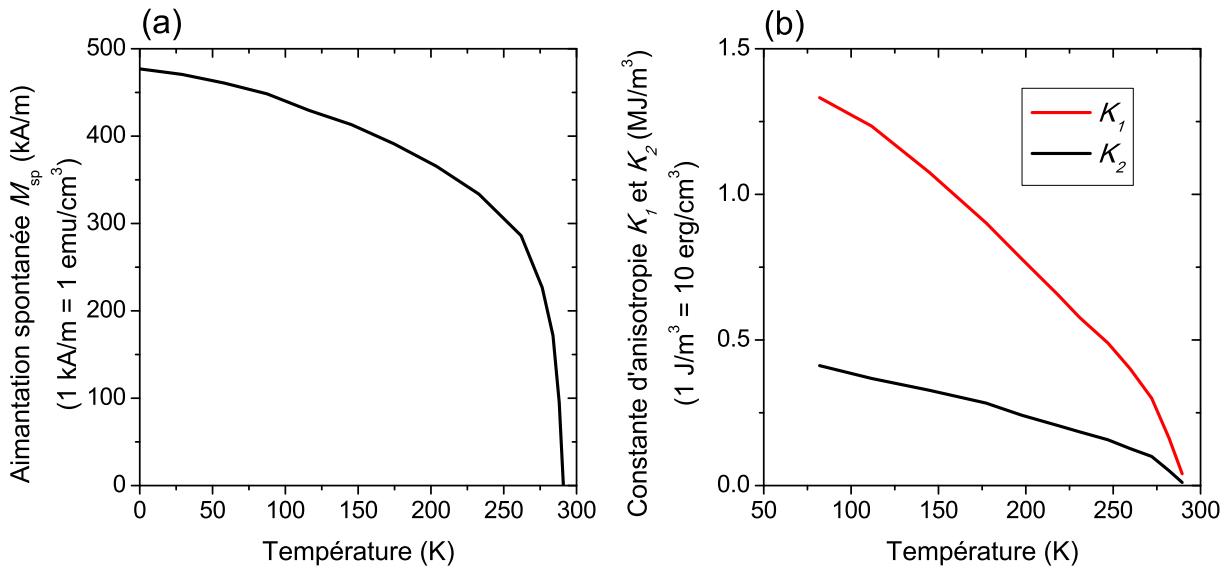


FIGURE 2.3 (a) Aimantation spontanée du MnP massif en fonction de la température. (b) Constantes d'anisotropie K_1 et K_2 en fonction de la température. Les données ont été obtenues à partir de la réf. [22].

À 77 K, les valeurs des constantes d'anisotropie magnétocristallines K_1 (axe-*a*) et K_2 (axe-*b*) du MnP sont égales à 13.5×10^5 J/m³ et 4.1×10^5 J/m³ respectivement [fig. 2.3(b)], ce qui correspond à des champs d'anisotropie H_1 et H_2 de 50 et 15 kOe (ou 4 et 1.2 MA/m) respectivement. En comparaison, le nickel, le fer et le cobalt possèdent des constantes d'anisotropie à $T = 4.2$ K de -1.2×10^5 , 0.5×10^5 et 7×10^5 J/m³ respectivement. La grande anisotropie magnétocristalline du MnP aura des implications importantes dans cette thèse.

Le MnP possède un diagramme de phases magnétiques très diversifié. À la fig. 2.4 (tirée de la référence [24]), le diagramme de phases magnétiques du MnP est présenté en fonction

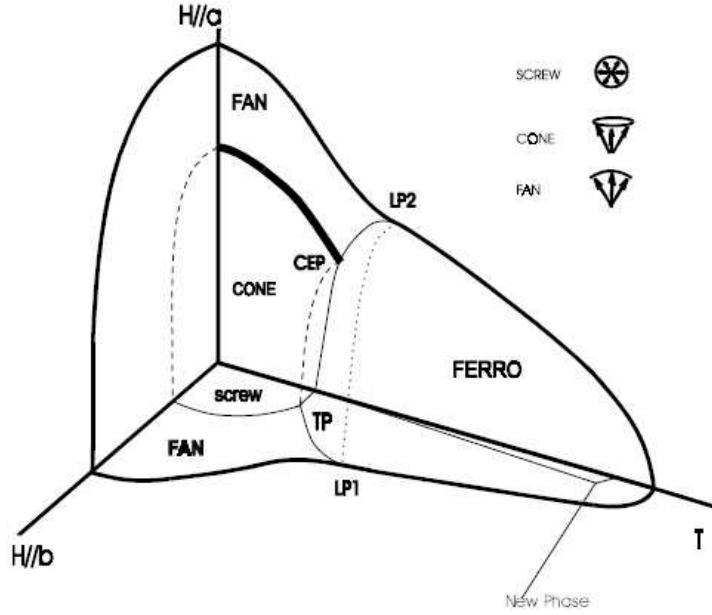


FIGURE 2.4 Diagramme des phases magnétiques du MnP en trois dimensions en fonction de la température (T), l'intensité du champ magnétique appliqué selon l'axe- b du MnP ($H//b$) et l'intensité du champ magnétique appliqué selon l'axe- a du MnP ($H//a$). Les acronymes ont la signification suivante : FERRO-phase ferromagnétique, SCREW-screw phase, CONE-cone phase, FAN-fan phase, CEP-point critique de fin, TP-point triple, LP1 et LP2-points de Lifshitz et New Phase-phase nouvellement découverte et méconnue. La figure est tirée de la réf. [24] et est reproduite avec l'autorisation de l'éditeur. ©IOP Publishing Ltd, 2000.

de la température, et de l'intensité du champ magnétique appliquée dans les directions des axes a et b du MnP. D'après la fig. 2.4, le MnP présente un comportement magnétique complexe pour des températures inférieures à 121 K (température correspondante au point de Lifshitz). Notons que le MnP possède une phase méconnue à 282 K (*new phase* sur la fig. 2.4) qui n'apparaît que lorsque le champ magnétique appliqué est faible (quelques Oe). Dans le travail présenté dans cette thèse, nous nous intéressons au comportement magnétique du MnP à des températures supérieures à $T = 120$ K. Pour plus de détails sur les phases magnétiques du MnP, les références [24–26] sont suggérées.

2.3 Propriétés structurales et chimiques des épiconches de GaP:MnP

Les détails de la fabrication et de la caractérisation structurale et chimique du GaP:MnP sont rapportés dans la réf. [18]. Les points saillants sont inclus dans cette thèse car ils se-

ront utiles lors de la discussion des résultats de la caractérisation magnétique. Les résultats expérimentaux qui sont présentés dans cette section sont représentatifs des résultats obtenus pour les échantillons discutés dans cette thèse (voir le tab. 2.1 plus bas).

Les échantillons de GaP:MnP sont fabriqués sur un substrat de GaP par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (metalorganic vapour phase epitaxy, MOVPE) à l'École Polytechnique. La croissance par MOVPE est la méthode la plus utilisée en industrie pour la croissance de structures semi-conductrices à base de phosphore. Elle s'avère donc une méthode de choix pour la fabrication d'un système basé sur le GaP.

Plusieurs techniques expérimentales de caractérisation ont été utilisées lors du développement du procédé de croissance des structures GaP:MnP. Notamment, la diffraction des rayons X (X-ray diffraction, XRD), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) et la microscopie en transmission électronique (transmission electronic microscopy, TEM) ont permis de faire l'optimisation des conditions de croissance et ainsi obtenir des échantillons ayant une bonne structure cristalline et une bonne morphologie. [18]

Après avoir déterminé les conditions de croissance permettant d'obtenir des échantillons de façon reproductible, les échantillons fabriqués subséquemment ont été caractérisés à l'aide de mesures TEM et de figures de pôles XRD. La technique permettant d'obtenir les figures de pôle XRD a été développée par Simon Gaudet, candidat au Ph.D., conjointement à l'École Polytechnique de Montréal et au synchrotron du Brookhaven National Laboratory. La caractérisation approfondie des échantillons a permis d'en sélectionner un certain nombre pour la caractérisation magnétique. De ce nombre, nous en avons choisi quatre, qui sont représentatifs des autres échantillons et qui sont présentés dans cette thèse. Les conditions de fabrication des échantillons sélectionnés sont décrites dans le tab. 2.1.

TABLEAU 2.1 Températures de croissance, orientations et épaisseurs des substrats de GaP utilisés pour la fabrication des échantillons à l'étude dans cette thèse.

| Échantillon | Température de croissance (°C) | Orientation du substrat | Épaisseur du substrat (μm) |
|-------------|--------------------------------|-------------------------|---|
| GMP600 | 600 | [100] | 350 |
| GMP650 | 650 | [100] | 350 |
| GMP700 | 700 | [100] | 350 |
| GMP110 | 650 | [110] | 400 |

Les autres conditions qui caractérisent la croissance par MOVPE des quatre échantillons à l'étude sont la pression du réacteur (40 Torr), les débits des sources de Mn (1 $\mu\text{mole}/\text{min}$),

P (670 $\mu\text{mole}/\text{min}$) et Ga (8.6 $\mu\text{mole}/\text{min}$) et le temps de dépôt (45 min). Notons que le taux de croissance est approximativement de 23 nm/min.

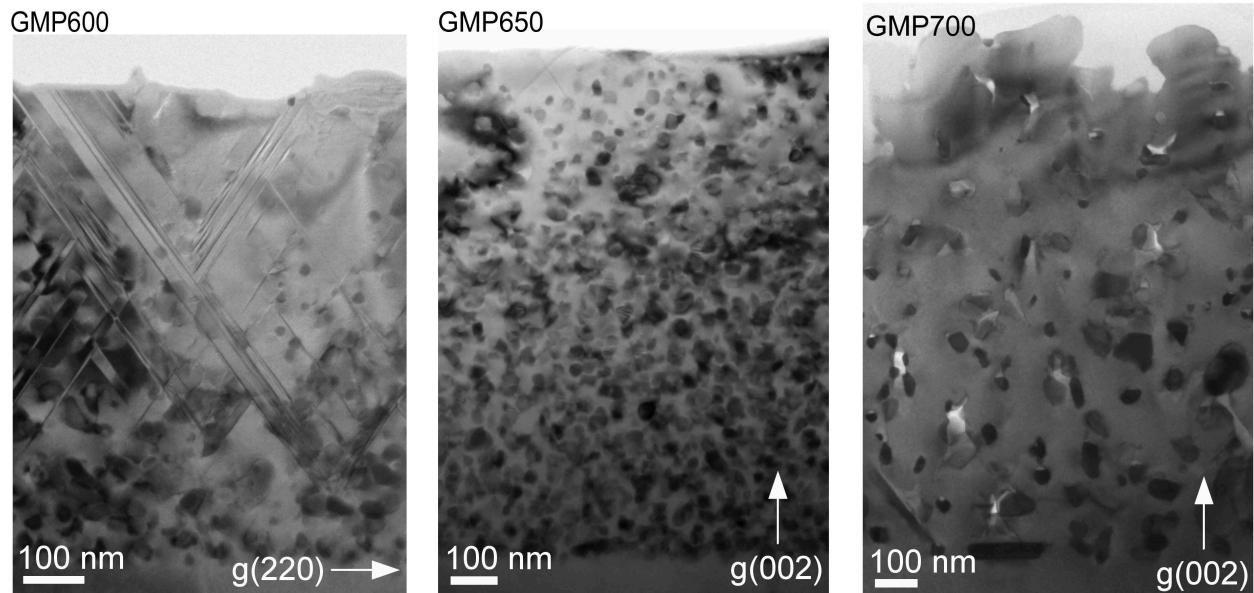


FIGURE 2.5 Images TEM de la section transverse d'échantillons crus à 600, 650 et 700°C, soit GMP600, GMP650 et GMP700 respectivement.

À la fig. 2.5, des images TEM de la section transverse des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 sont présentées. L'image TEM de l'échantillon GMP650 montre que l'épicouche n'a pas de défauts visibles et qu'il y a une distribution uniforme de nanoagrégats de MnP dans l'épicouche. Une étude plus approfondie effectuée par TEM montre que l'épicouche n'a pas de dislocations. Les mêmes observations ont été effectuées pour l'échantillon GMP110.

L'analyse TEM de l'échantillon GMP600 montre que celui-ci contient des défauts d'empièlement qui apparaissent à partir de 150 nm de l'interface entre le substrat et l'épicouche. L'image TEM de l'échantillon GMP700 montre que celui-ci contient des défauts s'apparentant à des cavités vides ayant un rayon variant entre 30 et 50 nm dont le volume occupé est approximativement 1 à 2 % du volume total de l'épicouche. Toutefois, mentionnons que les défauts qui apparaissent à des températures de croissance inférieures à 600°C et supérieures à 700°C n'ont pas d'impacts significatifs sur les analyses et conclusions présentées dans cette thèse.

Dans le tab. 2.2, l'épaisseur et la fraction volumique occupée par les nanoagrégats obtenues à partir de l'analyse des images TEM sont présentées en fonction des échantillons. Mentionnons que l'incertitude sur la fraction volumique est relativement grande. Ceci étant

TABLEAU 2.2 Épaisseur des épicouches et fraction volumique occupée par les nanoagrégats obtenues à partir de l'analyse des images TEM.

| Échantillon | Épaisseur (nm) | Fraction volumique occupée par les nanoagrégats (%) |
|-------------|----------------|---|
| GMP600 | 1030 ± 70 | 4.6 ± 3 |
| GMP650 | 1100 ± 100 | 7.3 ± 3 |
| GMP700 | 1275 ± 75 | 3.7 ± 2 |
| GMP110 | 930 ± 10 | 3.8 ± 2 |

dû à la difficulté d'évaluer le volume total de la section de l'épicouche utilisée et au fait que la section de l'épicouche sur l'image TEM qui a été utilisée pour le calcul est relativement petite.

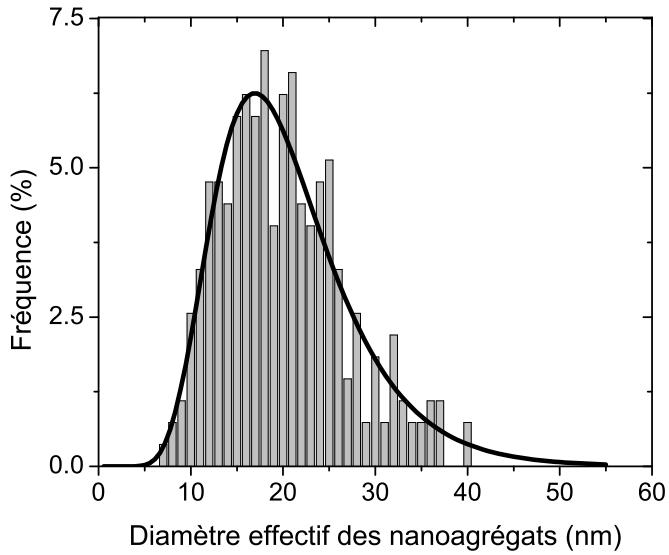


FIGURE 2.6 Distribution du diamètre effectif de l'échantillon GMP110 déterminée à l'aide des mesures TEM (colonnes). La distribution de taille suit une loi *log-normale* (ligne continue).

Les images TEM présentées dans la réf. [18] montrent clairement que la forme des nanoagrégats est un ellipsoïde prolate dont le rapport du grand axe sur le petit axe varie entre 1 et 2 et que le grand axe est orienté dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP. Notons qu'un rapport égal à 1 est équivalent à une forme sphérique. Comme nous allons le voir plus tard, l'axe-*c*

du MnP est également orienté dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP, ce qui suggère que le grand axe de la forme ellipsoïdale des nanoagrégats est parallèle à l'axe-*c* du MnP. Nous verrons également que la forme des nanoagrégats de MnP sera importante pour calculer le champ de désaimantation des nanoagrégats.

Une étude statistique de la taille des nanoagrégats de MnP a été effectuée sur les échantillons GMP600, GMP650, GMP700 et GMP110. Le nombre de nanoagrégats utilisé pour faire l'étude statistique de chaque échantillon dépend de la grandeur de la section de l'épicouche présente sur les images TEM. Les dimensions de 275 nanoagrégats ont donc été mesurées dans le cas de l'échantillon GMP110, tandis que les dimensions de 100 nanoagrégats ont été mesurées dans les cas des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700.

Le volume de chaque nanoagrégat a été déterminé à partir des dimensions mesurées et en supposant que les nanoagrégats sont de forme ellipsoïdale (la troisième dimension est égale à la plus petite des deux autres dimensions). Nous pouvons alors calculer un diamètre effectif correspondant au volume des nanoagrégats si ceux-ci étaient de forme sphérique. La distribution du diamètre effectif des nanoagrégats de l'échantillon GMP110, celui-ci ayant la statistique la plus fiable, est donc présentée à la fig. 2.6. Nous remarquons que la distribution du diamètre suit une courbe *log-normale*. La distribution de taille des nanoagrégats des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 suit également une loi *log-normale*.

TABLEAU 2.3 Le volume moyen V_{moy} , le rapport moyen l_g/l_p de la grandeur du grand axe l_g sur la grandeur du petit axe l_p , le diamètre d_{sph} correspondant au volume moyen des nanoagrégats si ceux-ci étaient de forme sphérique et l'écart-type de d_{sph} sont présentés pour chaque échantillon (d'après les résultats TEM).

| Échantillon | V_{moy} (nm ³) | l_g/l_p | d_{sph} (nm) | Écart-type sur d_{sph} (nm) |
|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------|---|
| GMP600 | 3800 | 1.28 | 19 ± 2 | 5 |
| GMP650 | 7200 | 1.27 | 24 ± 2 | 6 |
| GMP700 | 11 400 | 1.41 | 28 ± 3 | 7 |
| GMP110 | 3800 | 1.25 | 19 ± 1 | 7 |

Dans le tab. 2.3, le volume moyen, le rapport moyen du grand axe sur le petit axe et le diamètre effectif calculé à partir du volume moyen, si les nanoagrégats étaient de forme sphérique, sont présentés pour chaque échantillon. Nous remarquons que, pour la même orientation cristallographique du substrat, la taille moyenne des nanoagrégats augmente avec la température, ce qui aura des conséquences sur les propriétés magnétiques du GaP:MnP.

Les épicouches de GaP:MnP ont également été caractérisées à l'aide de figures de pôle

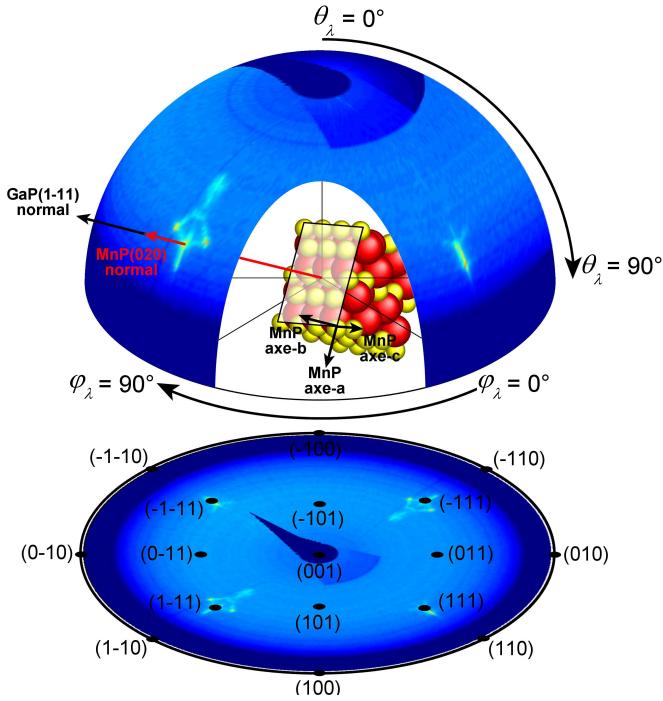


FIGURE 2.7 Schéma de la méthode de projection utilisée pour obtenir les figures de pôle XRD. La figure de pôle correspond à la projection de la demi-sphère. La couleur correspond à l'intensité du signal mesuré (plus la couleur est pâle, plus l'intensité est forte). Sur la demi-sphère, l'intensité forte (couleur pâle) correspond à la direction de la normale du plan (020) du MnP (axe-*b*), ce qui correspond à une maille cristalline de MnP orthorhombique dont le plan (020) est quasi-parallèle au plan (11̄1) du GaP (présentée dans le centre de la demi-sphère). Les points noirs sur la figure de pôle indiquent la position des plans d'un substrat GaP orienté (001).

de diffraction des rayons X (XRD). L'obtention expérimentale d'un grand nombre de figures de pôles XRD est aujourd'hui rendue possible grâce, entre-autres, à la disponibilité d'un détecteur matriciel et à l'augmentation de la vitesse des processeurs. Auparavant, le temps de mesure pour obtenir la même information avec un détecteur linéaire était de plusieurs heures comparativement à quelques secondes avec un détecteur matriciel. À la fig. 2.7, nous trouvons un schéma explicatif de la méthode de projection utilisée pour obtenir les figures de pôle (adapté de la référence [27]). La figure de pôle correspond à la projection de la demi-sphère. La couleur correspond à l'intensité du signal mesuré (plus la couleur est pâle, plus l'intensité est forte). Sur la demi-sphère, l'intensité forte (couleur pâle) correspond à la direction de la normale du plan (020) du MnP (axe-*b*), ce qui correspond à une maille cristalline de MnP orthorhombique dont le plan (020) est quasi-parallèle au plan (11̄1) du

GaP (une figure schématique de l'alignement proposée est présentée dans le centre de la demi-sphère). Les points noirs sur la figure de pôle indiquent la position des plans d'un substrat GaP orienté (001). Pour plus de détails par rapport à la technique des figures de pôle XRD, la référence [27] explicite les détails de la technique et contient les références historiques utiles.

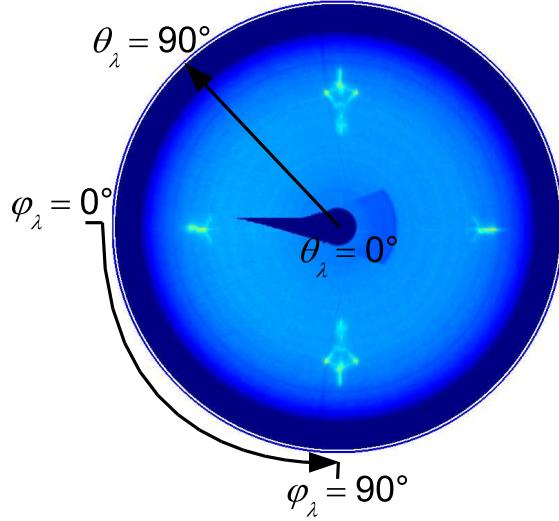


FIGURE 2.8 Figure de pôle obtenue pour le plan (020) du MnP, ce qui correspond à un angle de 11.535° entre le rayon incident et la surface de l'échantillon pour un faisceau de longueur d'onde $\lambda_0 = 0.1050$ nm.

À la fig. 2.8, une figure de pôle obtenue sur l'échantillon GMP650 pour un angle de 11.535° entre le rayon incident et la surface de l'échantillon est présentée. Le faisceau de rayons X a une longueur d'onde $\lambda_0 = 0.1050$ nm, ce qui correspond à la condition de diffraction pour le plan (020) du MnP, c'est-à-dire, l'axe-*b*.

D'après les résultats présentés à la fig. 2.8, l'axe-*b* des nanoagrégats de MnP est orienté approximativement selon les axes $\langle 111 \rangle$ du GaP. Notons la présence d'une dispersion de l'axe-*b* du MnP autour des axes $\langle 111 \rangle$ du GaP. Par exemple, la fig. 2.9 montre la dispersion de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle θ autour de la direction $[111]$ du GaP ($\varphi = 0^\circ$). Celle-ci représente la dispersion de l'axe-*b* du MnP en θ autour de la direction $[111]$ du GaP. Cette information sera utile lors de l'analyse de la largeur à mi-hauteur des pics de résonance obtenus par résonance ferromagnétique.

De plus, le motif de la dispersion de l'axe-*b* du MnP est différent dépendamment de la direction $\langle 111 \rangle$. Par exemple, sur la fig. 2.8, la dispersion de l'axe-*b* du MnP autour de l'axe

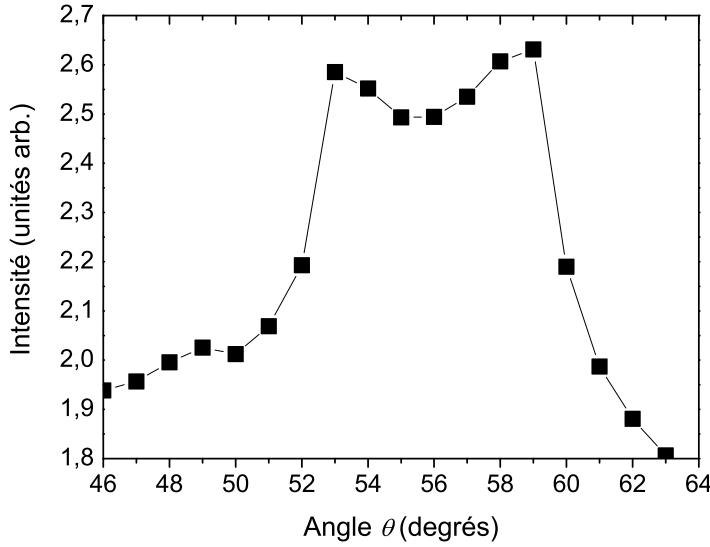


FIGURE 2.9 Intensité des rayons X diffractés par les plans cristallographiques perpendiculaires à l'axe-*b* du MnP en fonction de l'angle θ autour de la direction [111] du GaP ($\varphi = 0^\circ$).

[1 $\bar{1}$ 1] ($\theta = 55^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) du GaP est plus grande qu'autour de l'axe [111] ($\theta = 55^\circ$, $\varphi = 0^\circ$).

2.4 Propriétés électriques du GaP:MnP

Les propriétés électriques, c'est-à-dire, la résistivité ρ , la concentration de porteurs p et la mobilité μ ont été mesurées en fonction de la température. Le type de porteurs (électrons ou trous) a également été déterminé. Les résultats présentés à la fig. 2.10 ont été obtenus sur l'échantillon GMP650. Ces résultats sont représentatifs de ceux obtenus à partir des autres échantillons. La méthode de Van der Pauw a été utilisée pour faire les mesures électriques [28] et des billes d'indium ont été fusionnées avec l'épicouche de GaP:MnP pour faire les contacts électriques.

La caractérisation par effet Hall a permis de déterminer que les porteurs dans le GaP:MnP sont de type *p* (trous). À la température de la pièce, une résistivité de 650 ohm.cm, une concentration de porteurs de $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de $59 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ont été mesurées pour l'échantillon GMP650. La dépendance en température de la résistivité (cercles) et la concentration de porteurs (carrés) a été mesurée entre 210 et 330 K [fig. 2.10(a)]. Lorsque la température diminue, la résistivité augmente de façon exponentielle tandis que la concentration de porteurs diminue de façon exponentielle.

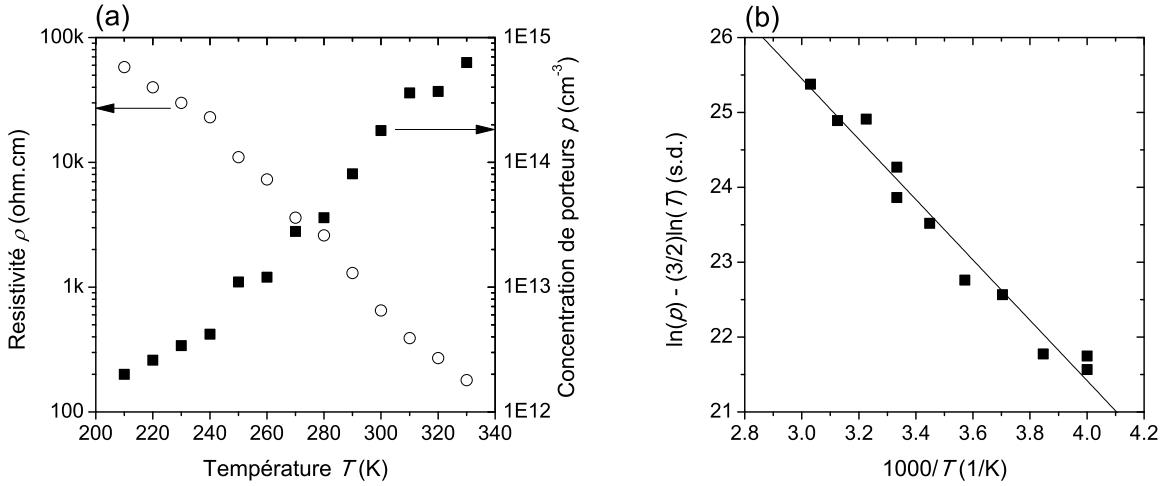


FIGURE 2.10 (a) Résistivité (cercles vides) et concentration de porteurs (carrés pleins) en fonction de la température de l'échantillon GMP650. (b) $\ln(p) - \ln T^{3/2}$ en fonction de $1000/T$ où p est en cm^{-3} et T en K.

Nous pouvons supposer que les porteurs (trous) proviennent d'ions de Mn substitutionnels (accepteurs) présents dans la matrice de GaP. Le fait que le GaP:MnP possède une faible concentration de porteurs permet de supposer qu'il y a une faible concentration d'ions de Mn dans la matrice de GaP et qu'il n'y a pas d'interaction d'échange entre les ions de Mn par le biais des porteurs, comme c'est le cas pour les semi-conducteurs magnétiques dilués.

D'après la réf. [29], la concentration de porteurs p s'écrit, dans le cas du GaP fortement dopé avec du Mn,

$$\begin{aligned} p &\approx gN_v \left(\frac{N_A - N_D}{N_D} \right) e^{-\frac{E_A}{kT}} \\ &= 4.83 \times 10^{15} g \left(\frac{m^*}{m_e} \right)^{3/2} \left(\frac{N_A - N_D}{N_D} \right) T^{3/2} e^{-\frac{E_A}{kT}}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

où g est le facteur de dégénérescence, m^* est la masse effective, m_e est la masse électronique, N_A est la concentration d'accepteurs, N_D est la concentration effective de donneurs et E_A est l'énergie d'ionisation des accepteurs.

À l'aide de l'éq. (2.1), nous trouvons une énergie d'ionisation E_A de 0.35 eV et une valeur de 4.19 pour le terme $g \left(\frac{m^*}{m_e} \right)^{3/2} \left(\frac{N_A - N_D}{N_D} \right)$ [voir fig. 2.10(b)] en accord avec ce qui est rapporté dans la réf. [29]. À cause de la grande énergie d'ionisation, il n'est pas surprenant que la quantité de porteurs dans le GaP:MnP soit si faible. Ces résultats suggèrent qu'il y aurait

effectivement des ions Mn dans la matrice de GaP, autres que sous la forme de nanoagrégats de MnP. Toutefois, il est raisonnable de supposer que ces ions de Mn sont paramagnétiques et ne contribuent pas au signal ferromagnétique des échantillons de GaP:MnP.

Chapitre 3

Propriétés magnétiques d'un ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques

Dans ce chapitre, le formalisme théorique utilisé pour la description des propriétés magnétiques d'un ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques est développé. L'objectif est de dériver des expressions pour décrire le comportement quasi-statique et dynamique de l'aimantation d'un nanoagrégat ferromagnétique en fonction de ses caractéristiques intrinsèques (aimantation rémanente, champ coercitif, champ d'anisotropie), de ses paramètres structuraux et géométriques (taille, forme, orientation cristallographique) et des paramètres externes (direction et intensité du champ magnétique appliqué, température, fréquence du champ magnétique alternatif). Ensuite, les paramètres géométriques d'un ensemble de nanoagrégats (orientation cristallographique et taille des nanoagrégats, fraction volumique occupée par les nanoagrégats) et l'interaction entre les nanoagrégats (champ magnétique dipolaire) sont considérés pour décrire le comportement de l'aimantation d'un ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques.

Dans la première section du chapitre, nous présentons la définition de l'aimantation, le système de coordonnées utilisé et les termes d'énergie à considérer dans l'énergie libre de Helmholtz d'un agrégat ferromagnétique isolé (que nous appellerons énergie magnétique). Dans la deuxième section, une analyse dimensionnelle des différents états magnétiques possibles d'un agrégat est effectuée à l'aide de l'énergie magnétique. Par après, les dérivées de l'expression de l'énergie magnétique sont utilisées pour décrire la position de l'aimantation d'un agrégat dans le cas quasi-statique. La dynamique de l'aimantation d'un agrégat est ensuite décrite à l'aide de l'équation du mouvement. Finalement, la dernière section porte sur les propriétés magnétiques d'un ensemble d'agrégats ferromagnétiques où l'interaction dipolaire et la dispersion sur les paramètres intrinsèques et géométriques des nanoagrégats est incluse.

3.1 Monodomaine ferromagnétique isolé

Prenons le cas d'un agrégat ferromagnétique isolé dont les moments magnétiques élémentaires sont toujours parallèles entre eux. Supposons également que cet agrégat est de forme ellipsoïdale, monocristallin et qu'il peut être soumis à des contraintes mécaniques. Il nous faut donc un système de coordonnées qui permet de décrire l'orientation de la forme de l'agrégat, des axes cristallins et des contraintes appliquées par rapport à un système de référence. Pour ce faire, un système de coordonnées basé sur les angles d'Euler permet de décrire l'orientation d'un système de coordonnées donné par rapport à un système de coordonnées de référence, ce qui permettra de décrire l'orientation de l'aimantation, du champ magnétique, de la maille cristalline des agrégats de MnP, etc., par rapport à l'orientation cristallographique du substrat de GaP. Par la suite, les termes d'énergie pour un agrégat ferromagnétique isolé sont présentés et développés dans le système de coordonnées utilisé.

3.1.1 Définition de l'aimantation

De façon générale, l'aimantation correspond à la densité volumique de moment magnétique d'un matériau. Un matériau ferromagnétique a la particularité d'être aimanté spontanément, i.e. lorsque le champ magnétique appliqué est nul, si la température du matériau se situe sous sa température de Curie T_C .

Prenons le cas d'un matériau ferromagnétique constitué d'un seul domaine ferromagnétique. L'aimantation spontanée M_{sp} à l'intérieur du monodomaine ferromagnétique sera l'aimantation locale moyenne à l'intérieur de celui-ci. La valeur de l'aimantation spontanée est maximale ($M_{sp} = M_0$) lorsque $T = 0$ K, et devient nulle lorsque $T = T_C$. Notons que, dans le cas d'un monodomaine ferromagnétique, l'aimantation spontanée M_{sp} est équivalente à l'aimantation à saturation M_s , qui correspond à l'aimantation lorsque le champ magnétique appliqué est égal au champ de saturation ($H_0 = H_{sat}$).

Lorsqu'un champ magnétique externe H_0 est appliqué sur un monodomaine ferromagnétique, le comportement de l'aimantation du nanoagrégat M varie de la façon suivante (voir la fig. 3.1), où M est la projection de M_s sur la direction du champ magnétique H_0 . Si $H_0 = 0$, alors M_s est alignée parallèlement à l'axe facile du monodomaine ferromagnétique et l'aimantation du nanoagrégat est appelée l'aimantation rémanente M_r . Au fur et à mesure que l'intensité de H_0 augmente, M_s s'aligne dans la direction du champ magnétique appliqué et M augmente. Notons que *l'amplitude de M_s ne varie pas mais que seule sa direction varie*, ce qui est équivalent à représenter M_s par un vecteur de norme constante. Lorsque H_0 est suffisamment fort pour que M_s soit alignée dans la direction de H_0 , le monodomaine est alors considéré comme étant saturé ($M = M_s$). Le champ magnétique appliqué H_0 est alors appelé

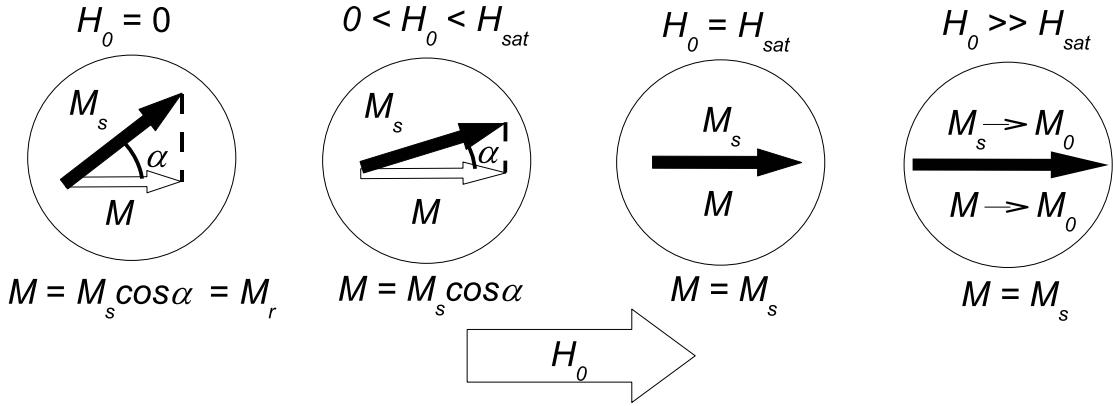


FIGURE 3.1 Comportement de l'aimantation M d'un monodomaine ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué H_0 .

le champ magnétique de saturation H_{sat} . Si l'intensité de H_0 continue d'augmenter, alors la valeur de M_s augmente très lentement (norme du vecteur augmente) jusqu'à ce que $M = M_0$ quand H_0 est infini. Toutefois, notons que l'augmentation de la valeur de M_s est significative pour des champs magnétiques appliqués de l'ordre de plusieurs centaines de kOe (dizaines de Tesla). [30] Comme les champs magnétiques disponibles en laboratoire sont plutôt de l'ordre de quelques dizaines de kOe, nous pouvons faire l'hypothèse que, au-delà de H_{sat} , la valeur de M_s est constante pour une température donnée, sauf lorsque la température est proche de la température de Curie ($T_C - T \lesssim 10$ K). Finalement, notons que l'*aimantation normalisée* d'un nanoagrégat sera représentée par le symbole m , où $m = M/M_s$.

3.1.2 Système de coordonnées

Les angles d'Euler sont utilisés pour décrire l'orientation d'un système de coordonnées donné par rapport à un système de coordonnées de référence. Par exemple, à la fig. 3.2(a), les angles d'Euler φ , θ et ψ permettent de décrire l'orientation du système de coordonnées décrit par les axes x' , y' et z' par rapport au système de coordonnées décrit par les axes x , y et z . La matrice de rotation qui permet de passer du système décrit par les axes x , y et z au système décrit par les axes x' , y' et z' est donnée à l'annexe A. Elle est le résultat de trois rotations subséquentes autour des axes z (φ), y (θ) et z (ψ).

Le système de référence qui sera utilisé est le système déterminé par les axes cristallographiques du substrat de GaP. Pour un substrat de GaP orienté (001), les axes du système de référence x , y et z [fig. 3.2(b)] sont remplacés de la façon suivante où $x \rightarrow$ GaP[110],

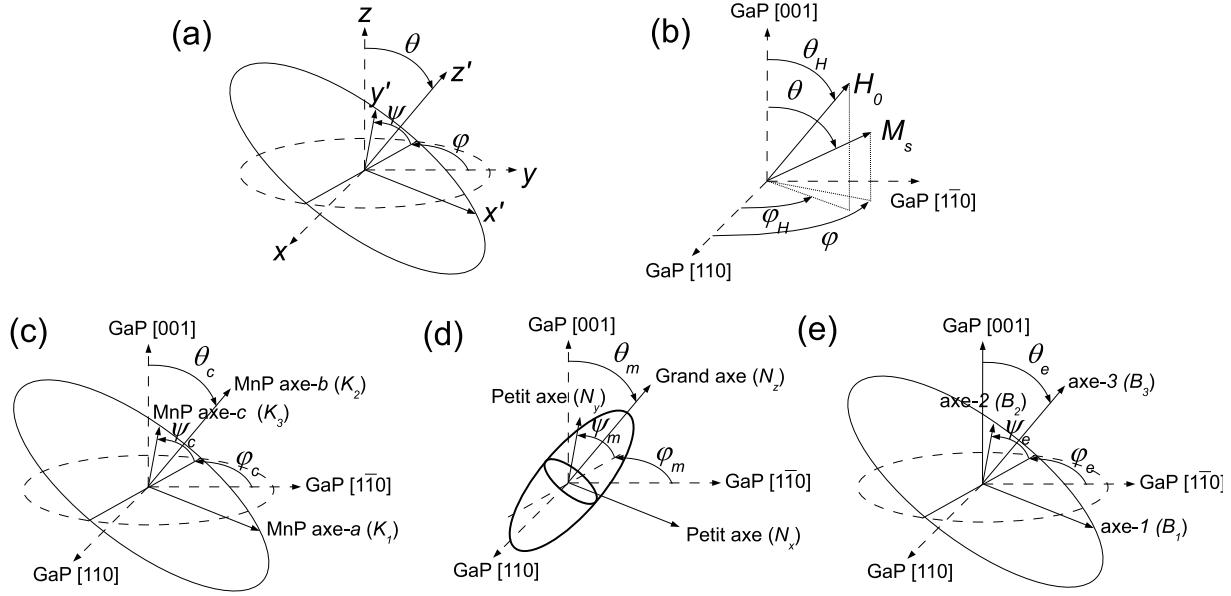


FIGURE 3.2 (a) L’orientation du système de coordonnées décrit par les axes x' , y' et z' est définie par rapport au système de coordonnées décrit par les axes x , y et z à l’aide des angles d’Euler φ , θ et ψ . (b) Les orientations du champ magnétique H_0 et de l’aimantation M_s sont décrites à l’aide des angles θ_H , ϕ_H et θ , φ respectivement. (c) L’orientation de la maille cristalline du MnP est décrite à l’aide des angles φ_c , θ_c et ψ_c . (d) L’orientation de la forme ellipsoïdale d’un nanoagrégat est décrite à l’aide des angles φ_m , θ_m et ψ_m . (e) L’orientation des contraintes est décrite à l’aide des angles φ_e , θ_e et ψ_e .

$y \rightarrow \text{GaP}[1\bar{1}0]$ et $z \rightarrow \text{GaP}[001]$.

Pour décrire la direction du champ magnétique appliqué H_0 par rapport à la maille cristalline du GaP, seulement deux angles (coordonnées angulaires d’un système sphérique) sont utilisés, soit θ_H et φ_H . Dans le cas de l’aimantation M_s d’un nanoagrégat, celle-ci sera considérée comme un macrospin, ce qui est l’équivalent d’un vecteur ayant une longueur constante pour une température donnée. Deux angles sont également requis pour décrire l’orientation de M_s , soit θ et φ .

L’orientation de la maille cristalline du MnP par rapport à la maille cristalline du substrat de GaP est décrite à l’aide des angles d’Euler φ_c , θ_c et ψ_c , tandis que l’orientation de la forme des nanoagrégats est décrite à l’aide des angles φ_m , θ_m et ψ_m et l’orientation des contraintes appliquées avec les angles φ_e , θ_e et ψ_e .

3.1.3 Contribution magnétique à la densité d'énergie interne d'un monodomaine ferromagnétique

Pour décrire l'état d'un macrospin (ou monodomaine ferromagnétique), il est approprié d'utiliser la théorie de la thermodynamique. Nous allons seulement considérer la contribution de la densité d'énergie magnétique U à la densité d'énergie interne du macrospin.

La densité d'énergie magnétique U d'un macrospin est la somme de plusieurs termes. Elle s'écrit

$$U = U_Z + U_{\text{ms}} + U_{\text{an}} + U_{\text{me}} + U_{\text{ech}}, \quad (3.1)$$

où U_Z est la densité d'énergie Zeeman, U_{ms} est la densité d'énergie magnétostatique, U_{an} est la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline, U_{me} est la densité d'énergie magnétoélastique et U_{ech} est la densité d'énergie d'échange.

Densité d'énergie Zeeman

La densité d'énergie Zeeman U_Z correspond à l'énergie potentielle d'un moment magnétique dans un champ magnétique externe \vec{H}_0 . En considérant l'aimantation \vec{M}_s d'un agrégat ferromagnétique, alors la densité d'énergie U_Z s'écrit :

$$U_Z = -\mu_0 \vec{M}_s \cdot \vec{H}_0, \quad (3.2)$$

où

$$\vec{M}_s = M_s \sin \theta \cos \varphi \hat{x} + M_s \sin \theta \sin \varphi \hat{y} + M_s \cos \theta \hat{z}, \quad (3.3)$$

$$\vec{H}_0 = H_0 \sin \theta_H \cos \varphi_H \hat{x} + H_0 \sin \theta_H \sin \varphi_H \hat{y} + H_0 \cos \theta_H \hat{z}, \quad (3.4)$$

$$M_s = |\vec{M}_s| \text{ et } H_0 = |\vec{H}_0|.$$

En développant l'éq. (3.2), la densité d'énergie Zeeman s'écrit

$$U_Z = -\mu_0 M_s H_0 [\sin \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H]. \quad (3.5)$$

Densité d'énergie magnétostatique

La densité d'énergie magnétostatique U_{ms} provient de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques élémentaires à l'intérieur de l'agrégat ferromagnétique. Dans le cas d'un agrégat ferromagnétique de forme ellipsoïdale, elle peut s'exprimer de manière relativement simple à l'aide des facteurs de forme développés dans la réf. [31]. U_{ms} s'exprime donc de la manière suivante,

$$U_{\text{ms}} = -\frac{\mu_0}{2} \vec{M}_s \cdot \vec{H}_d \quad (3.6)$$

où \vec{H}_d est le champ de désaimantation et est égal à $-\bar{N}\vec{M}_s$, où \bar{N} est le tenseur de forme de l'échantillon et s'écrit

$$\begin{pmatrix} N_{xx} & N_{xy} & N_{xz} \\ N_{yx} & N_{yy} & N_{yz} \\ N_{zx} & N_{zy} & N_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Dans le cas où le système d'axe utilisé correspond aux axes principaux de l'ellipsoïde [fig. 3.2(d)], alors le tenseur \bar{N} devient diagonal. L'éq. (3.6) s'écrit alors

$$U_{\text{ms}} = K_{xx}A_m^2 + K_{yy}B_m^2 + K_{zz}C_m^2, \quad (3.8)$$

où

$$\begin{aligned} A_m &= \sin \theta \cos \psi_m \cos \theta_m \cos (\varphi - \varphi_m) + \sin \theta \sin \psi_m \sin (\varphi - \varphi_m) \\ &\quad - \cos \theta \cos \psi_m \sin \theta_m, \\ B_m &= -\sin \theta \sin \psi_m \cos \theta_m \cos (\varphi - \varphi_m) + \sin \theta \cos \psi_m \sin (\varphi - \varphi_m) \\ &\quad + \cos \theta \sin \psi_m \sin \theta_m, \\ C_m &= \sin \theta \sin \theta_m \cos (\varphi - \varphi_m) + \cos \theta \cos \theta_m, \end{aligned}$$

K_{xx} , K_{yy} et K_{zz} correspondent à $(\mu_0 M_s^2 N_{xx}/2)$, $(\mu_0 M_s^2 N_{yy}/2)$ et $(\mu_0 M_s^2 N_{zz}/2)$ respectivement, φ_m , θ_m et ψ_m définissent l'orientation de l'ellipsoïde par rapport au substrat de GaP

et A_m , B_m et C_m servent à simplifier l'expression. Les champs de désaimantation correspondants sont définis de la façon suivante : $H_{d,x} = -N_{xx}M_s$, $H_{d,y} = -N_{yy}M_s$, et $H_{d,z} = -N_{zz}M_s$.

Densité d'énergie magnétocristalline

La densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline U_{an} apparaît entre autres à cause de l'alignement des orbitales électroniques avec le champ électrique cristallin. Cette interaction fait en sorte que les moments magnétiques élémentaires s'aligneront plus facilement selon certaines directions cristallographiques et plus difficilement selon d'autres. Dans le cas du MnP orthorhombique, nous utilisons une anisotropie triaxiale (trois axes orthogonaux entre eux) pour décrire l'anisotropie magnétocristalline. Celle-ci s'écrit

$$U_{\text{an}} = K_1 \cos^2 \alpha_1 + K_2 \cos^2 \alpha_2 + K_3 \cos^2 \alpha_3 \quad (3.9)$$

où α_i ($i = 1, 2$ et 3) est l'angle entre l'axe- i , où les valeurs de i ($1, 2$ et 3) correspondent aux axes a , b et c du MnP respectivement, et l'aimantation \vec{M}_s , K_i est la constante d'anisotropie magnétocristalline de l'axe i et les axes i sont orthogonaux entre eux.

En utilisant le système de coordonnées de la fig. 3.2(c), alors

$$U_{\text{an}} = K_1 A^2 + K_2 B^2 + K_3 C^2, \quad (3.10)$$

où

$$\begin{aligned} A &= \sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \sin \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ &\quad - \cos \theta \cos \psi_c \sin \theta_c, \\ B &= \sin \theta \sin \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \theta_c, \\ C &= -\sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \cos \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ &\quad + \cos \theta \sin \psi_c \sin \theta_c, \end{aligned}$$

et φ_c , θ_c et ψ_c définissent l'orientation des axes cristallins du MnP par rapport au substrat de GaP. Les champs d'anisotropie magnétocristalline correspondants sont définis de la façon suivante : $H_1 = 2K_1 / (\mu_0 M_s)$, $H_2 = 2K_2 / (\mu_0 M_s)$, et $H_3 = 2K_3 / (\mu_0 M_s)$.

Il peut facilement être démontré qu'une anisotropie triaxiale peut se réduire à une anisotropie biaxiale. Les constantes d'anisotropie K_1 , K_2 et K_3 sont alors exprimées à l'aide

de seulement deux constantes d'anisotropie, soit $\bar{K}_1 = (K_1 - K_3)$ et $\bar{K}_2 = (K_2 - K_3)$. La démonstration est effectuée à l'annexe B. Le terme d'anisotropie que Huber et Ridgley [23] ont utilisé pour décrire l'énergie d'anisotropie magnétocristalline du MnP orthorhombique est alors retrouvé (à une constante près), c'est-à-dire,

$$U_{\text{an}} = \bar{K}_1 \cos^2 \alpha_1 + \bar{K}_2 \cos^2 \alpha_2 = \bar{K}_1 A^2 + \bar{K}_2 B^2. \quad (3.11)$$

Densité d'énergie magnéto-élastique

Quand un monodomaine ferromagnétique passe d'un état désaimanté à aimanté, la forme de ce monodomaine ferromagnétique change. Inversement, si nous appliquons une contrainte dans une certaine direction, alors l'aimantation varie. La densité d'énergie associée à ce phénomène est la densité d'énergie magnéto-élastique U_{me} . Dans le cas d'un monocristal orthorhombique, celle-ci s'écrit :

$$\begin{aligned} U_{\text{me}} = & B_1 e_{11} \cos^2 \alpha_1 + B_2 e_{22} \cos^2 \alpha_2 + B_3 e_{33} \cos^2 \alpha_3 \\ & + B_4 e_{23} \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 + B_5 e_{13} \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 + B_6 e_{12} \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

où α_i ($i = 1, 2$ et 3) est l'angle entre l'axe- i et l'aimantation \vec{M}_s , B_k ($k = 1$ à 6) sont les coefficients magnéto-élastiques et les termes e_{ij} ($i = 1, 2$ et 3 , $j = 1, 2$ et 3) représentent la déformation de l'axe- i lorsqu'une contrainte est appliquée selon l'axe- j .

En utilisant le système de coordonnées de la fig. 3.2(e), alors

$$U_{\text{me}} = B_1 e_{11} A_e^2 + B_2 e_{22} B_e^2 + B_3 e_{33} C_e^2 + B_4 e_{23} D_e^2 + B_5 e_{13} E_e^2 + B_6 e_{12} F_e^2, \quad (3.13)$$

où

$$\begin{aligned}
A_e &= \sin \theta \cos \psi_e \cos \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \sin \theta \sin \psi_e \sin (\varphi - \varphi_e) \\
&\quad - \cos \theta \cos \psi_e \sin \theta_e, \\
B_e &= \sin \theta \sin \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \cos \theta \cos \theta_e, \\
C_e &= -\sin \theta \sin \psi_e \cos \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \sin \theta \cos \psi_e \sin (\varphi - \varphi_e) \\
&\quad + \cos \theta \sin \psi_e \sin \theta_e, \\
D_e &= [\sin \theta \sin \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \cos \theta \cos \theta_e] \\
&\quad \times [-\sin \theta \sin \psi_e \cos \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \sin \theta \cos \psi_e \sin (\varphi - \varphi_e) + \cos \theta \sin \psi_e \sin \theta_e], \\
E_e &= [\sin \theta \cos \psi_e \cos \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \sin \theta \sin \psi_e \sin (\varphi - \varphi_e) - \cos \theta \cos \psi_e \sin \theta_e] \\
&\quad \times [-\sin \theta \sin \psi_e \cos \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \sin \theta \cos \psi_e \sin (\varphi - \varphi_e) + \cos \theta \sin \psi_e \sin \theta_e], \\
F_e &= [\sin \theta \cos \psi_e \cos \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \sin \theta \sin \psi_e \sin (\varphi - \varphi_e) - \cos \theta \cos \psi_e \sin \theta_e] \\
&\quad \times [\sin \theta \sin \theta_e \cos (\varphi - \varphi_e) + \cos \theta \cos \theta_e],
\end{aligned}$$

φ_e , θ_e et ψ_e définissent l'orientation des axes des déformations (ou contraintes) par rapport au substrat de GaP.

Mentionnons que les coefficients magnéto-élastiques B_k du MnP massif ne sont pas disponibles dans la littérature. De plus, notons que les coefficients magnéto-élastiques B_k de nanostructures peuvent différer significativement de ceux du matériau massif. [32]

Densité d'énergie d'échange

Finalement, il est important de mentionner la présence de la densité d'énergie d'échange U_{ech} . Dans un monodomaine ferromagnétique, l'énergie d'échange est minimale lorsque les moments magnétiques élémentaires sont parallèles entre eux. À partir de l'expression de U_{ech} du cas cubique et hexagonal [33], nous pouvons extrapoler pour un cristal orthorhombique, ce qui permet de trouver

$$U_{\text{ech}} = A \left[(\nabla \cos \alpha_1)^2 + (\nabla \cos \alpha_2)^2 + (\nabla \cos \alpha_3)^2 \right] \quad (3.14)$$

où α_i ($i = 1, 2$ et 3) est l'angle entre l'axe- i et l'aimantation \vec{M}_s et A est la constante d'échange. Malheureusement, la valeur de A dans le cas du MnP n'est pas disponible dans la littérature. Toutefois, il est raisonnable d'utiliser $A = 1 \times 10^{-11}$ J/m, ce qui correspond à une valeur expérimentale typique. [32, 34]

Notons que lorsque l'aimantation est uniforme (macrospin) alors $\nabla \cos \alpha_i$ devient nul, et par conséquent, U_{ech} devient nulle également. La densité d'énergie U_{ech} doit toutefois être

inclusa lorsque \vec{M}_s varie spatialement à l'intérieur du monodomaine ferromagnétique.

3.2 Dimensions critiques d'un nanoagrégat ferromagnétique

Jusqu'à maintenant, nous avons supposé que les moments magnétiques élémentaires de l'agrégat considéré sont toujours parallèles entre eux (macrospin). En réalité, les moments magnétiques élémentaires ne sont pas nécessairement parallèles entre eux. De plus, lorsque la température n'est pas nulle, ceci implique que l'aimantation des agrégats est dans un état métastable. Ceci a pour conséquence qu'il y a plusieurs états magnétiques possibles pour un agrégat ferromagnétique. Également, plusieurs mécanismes de renversement de l'aimantation d'un agrégat ferromagnétique sont possibles, ce qui est important à considérer car le mécanisme de renversement de l'agrégat va fortement influencer le champ coercitif observé dans la courbe d'hystérésis de celui-ci.

Dans cette section, nous discutons premièrement des principaux états magnétiques possibles d'un agrégat ferromagnétique et de la façon de déterminer les dimensions critiques correspondantes au passage d'un état magnétique à un autre. Nous nous attardons ensuite aux différents mécanismes de renversement d'un agrégat ferromagnétique et de la façon de déterminer le mécanisme de renversement de celui-ci. Finalement, les expressions développées sont utilisées pour déterminer l'état magnétique et le mécanisme de renversement prévus de l'aimantation d'un nanoagrégat de MnP, ce qui est une étape nécessaire pour modéliser les propriétés magnétiques. Les résultats sont présentés sous forme de diagramme d'états, ce qui permet de distinguer les frontières entre les différents états.

3.2.1 États magnétiques statiques

Superparamagnétisme

Si le volume d'un agrégat est suffisamment petit, alors l'énergie thermique peut permettre à l'aimantation de passer d'un minimum d'énergie local à un autre dans un temps relativement court (< 100 s), c'est ce qui s'appelle le *superparamagnétisme*. Pour passer d'un minimum d'énergie à un autre, l'aimantation doit surmonter une barrière d'énergie, que nous allons appeler Δu . En utilisant l'expression que Néel a proposée pour décrire l'aimantation d'un ferromagnétique d'anisotropie uniaxiale en fonction du temps [35], il est possible de déduire un temps de relaxation τ de l'agrégat, qui correspond au temps moyen requis pour que l'aimantation de l'agrégat se renverse de façon spontanée, ce qui correspond à la durée

de vie d'un état magnétique.

Prenons le cas d'un agrégat monodomaine d'anisotropie uniaxiale K_{eff} . Si le champ magnétique appliqué H_0 sur l'agrégat est parallèle à l'axe facile, alors son aimantation est orientée dans la direction de H_0 . L'énergie magnétique de l'agrégat correspond alors la barrière d'énergie Δu , qui est égale à $(\mu_0 M_s H_0 + K_{\text{eff}}) V$, où V est le volume de l'agrégat. L'énergie thermique étant égale à $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin, l'expression du temps de relaxation τ s'écrit

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta u}{k_B T}} = \tau_0 e^{\frac{(\mu_0 M_s H_0 + K_{\text{eff}}) V}{k_B T}}, \quad (3.15)$$

où τ_0 est le temps entre chaque tentative de renversement de l'aimantation et est égal à $2\pi/(\gamma B_{\text{eff}})$, où $\vec{B}_{\text{eff}} = -\partial U/\partial \vec{M}_s$ [33], γ est le rapport gyromagnétique et s'écrit $g_e|e|/2m_e$, où g_e est le facteur g électronique, e est la charge électronique et m_e est la masse électronique. Notons que γ correspond à une valeur de 1.759×10^{11} rad (sT) $^{-1}$ lorsque $g_e = 2$.

Dans le cas d'un nanoagrégat sphérique de MnP, le terme K_{eff} de l'éq. (3.15) correspond à K_2 (constante d'anisotropie de l'axe magnétique intermédiaire ou de l'axe- b du MnP). En effet, Δu doit correspondre à la hauteur de la plus petite barrière d'énergie que l'agrégat doit surmonter pour passer d'un axe facile à un axe facile adjacent. [36] D'après la convention adoptée dans la littérature, si un agrégat a un temps de relaxation τ de moins de 100 secondes (ce qui est le temps moyen pour une mesure d'aimantation) pour une température donnée, alors il est considéré comme étant superparamagnétique, c'est-à-dire qu'il ne conserve pas la direction de son aimantation dans le temps. Ceci veut dire que même si l'aimantation à saturation M_s de l'agrégat superparamagnétique est la même que s'il était ferromagnétique, pour une mesure expérimentale de l'aimantation qui dure 100 secondes ou plus, l'aimantation mesurée sera nulle. En effet, l'aimantation mesurée est une mesure moyenne temporelle de l'aimantation spontanée M_s sur 100 secondes.

Selon l'éq. (3.15), nous pouvons également définir un volume critique V_c sous lequel un agrégat est superparamagnétique et au-dessus duquel il est considéré comme étant stable pour une température donnée. Dans le cas d'un agrégat sphérique, nous pouvons également parler de rayon critique r_c . Inversement, pour un volume donné, nous pouvons déterminer une température de blocage T_b sous laquelle la direction de l'aimantation sera stable dans le temps et au-dessus de laquelle, l'aimantation sera instable. Il est important de mentionner que, d'après l'éq. (3.15), les valeurs de r_c et T_b dépendent du champ magnétique H_0 , ce qui signifie, comme nous le verrons à la sect. 3.3, que les fluctuations thermiques peuvent diminuer la valeur du champ coercitif H_c d'un agrégat ferromagnétique.

Transition monodomaine-multidomaine

Lorsque le volume d'un agrégat ferromagnétique augmente, l'énergie magnétostatique totale augmente plus rapidement que l'énergie d'échange totale car les interactions dipolaires ont une plus grande portée spatiale que l'interaction d'échange. Quand un agrégat atteint un certain volume, il n'est plus favorable énergétiquement que les moments magnétiques soient tous parallèles entre eux, ce qui provoque la création d'une structure en domaine. La structure en domaine est le résultat d'un compromis entre l'énergie magnétostatique et l'énergie d'anisotropie (magnétocristalline ou autre).

Pour déterminer le rayon critique r_{md} correspondant au volume de l'agrégat où une paroi de domaine est créée, il faut comparer la valeur des énergies en jeu. Pour un certain volume, l'énergie correspondante à la création d'une paroi de domaine est moins élevée que l'énergie magnétostatique totale d'un agrégat monodomaine. Selon les réf. [32] et [37], dans le cas d'un agrégat sphérique de rayon r caractérisé par une anisotropie uniaxiale K_{eff} , l'énergie d'une paroi de domaine de Bloch u_{dw} est égale à $4(AK_{\text{eff}})^{1/2} \times \pi r^2$. Cette énergie est comparée avec la différence de l'énergie magnétostatique Δu_{ms} sauvée par la création de la paroi de domaine. En supposant que u_{ms} est négligeable pour un agrégat sphérique composé de deux domaines, alors Δu_{ms} est égale à l'énergie magnétostatique d'un agrégat monodomaine, c'est-à-dire $(1/3)\mu_0 M_s^2 V = (4/9)\mu_0 M_s^2 \pi r^3$.

Dans le cas où K_{eff} est grand, alors

$$r_{\text{md}} \approx \frac{9\sqrt{AK_{\text{eff}}}}{\mu_0 M_s^2}. \quad (3.16)$$

Dans le cas d'un nanoagrégat sphérique de MnP, il est raisonnable de supposer que les moments magnétiques situés au milieu de la paroi de domaine seront parallèles à l'axe d'anisotropie intermédiaire afin de minimiser l'énergie magnétique de l'agrégat. Il faut alors remplacer K_{eff} par K_2 dans l'éq. (3.16).

Diagramme des états magnétiques

Pour faciliter l'analyse des résultats FMR et VSM présentés plus loin, il est utile de connaître l'état magnétique des nanoagrégats de MnP prédit par la théorie présentée jusqu'ici. Sur la fig. 3.3, les diamètres critiques délimitant les différents états magnétiques possibles d'un nanoagrégat de MnP sont présentés en fonction de la température. Les calculs ont été effectués à l'aide des éq. (3.15) et (3.16). Les paramètres M_s , K_1 et K_2 du MnP massif (fig. 2.3) ont été utilisés pour les calculs. Également, nous avons considéré une valeur de $\tau = 100$ s (temps moyen d'une mesure VSM). Comme la valeur de la constante d'échange A du MnP n'est pas disponible dans la littérature, une valeur de 1×10^{-11} J/m a

été supposée, ce qui correspond à une valeur expérimentale typique dans le cas de métaux ferromagnétiques. [32, 34] En effet, la valeur de A se situe pour la majorité des matériaux ferromagnétique entre $1-2 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ et peut varier d'un facteur 2 dépendamment de la méthode de mesure. Il faut donc considérer les résultats obtenus comme étant une indication de l'état magnétique probable des nanoagrégats de MnP. La zone hachurée correspond à une distribution de nanoagrégats dont le diamètre moyen est de 24 nm avec un écart-type de 6 nm, ce qui correspond à l'échantillon GMP650.

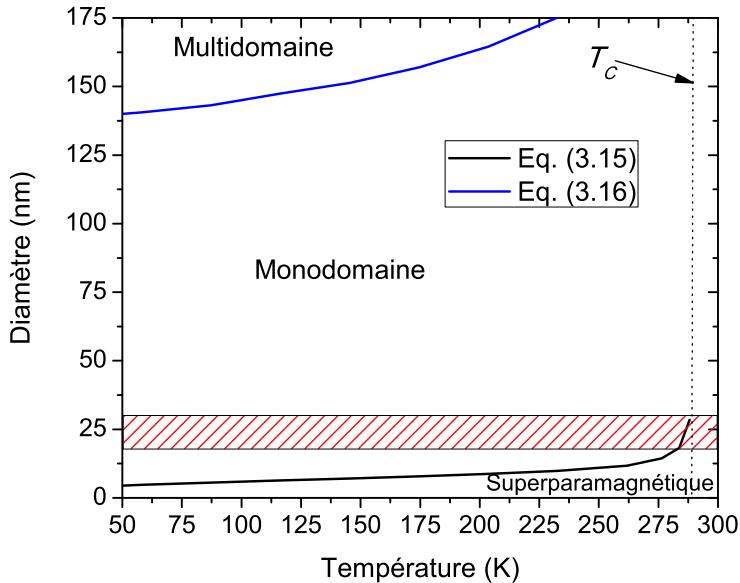


FIGURE 3.3 Diamètres critiques délimitant les différents états magnétiques en fonction de la température. Les diamètres critiques (lignes pleines) sont calculés à l'aide de l'éq. (3.15) (ligne noire) et l'éq. (3.16) (ligne bleue). Les paramètres M_s , K_1 et K_2 du MnP massif (fig. 2.3) ont été utilisés pour les calculs. Des valeurs de 100 s et $1 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ ont été utilisées pour τ et A respectivement. La zone hachurée correspond à une distribution d'agrégats dont le diamètre moyen est de 24 nm avec un écart-type de 6 nm. La ligne pointillée indique la température de Curie du MnP massif (291 K).

Les éq. (3.15)-(3.16) délimitent trois régions : *superparamagnétique*, *monodomaine* et *multidomaine*. D'après la fig. 3.3, des nanoagrégats de MnP dont le diamètre moyen est de 24 nm avec un écart-type de 6 nm devraient être majoritairement des mondomaines ferromagnétiques avec une certaine fraction d'agrégats superparamagnétiques lorsque T s'approche de T_C .

3.2.2 Renversement de l'aimantation et coercivité d'un monodomaine ferromagnétique

D'après l'analyse dimensionnelle précédente, il est attendu que les nanoagrégats de MnP soient majoritairement des monodomains ferromagnétiques. Il est alors attendu que l'aimantation se renverse par rotation des spins. [30] Dans le cas d'un agrégat monodomaine ellipsoïdale, il est possible de calculer analytiquement les types de mécanismes de renversement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Selon la réf. [38], trois mécanismes de renversement de l'aimantation par rotation des spins sont possibles : (1) rotation cohérente des spins, (2) rotation incohérente des spins par *curling* et (3) rotation incohérente des spins par *buckling* (voir la fig. 3.4). La taille et la forme de l'agrégat déterminera les mécanismes de renversement possibles pour un agrégat donné. Notons que le renversement de l'aimantation par *buckling* n'est présent que dans le cas d'un ellipsoïde allongé dont le ratio grand axe sur petit axe dépasse 500, correspondant ainsi à des cylindres très longs, ce qui n'est pas le cas des nanoagrégats de MnP. Nous allons donc seulement considérer les mécanismes de rotation cohérente des spins et de rotation incohérente des spins par *curling*.

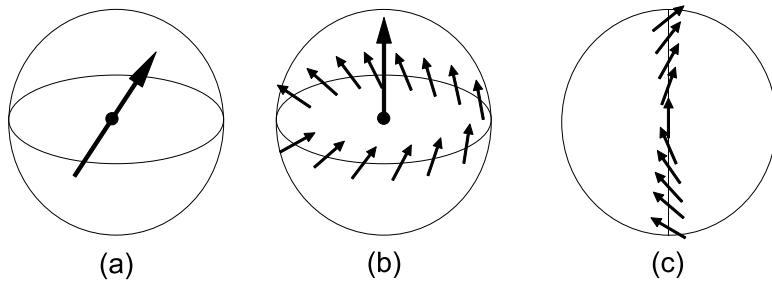


FIGURE 3.4 Modes de renversement de l'aimantation pour des sphères ferromagnétiques : (a) rotation cohérente des spins, (b) rotation incohérente des spins par *curling* et (c) rotation incohérente des spins par *buckling*.

Sachant que le mécanisme de renversement dominant dépend de la taille de l'agrégat [38], il est possible de déterminer une expression qui donne le rayon r_{curl} en-dessous duquel le mécanisme dominant sera la rotation cohérente et au-dessus duquel ce sera le *curling*. Dans le cas d'un ellipsoïde allongé, cette expression s'écrit, selon les réf. [33, 38],

$$r_{\text{curl}} = q \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2} \frac{1}{N_\perp}}, \quad (3.17)$$

où $q \approx 1.8412$ dans le cas d'un cylindre infini, $q \approx 2.0816$ dans le cas d'une sphère et N_\perp est le facteur de désaimantation dans la direction perpendiculaire au grand axe de l'ellipsoïde.

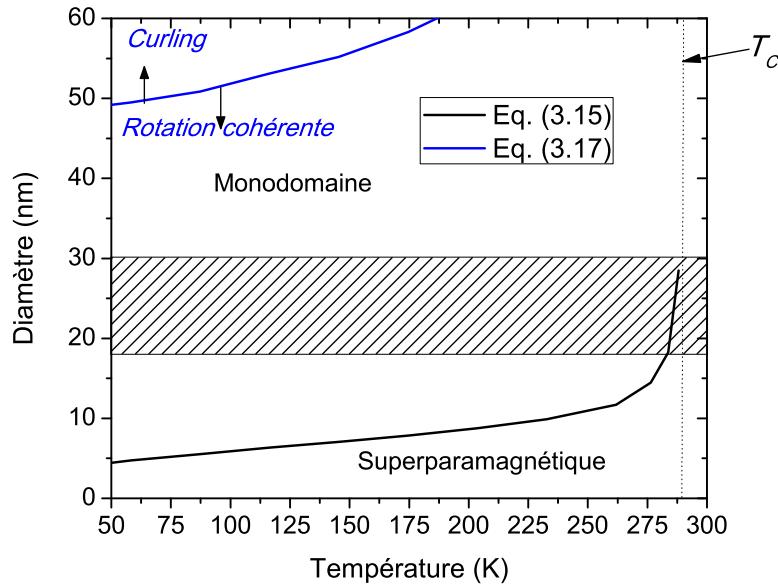


FIGURE 3.5 Diamètre critique déterminant le mode de renversement de l'aimantation d'un agrégat de MnP ellipsoïdale allongé en fonction de la température (ligne bleue). Les paramètres utilisés pour le calcul de l'éq. (3.17) sont $N_\perp = 0.415$, $q = 1.8412$ et $A = 1 \times 10^{-11}$ J/m. L'aimantation M_s utilisée est celle du MnP massif. La zone hachurée correspond à une distribution de nanoagrégats dont le diamètre moyen est de 24 nm avec un écart-type de 6 nm. La ligne pointillée correspond à la température de Curie du MnP massif (291 K).

Prenons le cas d'un nanoagrégat de MnP dont la géométrie est un ellipsoïde allongé ayant les facteurs de désaimantation $N_{||} = 0.17$ et $N_\perp = 0.415$, qui sont les facteurs de désaimantation maximum d'après les dimensions qui ont été observées par TEM. [18] À l'aide de l'éq. (3.17), le diamètre critique $d_{\text{curl}} = 2r_{\text{curl}}$ est calculé en fonction de la température. Le résultat est présenté à la fig. 3.5 (ligne bleue) pour $q = 1.8412$ et $A = 1 \times 10^{-11}$ J/m. La zone hachurée correspond à une distribution de nanoagrégats dont le diamètre moyen est de 24 nm avec un écart-type de 6 nm.

D'après la fig. 3.5, pour la distribution de taille considérée, la théorie prédit que l'ai-

mantation devrait se renverser de façon cohérente pour la totalité des nanoagrégats de MnP dans l'état ferromagnétique. Notons toutefois que la théorie suppose que les agrégats sont des ellipsoïdes monocristallins parfaits et ne tient pas compte des défauts du cristal comme des impuretés atomiques ou des dislocations, ce qui pourrait provoquer le renversement hâtif de l'aimantation (champ coercitif plus faible). [38]

3.3 Réponse quasi-statique de l'aimantation

Considérons le comportement de l'aimantation d'un monodomaine ferromagnétique (par exemple, un nanoagrégat de MnP) en fonction d'un champ magnétique statique appliqué sur le monodomaine ferromagnétique. La théorie prédit que les nanoagrégats de MnP devraient se comporter comme des monodomains ferromagnétiques (macrospins) dont le renversement de l'aimantation s'effectue par rotation cohérente des spins, sauf lorsque la température s'approche de la température de Curie, où une fraction d'agrégats devraient plutôt se comporter comme des agrégats superparamagnétiques.

3.3.1 Courbe d'hystérésis d'un monodomaine ferromagnétique

Dans le cas d'un monodomaine ferromagnétique, l'aimantation d'un nanoagrégat de MnP se calcule en déterminant la position d'équilibre de l'aimantation en fonction de l'intensité et de l'angle du champ appliqué, puis en calculant la projection du vecteur d'aimantation sur la direction du champ magnétique appliqué. Pour déterminer la position d'équilibre de l'aimantation, il faut donc trouver la direction de l'aimantation qui minimise l'énergie magnétique. Le calcul peut se faire de façon analytique ou numérique. Ici, les deux méthodes sont présentées.

Résolution analytique

Pour trouver la position d'équilibre de l'aimantation, les extréums de l'énergie sont déterminés en calculant θ_0 et φ_0 , qui sont les solutions de $(\frac{\partial U}{\partial \theta})_{\theta_0, \varphi_0} = (\frac{\partial U}{\partial \varphi})_{\theta_0, \varphi_0} = 0$. Ensuite, pour discriminer les minimums des autres extréums (maximums et points de selle), la dérivée seconde de l'énergie par rapport à θ et φ est calculée. Si le discriminant et la dérivée seconde sont positifs, alors l'extrémum est un minimum. Si le discriminant est positif et la dérivée seconde est négative, alors l'extrémum est un maximum. Si le discriminant est négatif, alors l'extrémum est un point de selle.

Les expressions pour chaque terme de densité d'énergie ont déjà été développées. Plus loin, il sera démontré que l'anisotropie magnétocristalline du MnP est la contribution dominante

de l'anisotropie magnétique. En considérant uniquement l'anisotropie magnétocristalline, la densité d'énergie totale d'un nanoagrégat de MnP s'écrit alors

$$U = U_Z + U_{\text{an}}, \quad (3.18)$$

où

$$U_Z = -\mu_0 M_s H_0 [\sin \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H], \quad (3.19)$$

et

$$U_{\text{an}} = K_1 A^2 + K_2 B^2 + K_3 C^2, \quad (3.20)$$

où

$$\begin{aligned} A &= \sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \sin \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ &\quad - \cos \theta \cos \psi_c \sin \theta_c, \\ B &= \sin \theta \sin \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \theta_c, \\ C &= -\sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \cos \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ &\quad + \cos \theta \sin \psi_c \sin \theta_c. \end{aligned}$$

À partir des éq. (3.19) et (3.20), les dérivées premières et secondes par rapport à θ et φ sont alors calculées. Les dérivées premières des termes d'énergie par rapport à θ et φ s'écrivent donc

$$\frac{\partial U_Z}{\partial \theta} = -\mu_0 M_s H_0 [\cos \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H) - \sin \theta \cos \theta_H], \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial U_Z}{\partial \varphi} = \mu_0 M_s H_0 \sin \theta \sin \theta_H \sin (\varphi - \varphi_H), \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} = 2K_1 A A_\theta + 2K_2 B B_\theta + 2K_3 C C_\theta, \quad (3.23)$$

où

$$\begin{aligned} A_\theta &= \cos \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \sin \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ &\quad + \sin \theta \cos \psi_c \sin \theta_c, \\ B_\theta &= \cos \theta \sin \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) - \sin \theta \cos \theta_c, \\ C_\theta &= -\cos \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ &\quad - \sin \theta \sin \psi_c \sin \theta_c. \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \varphi} &= 2K_1 A [-\sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \sin (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \sin \psi_c \cos (\varphi - \varphi_c)] \\ &\quad + 2K_2 B [-\sin \theta \sin \theta_c \sin (\varphi - \varphi_c)] \\ &\quad + 2K_3 C [\sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \sin (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \cos \psi_c \cos (\varphi - \varphi_c)] \\ &= 2K_1 A A_\varphi + 2K_2 B B_\varphi + 2K_3 C C_\varphi. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Calculons maintenant les dérivées secondees des termes de densité d'énergie par rapport à θ et φ . Nous obtenons

$$\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} = \mu_0 M_s H_0 [\sin \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H], \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \varphi^2} = \mu_0 M_s H_0 \sin \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H), \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta \partial \varphi} = \mu_0 M_s H_0 \cos \theta \sin \theta_H \sin (\varphi - \varphi_H), \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} = 2K_1 (A_\theta^2 - A^2) + 2K_2 (B_\theta^2 - B^2) + 2K_3 (C_\theta^2 - C^2), \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} &= 2K_1 [A_\varphi^2 - A(A + \cos \theta \cos \psi_c \sin \theta_c)] \\ &+ 2K_2 [B_\varphi^2 - B(B - \cos \theta \cos \theta_c)] \\ &+ 2K_3 [C_\varphi^2 - C(C - \cos \theta \sin \psi_c \sin \theta_c)], \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta \partial \varphi} &= 2K_1 A_\theta A_\varphi \\ &+ 2K_1 A [-\cos \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \sin \psi_c \cos(\varphi - \varphi_c)] \\ &+ 2K_2 B_\theta B_\varphi + 2K_2 B [-\cos \theta \sin \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c)] \\ &+ 2K_3 C_\theta C_\varphi \\ &+ 2K_3 C [\cos \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \psi_c \cos(\varphi - \varphi_c)]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

La détermination de θ_0 et φ_0 de façon analytique, c'est-à-dire, à partir des dérivées premières et secondes de la densité d'énergie [éq. (3.21)-(3.31)], est assez ardue. La résolution numérique a plutôt été utilisée (voir plus bas). Toutefois, notons que les éq. (3.21)-(3.31) seront utiles pour calculer le comportement dynamique de l'aimantation des nanoagrégats de MnP.

Notons que dans le cas d'un monodomaine ferromagnétique uniforme caractérisé par des processus d'aimantation cohérents, il peut être démontré que l'aimantation suit une loi d'approche à la saturation où $\Delta M \propto 1/H_0^2$. D'après le développement effectué dans la réf. [37], nous pouvons exprimer la dépendance de l'aimantation près de la saturation de la façon suivante,

$$M(H_0) \approx M_s \left(1 - \frac{b}{H_0^2} \right), \quad (3.32)$$

où $b = G^2 / (2\mu_0^2 M_s^2)$ et $G^2 = |\nabla U_{\text{an}}(\varphi_c, \theta_c, \psi_c)|_{\theta_0, \varphi_0}^2$, $\theta_0 = \theta_H$ et $\varphi_0 = \varphi_H$.

Résolution numérique

Il est plus convenable de calculer les minimums de la densité d'énergie de façon numérique.

La fonction *fminunc* du logiciel *MATLAB* permet de calculer le minimum local d'une fonction à plusieurs variables qui se situe le plus près des valeurs de départ.

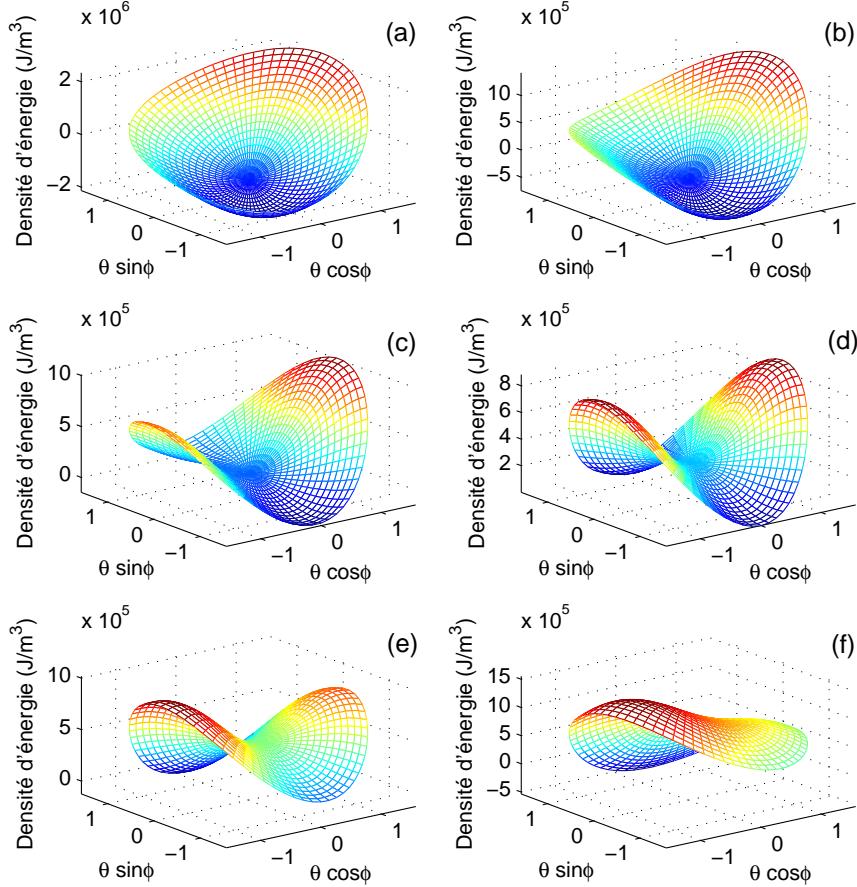


FIGURE 3.6 Surface de la densité d'énergie magnétique $U(\theta \cos \varphi, \theta \sin \varphi)$ calculée pour $\varphi_c = \theta_c = \psi_c = 0^\circ$, et $\theta_H = \varphi_H = 45^\circ$ pour différentes valeurs de H_0 = (a) 5, (b) 2, (c) 0.5, (d) 0, (e) -0.5 et (f) -2 MA/m. Les paramètres du MnP massif à $T = 180$ K sont utilisés, soit $M_s = 385$ kA/m, $K_1 = 884$ kJ/m³, $K_2 = 273$ kJ/m³ et $K_3 = 0$ kJ/m³ (voir la fig. 2.3).

À la fig. 3.6, la densité d'énergie $U(\theta \cos \varphi, \theta \sin \varphi)$ d'un nanoagrégat de MnP est présentée en fonction de différentes valeurs de H_0 . À titre d'exemple pédagogique, les paramètres du MnP massif à $T = 180$ K ont été utilisés, soit $M_s \approx 385$ kA/m (emu/cm³), $K_1 \approx 884$ kJ/m³, $K_2 \approx 273$ kJ/m³ et $K_3 = 0$ kJ/m³. [22] La densité d'énergie $U(\theta \cos \varphi, \theta \sin \varphi)$ a été calculée pour un champ magnétique appliqué dans la direction décrite par les angles $\theta_H = 45^\circ$ et $\varphi_H = 45^\circ$ [voir la fig. 3.2(b)] et pour $H_0 = 5, 2, 0.5, 0, -0.5$ et -2 MA/m (62.8, 25.1, 6.3, 0, -6.3 et -25.1 kOe). Ces valeurs ont été choisies afin de bien illustrer le comportement

de la surface d'énergie en fonction de l'intensité de H_0 . Les directions des axes d'anisotropie magnétocristalline du MnP sont décrites à l'aide des angles suivants : $\varphi_c = 0^\circ$, $\theta_c = 0^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$ [voir fig. 3.2(c)]. D'après la fig. 3.6, pour $H_0 = 5$ MA/m et 2 MA/m, il n'y a qu'un seul minimum. Pour $H_0 = 0.5$ MA/m, 0 MA/m et -0.5 MA/m, il y a deux positions d'équilibre de l'aimantation, tandis qu'à $H_0 = -2$ MA/m, un seul minimum est présent.

À partir de la densité d'énergie, la courbe d'hystérésis du nanoagrégat de MnP peut alors être calculée. Celle-ci est présentée à la fig. 3.7. L'aimantation rémanente m_r du nanoagrégat correspond à la valeur de m lorsque $H_0 = 0$, tandis que le champ coercitif h_c du nanoagrégat correspond à la valeur du champ magnétique appliqué H_0 lorsque $m = 0$.

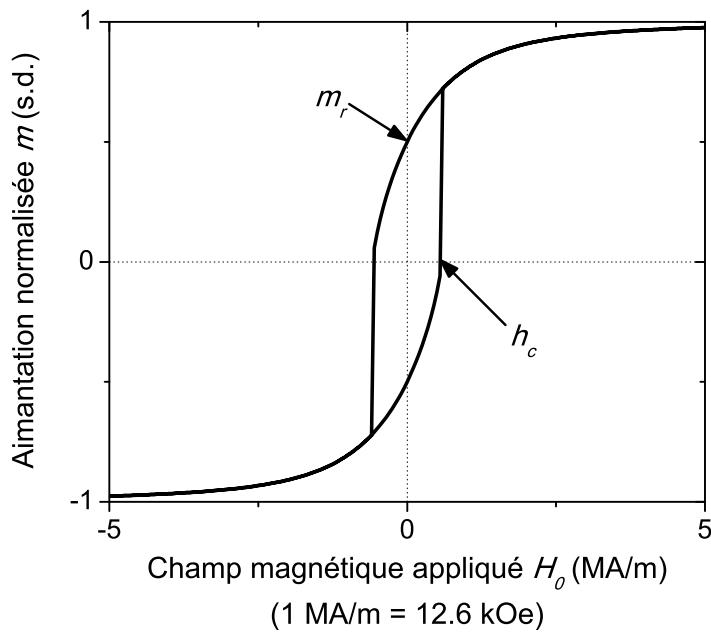


FIGURE 3.7 Courbe d'hystérésis calculée en trouvant les minimums locaux de l'éq. (3.18) à l'aide de la fonction *fminunc* de *MATLAB* pour les paramètres suivants : $\varphi_c = \theta_c = \psi_c = 0^\circ$, $\varphi_H = \theta_H = 45^\circ$, $M_s = 385$ kA/m, $K_1 = 884$ kJ/m³, $K_2 = 273$ kJ/m³ et $K_3 = 0$ kJ/m³. Les flèches indiquent la valeur de l'aimantation rémanente m_r et le champ coercitif h_c du nanoagrégat.

3.3.2 Influence de la taille des agrégats sur la courbe d'hystérésis

Comme nous l'avons vu à la sect. 3.2, les fluctuations thermiques peuvent permettre à l'aimantation de passer d'un minimum local à un autre sur la surface d'énergie magnétique, ce qui peut avoir pour effet de diminuer la valeur du champ coercitif d'un nanoagrégat ferromagnétique. Pour un nanoagrégat suffisamment petit, alors la coercivité devient nulle et

le nanoagrégat est considéré comme étant superparamagnétique. Nous allons tout d'abord considérer l'effet de la température sur la valeur du champ coercitif de nanoagrégats ferromagnétiques. Ensuite, nous discuterons de la dépendance de l'aimantation avec le champ magnétique lorsque les nanoagrégats deviennent superparamagnétiques.

Nanoagrégats ferromagnétiques

Dans l'hypothèse d'un renversement cohérent de l'aimantation, le champ coercitif se calcule à partir de l'énergie magnétique. Prenons le cas simple d'un agrégat monodomaine uniaxial où le champ magnétique H_0 est appliqué dans la direction de l'axe facile. Pour trouver la valeur du champ coercitif, il faut tout d'abord déterminer les minimums de la courbe d'énergie magnétique en fonction du champ magnétique appliquéd. À $T = 0$ K et pour un champ magnétique appliqué nul, il y a deux minima présents et ceux-ci correspondent à deux états (ou deux directions) possibles de l'aimantation. Pour une intensité grandissante du champ magnétique appliquéd, nous aurons une valeur du champ magnétique à partir de laquelle il n'y aura plus qu'un seul minimum possible. Cette valeur du champ magnétique correspond au champ coercitif H_{c0} à $T = 0$ K.

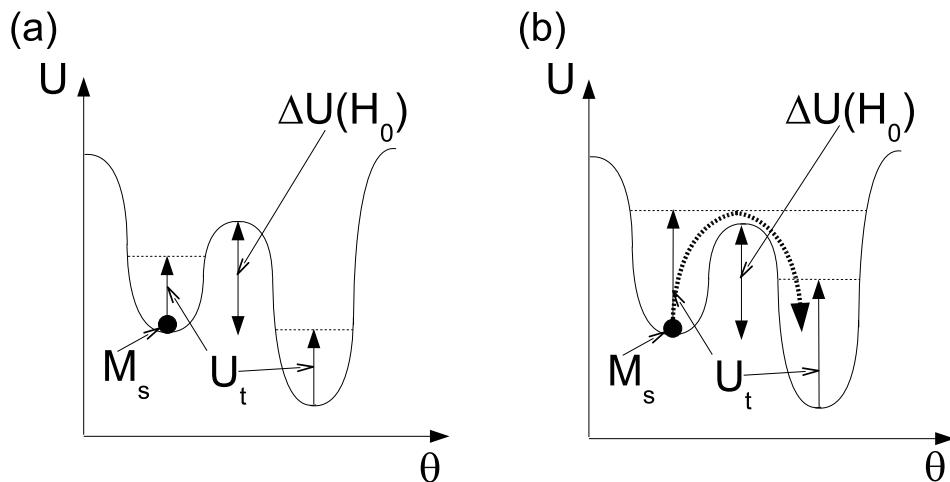


FIGURE 3.8 Représentation schématique de l'énergie magnétique d'un monodomaine ferromagnétique uniaxial lorsqu'un champ magnétique H_0 est appliqué dans la direction de l'axe facile et de l'énergie thermique. Deux situations sont représentées où $H_{c0} > H_0$: (a) l'énergie thermique u_t n'est pas suffisamment élevée pour permettre à l'aimantation de changer d'état ($H_c > H_0$), et (b) u_t est suffisamment élevée ($H_c < H_0$).

Toutefois, pour une température non nulle, il faut tenir compte de l'énergie thermique $u_t = k_B T$. L'énergie thermique permet à l'aimantation de franchir plus facilement la barrière

d'énergie $\Delta u = \Delta UV$ pour passer d'un minimum à un autre. D'après l'éq. (3.15), la barrière d'énergie à surmonter devient $\approx \Delta u(H_0) - \ln(\tau/\tau_0) u_t$ [voir la fig. 3.8(a)]. Si l'énergie thermique augmente suffisamment, alors $\Delta u(H_0) - \ln(\tau/\tau_0) u_t < 0$ et l'aimantation se renverse [fig. 3.8(b)]. Inversement, si la température est constante, le champ coercitif H_c du nanoagrégat est alors égal à la valeur de H_0 lorsque $\Delta u(H_0) - \ln(\tau/\tau_0) u_t = 0$.

Dans le cas d'un nanoagrégat de MnP, qui possède une anisotropie magnétocristalline triaxiale, nous avons une surface d'énergie (fig. 3.9) où les valeurs de H_1 et H_2 utilisées pour calculer la surface d'énergie sont 1.25×10^6 et 4.7×10^5 A/m respectivement, qui correspondent aux valeurs déterminées par résonance ferromagnétique à $T = 292$ K (voir le chap. 5), et où $H_0 = 300$ kA/m. L'aimantation, pour passer d'un minimum à un autre, utilisera vraisemblablement le chemin qui offre la plus petite barrière d'énergie Δu à surmonter, dont la direction correspond approximativement à la direction de l'axe intermédiaire du MnP (axe-*b*).

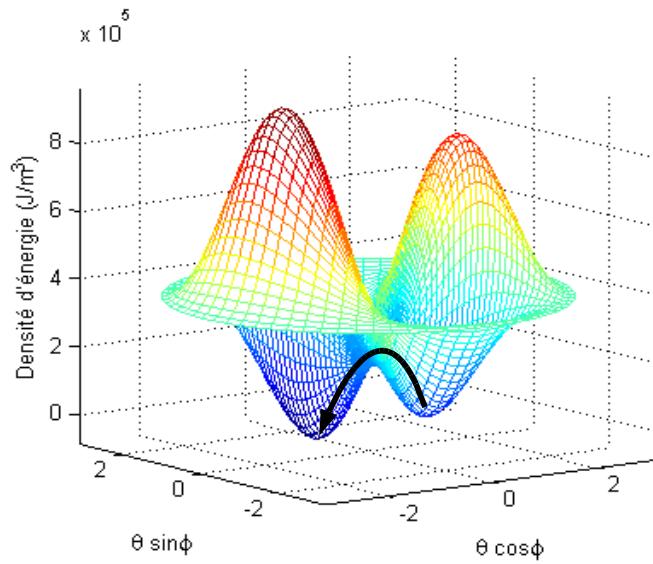


FIGURE 3.9 Surface de la densité d'énergie magnétique $U(\theta \cos \varphi, \theta \sin \varphi)$ calculée pour $\varphi_c = \theta_c = \psi_c = 0^\circ$, $\theta_H = \varphi_H = 45^\circ$ et $H_0 = 300$ kA/m. Les paramètres du MnP massif à $T = 180$ K sont utilisés, soit $M_s = 385$ kA/m, $K_1 = 884$ kJ/m³, $K_2 = 273$ kJ/m³ et $K_3 = 0$ kJ/m³ (voir fig. 2.3). La ligne noire fléchée indique le chemin le plus probable par lequel l'aimantation passe du minimum à un autre à cause des fluctuations thermiques. Les angles θ et φ décrivent la direction de l'aimantation M_s [voir la fig. 3.2(b)]

À titre d'exemple, la densité d'énergie de la barrière ΔU a été calculée en fonction du champ magnétique H_0 pour un nanoagrégat de MnP ayant un volume infini à $T = 180$ K

[ligne pleine sur la fig. 3.10(a)]. Les paramètres suivants ont été utilisés pour les calculs, soit $\varphi_c = 0^\circ$, $\theta_c = 55^\circ$, $\psi_c = 60^\circ$, $\varphi_H = \theta_H = 0^\circ$, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m et $M_s = 385$ kA/m. La densité de l'énergie thermique $U_t = 30k_B T/V$ est calculée pour $V = 525$ nm³, ce qui correspond à un diamètre de 10 nm dans le cas d'une sphère [ligne pointillée sur la fig. 3.10(a)]. Le facteur 30 correspond à $\ln(\tau/\tau_0)$ [voir l'éq. (3.15)]. La courbe d'hystérésis a été calculée avec les paramètres $\varphi_c = 0^\circ$, $\theta_c = 55^\circ$, $\chi_c = 60^\circ$, $\varphi_H = \theta_H = 0^\circ$, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m et $M_s = 385$ kA/m, à partir de la méthode numérique expliquée plus tôt en supposant que le monodomaine ferromagnétique possède un volume infini [ligne pleine sur la fig. 3.10(b)]. Le champ coercitif H_{c0} d'un agrégat de volume infini est alors de 600 kA/m (7.5 kOe).

Si le volume du monodomaine ferromagnétique est de 525 nm³, alors selon la fig. 3.10(a), l'énergie thermique permet à l'aimantation de passer la barrière d'énergie ΔU lorsqu'un champ magnétique $H_0 = 210$ kA/m (2.6 kOe) est appliqué. La ligne en pointillé sur la fig. 3.10(b) représente donc la courbe d'hystérésis pour un volume fini de 525 nm³. Le champ coercitif est alors de 210 kA/m (2.6 kOe).

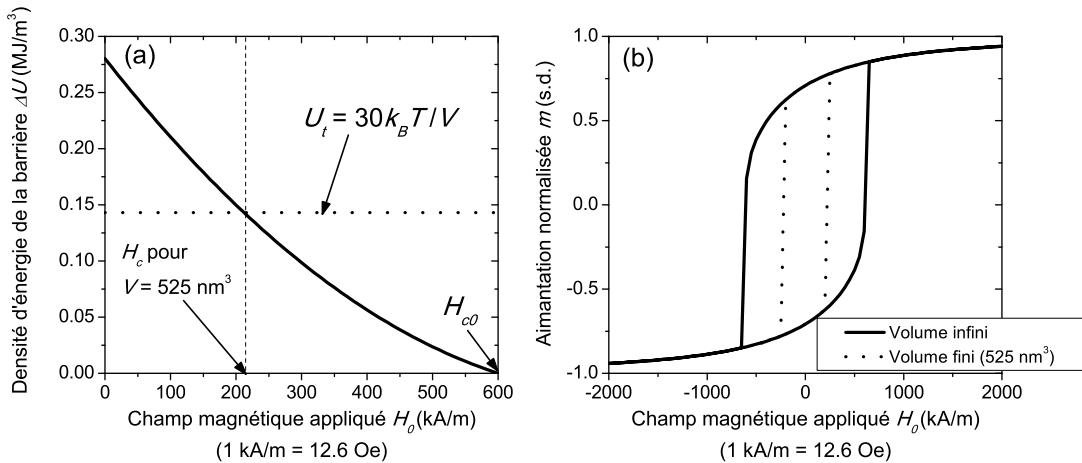


FIGURE 3.10 (a) Densité d'énergie de la barrière ΔU (ligne pleine) en fonction du champ appliqué H_0 où les paramètres suivants ont été utilisés pour les calculs : $\varphi_c = 0^\circ$, $\theta_c = 55^\circ$, $\psi_c = 60^\circ$, $\varphi_H = \theta_H = 0^\circ$, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m et $M_s = 385$ kA/m. La densité de l'énergie thermique $U_t = 30k_B T/V$ est calculée pour $V = 525$ nm³ et $T = 180$ K (ligne pointillée). (b) Courbe d'hystérésis calculée avec les mêmes paramètres qu'en (a) pour un volume infini (ligne pleine) et un volume de 525 nm³ (ligne pointillée).

Nanoagrégats superparamagnétiques

Nous avons vu plus tôt qu'un agrégat ferromagnétique peut devenir superparamagnétique lorsque les fluctuations thermiques sont suffisamment élevées. Le comportement magnétique

quasi-statique d'un nanoagrégat superparamagnétique est alors similaire à celui d'un ion paramagnétique sauf que le moment magnétique de l'agrégat compte plusieurs milliers de fois plus de magnétions de Bohr que le moment magnétique de l'ion.

La valeur moyenne du moment magnétique μ_m d'un ion paramagnétique en fonction du champ magnétique appliqué s'écrit [30]

$$\langle \mu_m \rangle = \mu_m B_J(x), \quad (3.33)$$

où J est le nombre quantique du moment angulaire total de l'ion et $x = \mu_m \mu_0 H_0 / k_B T$. Notons que $B_{\frac{1}{2}}(x)$ est égal à $\tanh x$, tandis que $B_\infty(x)$ est égal à la fonction de Langevin $L(x) = \cot(x) - 1/x$.

Dans le cas d'un agrégat superparamagnétique, μ_m correspond au moment magnétique de l'agrégat. Supposons maintenant que l'agrégat superparamagnétique possède un axe magnétique facile qui est orienté dans la direction du champ magnétique appliqué. Le nombre de directions possibles du moment magnétique est alors quantifié (deux directions possibles), ce qui est l'équivalent d'avoir $J = 1/2$. Dans ce cas, la valeur moyenne de l'aimantation du nanoagrégat superparamagnétique s'écrit [30]

$$\langle M \rangle = M_s \tanh(x), \quad (3.34)$$

où $x = \mu_m B_0 / k_B T$ et $\mu_m = M_s V$ est le moment magnétique du nanoagrégat.

D'après l'éq. (3.34), l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ d'un nanoagrégat superparamagnétique est plus faible que M_s sauf si x tend vers l'infini. Similairement, notons qu'une autre conséquence de l'effet des fluctuations thermiques est que la valeur moyenne du champ d'anisotropie perçu par un nanoagrégat superparamagnétique, soit $\langle H_{\text{an}} \rangle = 2 \langle K \rangle / \mu_0 \langle M \rangle$, où $\langle K \rangle$ est la moyenne de la constante d'anisotropie effective K_{eff} du nanoagrégat, est plus faible que le champ d'anisotropie d'un nanoagrégat stable magnétiquement (non superparamagnétique). Ceci aura des conséquences importantes lors de l'analyse du champ d'anisotropie obtenu avec la spectroscopie de résonance ferromagnétique.

3.4 Réponse dynamique de l'aimantation

Dans cette section, la théorie classique de la réponse dynamique d'un macrospin est présentée. Celle-ci est importante pour décrire la susceptibilité magnétique des matériaux magnétiques pour des champs appliqués à haute fréquence (GHz) et sera nécessaire pour

analyser les résultats de la spectroscopie FMR.

La première partie de la section est dédiée à l'équation du mouvement de l'aimantation. Nous en déduirons l'équation de Smit-Suhl qui permet de calculer la fréquence de résonance des spins en fonction du champ magnétique effectif vu par ceux-ci. Ensuite, un terme représentant les pertes magnétiques dans l'équation du mouvement sera rajouté, ce qui permettra de calculer la contribution intrinsèque à l'élargissement du pic de résonance observé lors de la spectroscopie FMR.

3.4.1 Équation du mouvement de l'aimantation d'un nanoagrégat

Comme le moment magnétique dipolaire $\vec{\mu}$ d'un électron est proportionnel à son moment angulaire de spin \vec{s} , ou plus spécifiquement,

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{s}, \quad (3.35)$$

où γ est le rapport gyromagnétique défini plus tôt, et que lorsqu'un champ magnétique est exercé sur un dipôle magnétique, alors un couple \vec{T} sera exercé sur le dipôle, c'est-à-dire,

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (3.36)$$

Sachant que le couple exercé est égal au taux de variation temporel du moment angulaire de spin, nous avons

$$\frac{\partial \vec{s}}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (3.37)$$

Dans un matériau ferromagnétique, l'aimantation \vec{M}_s correspond au nombre moyen de moments magnétiques par volume $N\langle\vec{\mu}\rangle/V$. De plus, le champ magnétique perçu par les spins (ou moments magnétiques) est donc la somme des champs magnétiques produits par l'environnement, c'est-à-dire, le champ effectif \vec{H}_{eff} . Dans ce cas, l'équation du mouvement devient

$$\frac{\partial \vec{M}_s}{\partial t} = -\gamma \vec{M}_s \times \vec{B}_{\text{eff}}. \quad (3.38)$$

où $\vec{B}_{\text{eff}} = \mu_0 \vec{H}_{\text{eff}}$.

D'après l'éq. (3.38), l'aimantation précessse autour de \vec{H}_{eff} (fig. 3.11).

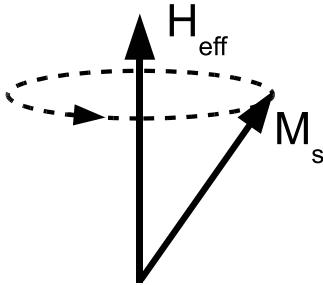


FIGURE 3.11 Mouvement de précession de l'aimantation autour d'un champ magnétique décrit par l'éq. (3.38).

À l'aide de l'éq. (3.38), nous pouvons calculer une propriété importante des matériaux magnétiques, qui est la susceptibilité magnétique transverse χ_{\perp} (perpendiculaire à \vec{H}_{eff}), et nous allons démontrer que χ_{\perp} a un comportement d'un système résonant.

Lorsque que le champ magnétique effectif \vec{H}_{eff} est égal au champ magnétique appliqué \vec{H}_0 , alors, en effectuant la linéarisation de l'éq. (3.38), il est relativement facile de trouver une expression pour la susceptibilité transverse. Toutefois, lorsque \vec{H}_{eff} est la somme de plusieurs contributions, i.e. qu'il y a plus qu'un terme d'énergie (autre que l'énergie Zeeman), alors il est préférable d'utiliser une approche plus générale pour dériver l'expression de la fréquence de résonance de χ_{\perp} , communément appelée l'équation de Smit-Suhl (voir l'annexe C).

L'équation de Smit-Suhl s'écrit

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\gamma}{M_s \sin \theta_0} (U_{\theta\theta} U_{\varphi\varphi} - U_{\varphi\theta}^2)^{1/2}_{\theta_0, \varphi_0} = \gamma B_{\text{eff}}, \quad (3.39)$$

où les angles θ_0 et φ_0 décrivent la direction du vecteur d'aimantation à l'équilibre et sont calculés à partir des éq. (3.21)-(3.31). En séparant la densité d'énergie Zeeman et magnéto-cristalline, l'éq. (3.39) s'écrit,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega_{\text{res}}}{\mu_0 \gamma}\right)^2 &= \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2 \sin^2 \theta_0} (U_{\theta\theta} U_{\varphi\varphi} - U_{\varphi\theta}^2)_{\theta_0, \varphi_0} \\
&= \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} \right) \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \right) \\
&\quad - \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left(-\frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \varphi} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta \partial \varphi} \frac{1}{\sin \theta_0} \right)^2 \\
&= H_{\text{eff}}^2,
\end{aligned} \tag{3.40}$$

qui est beaucoup plus pratique pour le calcul du champ de résonance H_{res} . Le développement de l'éq. (3.40) est effectué à l'annexe D. Pour calculer la fréquence de résonance ω_{res} , les éq. (3.21)-(3.31) sont insérées dans l'éq. (3.40). En développant l'éq. (3.40), nous trouvons

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega_{\text{res}} M_s}{\gamma}\right)^2 &= \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2}\right)^2 + \frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} \left(\frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} + \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \right) \\
&\quad + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} \left(\frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \right) \\
&\quad - \left(-\frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \varphi} + \frac{1}{\sin \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2.
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Nous avons alors une équation quadratique en H_0 (H_0 est inclus dans U_Z), qui correspond au champ de résonance H_{res} . Pour calculer le champ de résonance H_{res} , nous devons donc trouver les solutions de l'équation quadratique. Les solutions d'une équation quadratique sont bien connues et s'écrivent

$$H_{\text{res}} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \tag{3.42}$$

où les coefficients a , b et c , dans le cas présent, sont

$$a = \left(\frac{1}{H_0} \frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} \right)^2, \tag{3.43}$$

$$b = \frac{1}{H_0} \frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} \left(\frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \right) \tag{3.44}$$

et

$$\begin{aligned} c &= \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} \left(\frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \right) \\ &\quad - \left(-\frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \varphi} + \frac{1}{\sin \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 - \left(\frac{\omega_{\text{res}} M_s}{\gamma} \right)^2. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Lorsque le champ magnétique appliqué est beaucoup plus élevé que les champs d'anisotropie, alors le calcul du champ de résonance s'effectue assez facilement. Dans ce cas, les angles d'équilibre (θ_0, φ_0) de l'aimantation sont les mêmes que ceux du champ magnétique appliqué (θ_H, φ_H) . Il ne reste plus qu'à trouver la valeur de H_{res} avec l'éq. (3.42).

Toutefois, si les champs d'anisotropie sont comparables au champ magnétique appliqué ou supérieurs, alors $(\theta_0, \varphi_0) \neq (\theta_H, \varphi_H)$. Il faut donc calculer (θ_0, φ_0) en minimisant la densité d'énergie magnétique U . Or, comme il faut connaître le champ appliqué (qui est égal à H_{res}) pour pouvoir minimiser U , nous devons procéder de la manière suivante. Tout d'abord, H_{res} est calculé avec l'éq. (3.42) en supposant que $(\theta_0, \varphi_0) = (\theta_H, \varphi_H)$. Ensuite, la valeur de H_{res} est utilisée pour minimiser U et déterminer θ_0 et φ_0 . Les angles θ_0 et φ_0 sont ensuite utilisés pour recalculer H_{res} . Plusieurs itérations sont effectuées jusqu'à ce que le changement de la valeur de H_{res} entre deux itérations soit presque nul.

3.4.2 Équation de Landau-Lifshitz

En réalité, lorsqu'un moment magnétique précessse, il y a des pertes magnétiques. C'est pour cette raison que l'aimantation s'aligne avec le champ magnétique au cours du temps, comme le montre la fig. 3.12. Les mécanismes physiques qui peuvent être à l'origine de ces pertes magnétiques sont décrits dans la réf. [39].

Le mouvement de l'aimantation peut être décrit de façon plus réaliste en rajoutant un terme phénoménologique représentant les pertes dans l'équation du mouvement. Celle-ci devient

$$\frac{\partial \vec{M}_s}{\partial t} = -\gamma \mu_0 \vec{M}_s \times \vec{H}_{\text{eff}} - \alpha \frac{\gamma \mu_0}{M_s} \left[\vec{M}_s \times \left(\vec{M}_s \times \vec{H}_{\text{eff}} \right) \right], \quad (3.46)$$

où α est un paramètre d'amortissement (sans dimension) qui tient compte des pertes magnétiques.

En effectuant le même raisonnement qu'à l'annexe C, nous obtenons la fréquence de résonance complexe $\tilde{\omega}_{\text{res}}$ à partir de l'éq. (3.46),

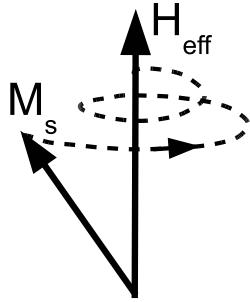


FIGURE 3.12 Mouvement de précession amortie de l'aimantation autour du champ magnétique effectif.

$$\tilde{\omega}_{\text{res}}^2 = (1 + \alpha^2) \omega_{\text{res}}^2 + j\omega\Delta\omega, \quad (3.47)$$

où

$$\Delta\omega = \frac{\alpha\gamma}{M_s} \left(U_{\theta\theta} + \frac{U_{\varphi\varphi}}{\sin^2 \theta_0} \right)_{\theta_0, \varphi_0} \quad (3.48)$$

est la largeur à mi-hauteur du pic de résonance. La fréquence de résonance réelle $\text{Re}(\tilde{\omega}_{\text{res}})$ devient $\sqrt{1 + \alpha^2}\omega_{\text{res}}$, où ω_{res} est calculée à l'aide de l'éq. (3.39).

Sachant que $\Delta\omega = |\partial\omega/\partial H_0| \Delta H_0$, alors

$$\Delta H_0 = \frac{\alpha\gamma}{M_s |\partial\omega/\partial H_0|} \left(U_{\theta\theta} + \frac{U_{\varphi\varphi}}{\sin^2 \theta_0} \right)_{\theta_0, \varphi_0} \quad (3.49)$$

où ΔH_0 est la largeur à mi-hauteur qui correspond aux pertes intrinsèques du matériau. Dans le cas d'un nanoagrégat de MnP, nous allons considérer que ΔH_0 est égal à ΔH_{intra} , qui représente les pertes magnétiques à l'intérieur d'un nanoagrégat, i.e., les pertes intrinsèques du MnP et les pertes dues aux défauts (structuraux ou géométriques) du nanoagrégat. Comme il est montré à l'annexe E, l'éq. (3.49) se réécrit de la manière suivante,

$$\begin{aligned}\Delta H_0 &= 2\alpha H_{\text{eff}} \left(\frac{1}{\mu_0 M_s H_0} \frac{\partial^2 U_{\text{Zee}}}{\partial \theta^2} \right)_{\theta_0, \varphi_0}^{-1} \\ &= 2\alpha H_{\text{eff}} (\sin \theta_0 \sin \theta_H \cos(\varphi_0 - \varphi_H) + \cos \theta_0 \cos \theta_H)^{-1}\end{aligned}\quad (3.50)$$

où $H_{\text{eff}} = \frac{\omega_{\text{res}}}{\mu_0 \gamma}$.

3.5 Ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré un nanoagrégat ferromagnétique isolé. Or, le matériau qui nous intéresse est constitué d'un ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques dans un milieu paramagnétique. Nous allons considérer que la contribution magnétique du milieu paramagnétique est négligeable par rapport à celle des nanoagrégats. En pratique, il est extrêmement difficile d'obtenir un matériau avec des nanoagrégats identiques. Il y a donc une distribution de valeurs pour chaque grandeur physique (taille, orientation, volume) qui caractérise les nanoagrégats. Les propriétés magnétiques des matériaux granulaires SC:FM sont donc dépendantes de la distribution des caractéristiques physiques des nanoagrégats. Également, le fait d'avoir un ensemble de nanoagrégats implique que ceux-ci interagissent entre eux. Notamment, l'interaction dipolaire entre les nanoagrégats doit être considérée.

Dans cette section, les expressions décrivant les propriétés magnétiques d'un ensemble de nanoagrégats ayant une distribution sur plusieurs paramètres ($\varphi_c, \theta_c, \psi_c, V, H_1, H_2$) sont tout d'abord définies. Ensuite, le terme d'énergie associé à l'interaction dipolaire y est développé.

3.5.1 Distribution sur l'orientation cristallographique, l'intensité des champs d'anisotropie magnétique et le volume

Nous voulons considérer un ensemble de nanoagrégats dont les propriétés X (M, H_c , etc.) dépendent de plusieurs paramètres ayant une certaine distribution. L'ensemble Ω des paramètres à considérer est constitué du volume V des nanoagrégats, de leur orientation cristallographique ($\varphi_c, \theta_c, \psi_c$) et de l'intensité de leurs champs d'anisotropie (H_1, H_2). La fonction de distribution $f(\Omega)$ (par exemple, une gaussienne) représente la probabilité qu'un nanoagrégat possède une valeur spécifique de X . La valeur moyenne de X s'écrit donc

$$\langle X \rangle = \int_{\Omega} X(\Omega) f(\Omega) d\Omega \quad (3.51)$$

où

$$\int_{\Omega} f(\Omega) d\Omega = 1. \quad (3.52)$$

3.5.2 Définition de l'aimantation à saturation effective

Nous avons défini plus tôt qu'un monodomaine ferromagnétique possède une aimantation constante égale à l'aimantation spontanée M_s , ce qui devrait être le cas des nanoagrégats de MnP. En présence d'un ensemble de monodomains ferromagnétiques, l'aimantation M de cet ensemble est donc la moyenne de la projection du vecteur d'aimantation M_s des nanoagrégats sur la direction du champ magnétique appliqué H_0 multipliée par le rapport du volume V_n occupé par les nanoagrégats sur le volume total V_e de l'épicouche, où V_e inclut le volume de la matrice paramagnétique et des nanoagrégats. Lorsque $H_0 = H_{\text{sat}}$, l'aimantation M est alors égale à $M_s(V_n/V_e) = M_{\text{eff}}$, où M_{eff} est appelée l'aimantation à saturation effective.

3.5.3 Dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique

Prenons le cas d'un ensemble de nanoagrégats sphériques ferromagnétiques de MnP dont les angles $(\varphi_c, \theta_c, \psi_c)$ définissant l'orientation cristallographique des nanoagrégats et le volume V possèdent une certaine distribution. Ceci représente une bonne approximation du système GaP:MnP à l'étude dans cette thèse. En effet, d'après les mesures XRD, nous savons qu'il y a une certaine dispersion angulaire sur l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP. D'après la fig. 2.8, l'axe- b du MnP est orienté selon certaines directions cristallographiques spécifiques du GaP (directions $\langle 111 \rangle$ du GaP). De plus, notons la présence d'une dispersion sur l'orientation de l'axe- b pour chaque direction $\langle 111 \rangle$ du GaP. Également, les images TEM montrent qu'il y a une distribution de volume des nanoagrégats (fig. 2.5).

Distribution sur l'orientation cristallographique : matériau cristallographiquement texturé

Dans le cas où nous sommes intéressés par l'aimantation M d'un ensemble de nanoagrégats de MnP ayant chacun le même volume V , pour une température T donnée, alors l'aimantation en fonction du champ magnétique H_0 s'écrit

$$M(H_0) = M_{\text{eff}} \int_{\psi_c} \int_{\theta_c} \int_{\varphi_c} m(H_0, \varphi_c, \theta_c, \psi_c) f(\varphi_c, \theta_c, \psi_c) d\varphi_c d\theta_c d\psi_c \quad (3.53)$$

où $m(H_0, \varphi_c, \theta_c, \psi_c)$ est l'aimantation normalisée d'un nanoagrégat calculée à partir de l'énergie magnétique (voir la sect. 3.3).

Dans le cas où la maille cristalline des nanoagrégats est orientée selon n orientations cristallographiques différentes (pas de dispersion autour de chaque orientation), alors

$$f(\varphi_c, \theta_c, \psi_c) = \sum_{i=1}^n a_i \delta(\varphi_c - \varphi_{ci}) \delta(\theta_c - \theta_{ci}) \delta(\psi_c - \psi_{ci}), \quad (3.54)$$

où a_i est la fraction de nanoagrégats dont la maille cristalline est orientée selon l'orientation Oi . La constante de normalisation est donnée à l'annexe F. L'aimantation peut s'exprimer de la façon suivante,

$$M(H_0) = M_{\text{eff}} \sum_{i=1}^n a_i m(H_0, \varphi_{ci}, \theta_{ci}, \psi_{ci}), \quad (3.55)$$

ce qui sera utile pour modéliser l'aimantation du GaP:MnP obtenue par magnétométrie.

À partir de l'éq. (3.32) et de l'éq. (3.55), nous pouvons alors exprimer la dépendance de l'aimantation d'un ensemble de nanoagrégats près de la saturation de la façon suivante,

$$M(H_0) = M_{\text{eff}} \sum_{i=1}^{18} a_i \left(1 - \frac{b_i}{H_0^2} \right) = M_{\text{eff}} \left(1 - \frac{1}{H_0^2} \sum_{i=1}^{18} a_i b_i \right), \quad (3.56)$$

où $b_i = C_i^2 / (2\mu_0^2 M_s^2)$, $C_i^2 = |\nabla U_{\text{an}}(\varphi_{ci}, \theta_{ci}, \psi_{ci})|_{\theta_0, \varphi_0}^2$, $\theta_0 = \theta_H$ et $\varphi_0 = \varphi_H$. L'éq. (3.56) sera utile pour vérifier que le processus d'aimantation des nanoagrégats correspond bien à une rotation cohérente des spins à l'intérieur du nanoagrégat.

Distribution de taille : ensemble de nanoagrégats ferromagnétiques et superparamagnétiques

Nous avons considéré jusqu'à maintenant que tous les nanoagrégats possèdent le même volume. Or, d'après les analyses TEM, nous savons qu'il y a une distribution de taille (volume) de type *log-normale* des nanoagrégats dans le GaP:MnP. De plus, lorsque la température T est près de T_C , il est attendu qu'une fraction significative de nanoagrégats soient superpara-

magnétiques. Si l'ensemble de nanoagrégats est composé de monodomains ferromagnétiques et de monodomains superparamagnétiques et que nous supposons que la distribution de taille est la même pour toutes les orientations cristallographiques du MnP, alors l'aimantation totale M du GaP:MnP, pour une température T et un champ magnétique H_0 donnés, est la somme de l'aimantation des agrégats ferromagnétiques M_{fm} et de l'aimantation des agrégats superparamagnétiques M_{spm} , c'est-à-dire,

$$M = M_{\text{fm}} + M_{\text{spm}} = M_{\text{eff}} [(V_{\text{fm}}/V_n) \langle m_{\text{fm}} \rangle + (V_{\text{spm}}/V_n) \langle m_{\text{spm}} \rangle], \quad (3.57)$$

où V_{fm} et V_{spm} sont les volumes occupés par les nanoagrégats ferromagnétiques et superparamagnétiques respectivement et $\langle m_{\text{fm}} \rangle$ et $\langle m_{\text{spm}} \rangle$ sont les aimantations normalisées moyennes des nanoagrégats ferromagnétiques et superparamagnétiques respectivement.

Le calcul de l'aimantation M à partir de l'éq. (3.57) n'est pas facile à réaliser lorsque la température des nanoagrégats est près de la température de Curie car tous les paramètres, sauf V_n , varient fortement avec la température T et le champ magnétique H_0 . Par contre, nous pouvons simplifier l'éq. (3.57) en travaillant avec l'aimantation à champ nul (ou aimantation rémanente M_r). Si $H_0 = 0$, alors $\langle m_{\text{spm}} \rangle$ est égale à zéro et l'éq. (3.57) devient

$$M (H_0 = 0) = M_{\text{eff}} (V_{\text{fm}}/V_n) \langle m_{\text{fm}} \rangle = M_s (V_{\text{fm}}/V_e) \langle m_{\text{fm}} \rangle. \quad (3.58)$$

Notons que, comme nous allons le voir au chap. 6, la valeur de $\langle m_{\text{fm}} \rangle$ pour $H_0 = 0$ n'est pas nulle si nous saturons préalablement les agrégats. De plus, nous allons définir l'aimantation spontanée apparente M'_s des nanoagrégats comme étant égale à $M_s (V_{\text{fm}}/V_n)$. Au chap. 6, nous utiliserons l'éq. (3.58) pour obtenir l'aimantation spontanée apparente M'_s à partir de l'aimantation rémanente M_r .

Notons que le volume occupé par les agrégats ferromagnétiques V_{fm} peut se calculer à partir de l'expression suivante,

$$V_{\text{fm}} (T) = V_n \int f(V) u [V - V_c(T)] dV, \quad (3.59)$$

où $f(V)$ est la fonction de distribution de volume des agrégats, $u [V - V_c(T)]$ est une fonction échelon et $V_c(T)$ est le volume de la transition superparamagnétique-ferromagnétique calculé à partir de l'éq. (3.15). Les éq. (3.58) et (3.59) seront utiles pour modéliser la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des échantillons de GaP:MnP.

3.5.4 Largeur à mi-hauteur des pics de résonance ferromagnétique

Plus tôt, nous avons vu que, la présence de pertes magnétiques, représentées à l'aide d'un paramètre d'amortissement α , provoque un élargissement à mi-hauteur ΔH_0 du pic de résonance ferromagnétique. ΔH_0 est alors considérée comme étant la largeur à mi-hauteur *intrinsèque* du matériau. Dans le cas d'un nanoagrégat de MnP, il y aura également des pertes magnétiques liées aux imperfections du monocristal ou autres défauts, qui contribuent à un élargissement supplémentaire ΔH_{inhomo} . Nous allons donc définir la largeur à mi-hauteur d'un nanoagrégat ΔH_{intra} comme étant la somme de ΔH_0 et ΔH_{inhomo} .

Lorsque nous sommes en présence d'un ensemble de nanoagrégats, il y a une distribution sur la direction et l'intensité des champs d'anisotropie magnétique qui produit un élargissement supplémentaire ΔH_{inter} de la largeur à mi-hauteur. La largeur à mi-hauteur ΔH totale d'un pic FMR est alors décrite par

$$\Delta H = \Delta H_{\text{intra}} + \Delta H_{\text{inter}}, \quad (3.60)$$

où ΔH_{intra} est la contribution d'un nanoagrégat de MnP et ΔH_{inter} est la contribution due aux inhomogénéités du matériau granulaire (distribution d'orientation et d'intensité des champs d'anisotropie).

Une dispersion sur la direction et sur l'intensité des champs d'anisotropie magnétique est donc représentée par ΔH_{inter} . Celle-ci est la somme de deux contributions. La première contribution est due à la dispersion angulaire $\Delta\phi_c$, $\Delta\theta_c$ et $\Delta\psi_c$ de l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP par rapport au GaP. La deuxième contribution est due aux variations ΔH_i de l'intensité des champs d'anisotropie H_i , qui peuvent être causées par des variations des champs de désaimantation (par exemple, causées par une distribution sur la forme) des nanoagrégats de MnP. La contribution ΔH_{inter} peut alors être approximée de la façon suivante :

$$\Delta H_{\text{inter}} = \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \phi_c} \Delta\phi_c + \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \theta_c} \Delta\theta_c + \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \psi_c} \Delta\psi_c + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial H_i} \Delta H_i. \quad (3.61)$$

où H_{res} est déterminé à l'aide de l'éq. (3.42). Chaque terme de l'éq. (3.61) possède une dépendance angulaire différente, ce qui permettra lors de l'analyse des résultats, d'obtenir de l'information sur l'origine de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance associé au GaP:MnP.

3.5.5 Interaction entre les agrégats

Dans un milieu constitué de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une matrice paramagnétique, il y a nécessairement des interactions entre les nanoagrégats qui influencent leurs propriétés magnétiques. Parmi les interactions possibles, il y a l'interaction dipolaire et l'interaction d'échange.

L'interaction dipolaire provient du fait qu'un agrégat ferromagnétique produit un champ magnétique qui sera perçu par un agrégat adjacent. En présence d'un ensemble d'agrégats, un agrégat perçoit donc la somme des champs magnétiques produits par tous les autres agrégats environnants. Ce champ magnétique s'appelle le champ d'interaction dipolaire. Quant à la possibilité d'une interaction d'échange entre les nanoagrégats de MnP dans le GaP:MnP, celle-ci doit nécessairement être engendrée à partir des porteurs libres (électrons ou trous). [40] Or, les mesures électriques présentées au chap. 2 ont montré que la quantité de trous dans le GaP:MnP est beaucoup trop faible pour avoir une telle interaction. Nous allons donc seulement considérer l'interaction dipolaire.

En supposant un champ magnétique dans la direction z suffisamment fort pour saturer les nanoagrégats alors, selon la réf. [41], la somme des interactions dipolaires produite par les nanoagrégats environnants et qui est perçue par un nanoagrégat i correspond à un facteur de désaimantation effectif $N_{\text{dip},z}$, qui s'écrit

$$N_{\text{dip},z} = \sum_{r_j} \frac{V(r_j^2 - 3z_j^2)}{4\pi r_j^5}, \quad (3.62)$$

où V est le volume moyen d'un nanoagrégat, r_j est la norme du vecteur \vec{r}_j , qui définit la position du nanoagrégat j produisant le champ magnétique sur le nanoagrégat i et z_j est la projection de \vec{r}_j sur l'axe z . Le facteur de désaimantation effectif $N_{\text{dip},z}$ s'additionne au facteur de désaimantation de forme donné par l'éq. (3.7). Pour plus de détails, voir les réf. [41, 42].

Pour un ensemble de nanoagrégats sphériques, l'expression de $N_{\text{dip},z}$ s'écrit (voir l'annexe G),

$$N_{\text{dip},z} = \frac{2aP}{3D} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} m \frac{m^2 - 2n^2}{(m^2 + n^2)^{5/2}} - \frac{4a^3}{3D^3} \sum_{n=1}^{(N-1)/2} \frac{1}{n^3}, \quad (3.63)$$

où a est le rayon moyen des nanoagrégats, P est la fraction surfacique de nanoagrégats pour une tranche infinitésimale perpendiculaire à z , D est la distance moyenne centre à centre entre les agrégats et N est égale à L/D où L est l'épaisseur de l'épicouche.

Il a été démontré dans la réf. [41] que $N_{\text{dip},x} + N_{\text{dip},y} + N_{\text{dip},z} = 0$, où $N_{\text{dip},x}$ et $N_{\text{dip},y}$ sont les facteurs de désaimantation effectifs lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction x et y respectivement. Dans notre cas, à cause de la symétrie des échantillons, nous avons $N_{\text{dip},x} = N_{\text{dip},y}$, ce qui nous permet d'avoir la relation suivante, soit $N_{\text{dip},x} = -N_{\text{dip},z}/2$.

Pour un système de coordonnées dont l'axe z est perpendiculaire au plan de l'échantillon et les axes x et y sont dans le plan de l'échantillon, alors la matrice de l'éq. (3.7) devient,

$$\begin{pmatrix} N_{xx} - N_{\text{dip},z}/2 & N_{xy} & N_{xz} \\ N_{yx} & N_{yy} - N_{\text{dip},z}/2 & N_{yz} \\ N_{zx} & N_{zy} & N_{zz} + N_{\text{dip},z} \end{pmatrix}. \quad (3.64)$$

Chapitre 4

Techniques expérimentales

La spectroscopie de résonance ferromagnétique (ferromagnetic resonance, FMR) et la magnétométrie sont deux techniques expérimentales complémentaires qui permettent d'obtenir de l'information sur le comportement dynamique et statique de l'aimantation des matériaux magnétiques. Ce sont principalement ces deux techniques qui ont été utilisées pour mesurer les propriétés magnétiques des échantillons à l'étude dans cette thèse. Dans ce chapitre, chaque technique expérimentale fera l'objet d'une section dans laquelle nous trouvons une description du montage expérimental, de la procédure de mesure expérimentale utilisée, de la procédure de traitement des données et d'une discussion sur le niveau de sensibilité et les sources d'erreur de la technique.

4.1 Spectroscopie de résonance ferromagnétique

Les premières expériences de résonance ferromagnétique ont été effectuées par Griffiths [43] sur des matériaux ferrimagnétiques (ferrites). Depuis, la spectroscopie FMR est devenue une technique de caractérisation des matériaux magnétiques permettant d'obtenir de l'information sur l'aimantation, l'anisotropie magnétique, les mécanismes des pertes magnétiques, etc.

Lors d'une mesure de résonance ferromagnétique, nous mesurons la susceptibilité dynamique transverse χ_{\perp} de l'échantillon à l'étude. Pour ce faire, un champ magnétique statique H_0 et un champ magnétique à haute fréquence H_{ac} (GHz), perpendiculaire à H_0 , sont appliqués sur l'échantillon (fig. 4.1). Typiquement, l'échantillon est placé dans une cavité métallique, où la fréquence du champ H_{ac} est fixe tandis que l'intensité du champ H_0 est variée. Dans cette configuration, le champ H_{ac} favorise la précession de l'aimantation M autour du champ H_{eff} (qui est souvent parallèle à H_0) lorsque la condition de résonance est atteinte [voir l'éq. (3.39)].

4.1.1 Description du montage expérimental

Dans cette sous-section, une description complète de toutes les composantes du spectromètre de résonance ferromagnétique est présentée ainsi que la fonction associée à chaque

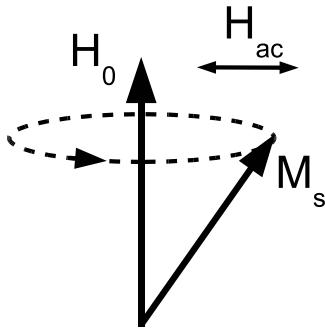


FIGURE 4.1 Précession d'un macrospin autour du champ magnétique H_0 causée par la présence d'un champ magnétique alternatif.

composante. Le spectromètre de résonance ferromagnétique a été mis en place et implémenté principalement par l'auteur avec la participation d'Alexandre Ouimet (étudiant à la maîtrise, 2004-2007), Jiri Cerny (associé de recherche) et Jean-Claude Junot (technicien, maintenant retraité). Le schéma de la fig. 4.2 représente le montage tel qu'il est présentement. Ci-dessous, une description de chaque composante du spectromètre FMR apparaissant dans la fig. 4.2 est présentée.

Analyseur de réseau vectoriel

L'analyseur de réseau vectoriel (Vector network analyzer, VNA) qui a été utilisé est le modèle 2-Port PNA-L 5230A 10 MHz - 40 GHz de la compagnie Agilent. Sa fonction dans le montage FMR est de générer et détecter le signal électromagnétique.

Gaußmètre

Le gaußmètre utilisé est le modèle 9000 series de la compagnie F.W. Bell. Sa fonction est de mesurer le champ magnétique statique H_0 produit par l'électroaimant. Le champ magnétique est mesuré à l'aide d'une sonde à effet Hall.

Électroaimant

L'électroaimant est constitué de quatre parties : le châssis, les bobines, la source d'alimentation et la boîte de contrôle. L'électroaimant permet d'obtenir un champ magnétique entre 0 et 2 T (20 kOe). La boîte de contrôle permet d'ajuster le champ magnétique à l'aide de boutons ou à l'aide d'une tension entre 0 et 10 V.

Cavités résonantes

Les cavités résonantes électromagnétiques utilisées sont cylindriques et ont été conçues

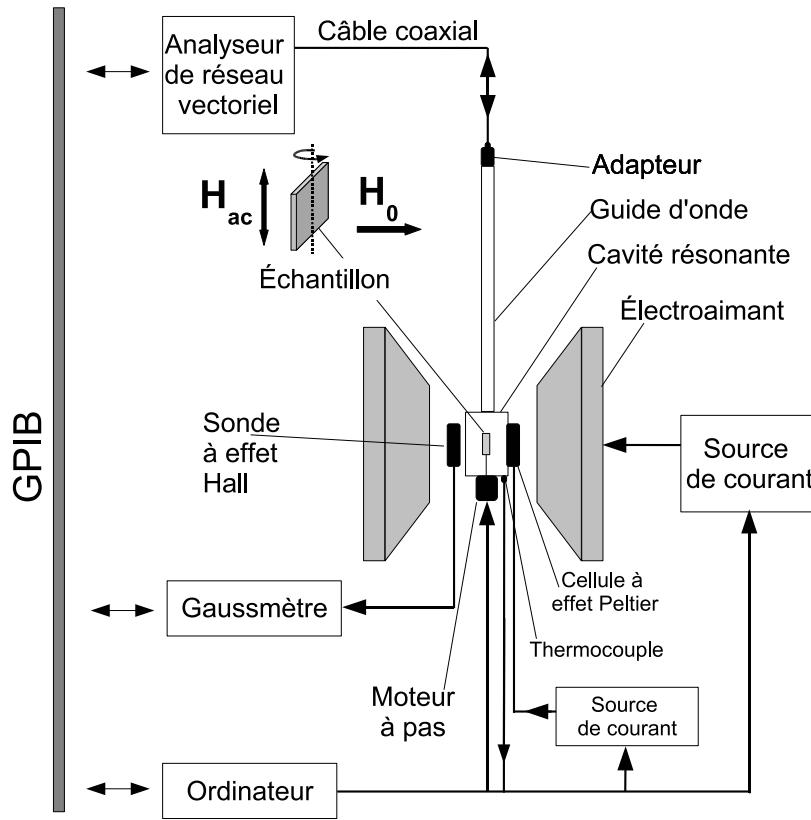


FIGURE 4.2 Représentation schématique du spectromètre FMR.

pour favoriser l'excitation du mode TE011. Cinq cavités résonantes (9, 17, 24, 31 et 38 GHz) ont été conçues par A. Ouimet et fabriquées par J.-C. Junot à l'École Polytechnique de Montréal. Le matériel utilisé pour fabriquer les cavités est du laiton dont la composition exacte est inconnue. Les cavités ont été recouvertes d'un revêtement d'argent d'une épaisseur de 5 micromètres puis d'un revêtement d'or de 0.5 micromètre par électroplacage. L'électroplacage a été effectué par l'entreprise T.Q.F. Technologies. L'argent et l'or sont utilisés à cause de leur grande conductivité (63×10^6 et 42.5×10^6 S/m respectivement), ce qui permet de minimiser les pertes de conduction dans la cavité. De plus, comme l'or ne s'oxyde pas, le revêtement permet de conserver le facteur de qualité de la cavité ($\approx 10\ 000 - 20\ 000$) sur une longue période de temps sans entretien nécessaire.

Comme nous pouvons le voir à la fig. 4.3, le champ magnétique H_{ac} est maximal au centre de la cavité résonante. L'intensité de H_{ac} est de l'ordre de quelques centièmes de Oe. L'échantillon est donc placé à cet endroit.

Le transfert (couplage) de la puissance électromagnétique entre la cavité et le guide d'onde

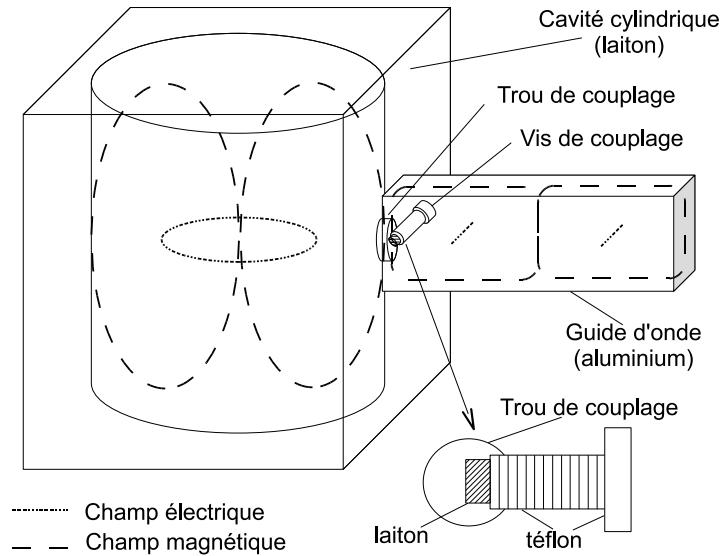


FIGURE 4.3 Excitation du mode TE011 d'une cavité résonante cylindrique couplée à un guide d'onde par un trou de couplage.

(ligne de transmission) s'effectue à l'aide d'un trou circulaire dont le diamètre a été ajusté afin que le transfert de puissance entre la ligne de transmission et la cavité soit maximal (couplage critique). Un couplage par trou a été utilisé car il a été démontré expérimentalement que le couplage à l'aide d'un trou dans un mur de la cavité est beaucoup moins dépendant de la température que le couplage à l'aide d'une antenne faite à partir d'un câble coaxial. [44] Notons que le mode TE011 est dégénéré avec le mode TM111. Toutefois, à l'endroit du trou de couplage, l'orientation des lignes de champs magnétiques du guide d'onde par rapport à la cavité permet seulement l'excitation du mode TE011. Une vis de couplage, qui est constituée d'une vis de téflon au bout de laquelle une rondelle de laiton est placée, est utilisée pour ajuster le couplage entre la cavité et la ligne de transmission en obstruant partiellement le trou de couplage.

Porte-échantillon

L'échantillon est collé sur une tige de quartz à l'aide d'un papier collant double-face. Deux types de tige sont utilisés : des tiges cylindriques de 1 mm de diamètre et des tiges demi-lune de 2 mm de diamètre. Les tiges sont fabriquées en quartz afin de minimiser les pertes micro-ondes causées par la tige.

Système d'automatisation des mesures angulaires

Les mesures angulaires sont effectuées à l'aide d'un moteur pas-à-pas. Celui-ci est placé

à l'extérieur du gap de l'électroaimant, suffisamment loin pour que le gradient de champ magnétique soit faible et n'affecte pas son bon fonctionnement. Un système de poulies et courroies est utilisé pour relier le moteur au porte-échantillon.

Système de contrôle de la température

Une cellule à effet Peltier alimentée par une source de courant continu est utilisée pour varier la température de la cavité (282 - 315 K). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple collé sur la paroi extérieure de la cavité.

Contrôle informatique

Un ordinateur contrôle le système de mesure à l'aide d'un logiciel programmé en LabVIEW par l'auteur. Le logiciel communique avec l'analyseur de réseau et le gaussmètre à l'aide de la norme IEEE-488 (GPIB). Il contrôle également l'intensité du champ magnétique continu et le moteur pas-à-pas à l'aide d'une carte d'acquisition multifonctions. Ainsi, la séquence de mesure est automatisée et permet à l'utilisateur de sauver beaucoup de temps.

4.1.2 Procédure de mesure expérimentale

À la fig. 4.4, la puissance électromagnétique absorbée (dB) par le système résonant constitué d'une cavité résonante trouée (sans porte-échantillon et sans échantillon) reliée à une ligne de transmission (segment de guide d'onde + adaptateur sur la fig. 4.2) est présentée en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique f , où f_0 est la fréquence de résonance de la cavité. La puissance absorbée en dB est égale à $20 \log |R|$, où $R(f)$ est le coefficient de réflexion de l'onde électromagnétique générée par l'analyseur de réseau vectoriel. $R(f)$ (mesuré par l'analyseur de réseau vectoriel) correspond au ratio du voltage de l'onde réfléchie sur le voltage de l'onde incidente.

La largeur à mi-hauteur Δf du pic de résonance est mesurée à $20 \log |R| = -3$ dB. Le rapport $f_0/\Delta f$ est égal au facteur de qualité Q du système résonant (cavité + ligne de transmission). Le facteur de qualité Q est défini comme étant l'énergie contenue dans le volume total du système résonant divisé par la puissance dissipée par le système. Le facteur Q sera plus loin utilisé pour déterminer la susceptibilité χ de l'échantillon mesuré.

Dans l'encadré de la fig. 4.4, le changement de $R(f)$ autour de f_0 est présenté et celui-ci varie au 2^e ordre. Le coefficient $R(f_0)$ est appelé le coefficient de réflexion minimum R_{\min} .

Pour mesurer la susceptibilité dynamique complexe d'un échantillon magnétique, le spectromètre mesure le changement de la fréquence de résonance f_0 et de R_{\min} en fonction du champ magnétique H_0 , lequel varie de 20 à 0 kOe (20 kOe étant le champ magnétique maximal pouvant être produit par l'électroaimant). Les valeurs de f_0 et R_{\min} sont déterminées

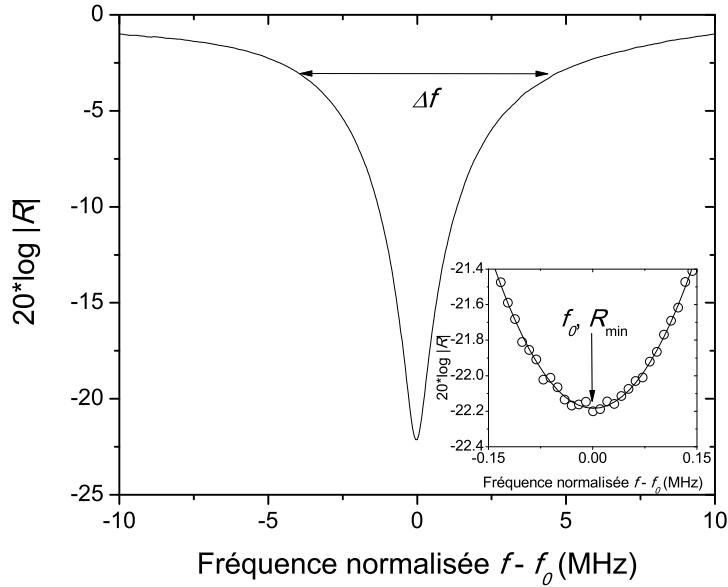


FIGURE 4.4 Puissance absorbée (dB) par une cavité résonante (sans porte-échantillon et sans échantillon) connectée à une ligne de transmission en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique d'excitation où $f_0 = 37.87$ GHz. Encadré : zoom sur une plage de fréquence de 0.3 MHz où la variation de $20 \log |R|$ en fonction de la fréquence autour de f_0 est du 2^e ordre.

en mesurant la dépendance de R en fonction de f autour de f_0 , puis en modélisant cette dépendance à l'aide d'un polynôme du 2^e ordre pour chaque valeur de H_0 . Un exemple de résultats obtenus est présenté à la fig. 4.5. Notons qu'en présence du porte-échantillon et de l'échantillon, le couplage de l'onde électromagnétique entre la ligne de transmission et la cavité est modifié, ce qui explique pourquoi les valeurs de f_0 et R_{\min} de la fig. 4.5 sont différentes de celles de la fig. 4.4.

4.1.3 Traitement des données

Il peut facilement être démontré, à l'aide des équations de Maxwell, que lorsque la perméabilité à l'intérieur de la cavité varie, alors la fréquence de résonance et le facteur de qualité de la cavité varient. Dans le cas où un changement de perméabilité est provoqué par la présence d'un échantillon magnétique placé à l'intérieur de la cavité, alors nous pouvons relier le changement de la fréquence de résonance de la cavité et du facteur de qualité à la perméabilité (ou susceptibilité) de l'échantillon à l'aide de la théorie des perturbations. [45] Ceci est valide si les conditions suivantes sont respectées. Premièrement, l'échantillon doit

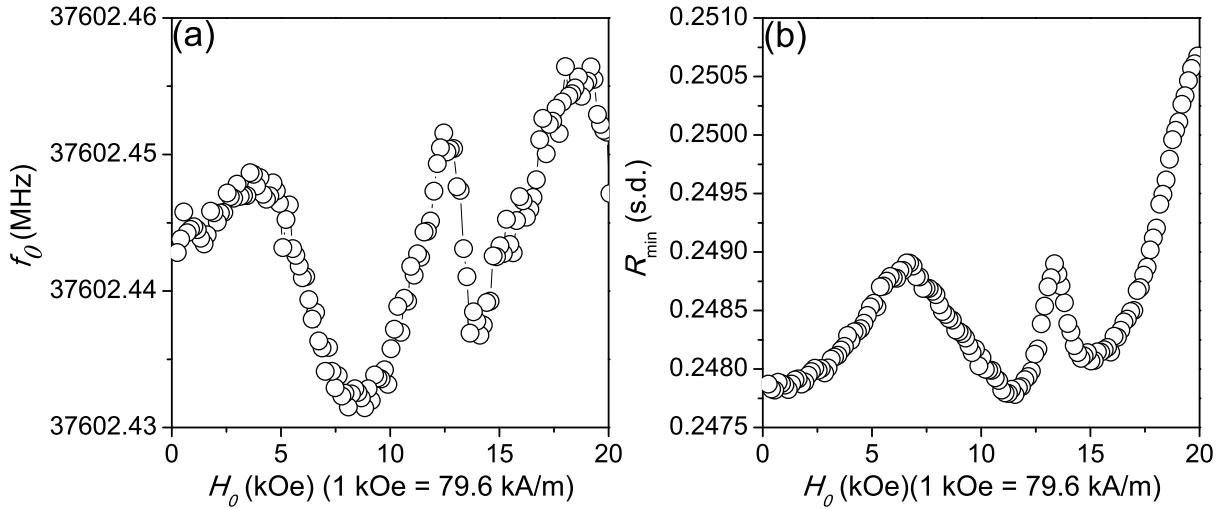


FIGURE 4.5 Spectre FMR d'un échantillon de GaP:MnP obtenu à $T = 292$ K avec le champ magnétique appliqué perpendiculaire à la surface de l'échantillon. (a) Variation de la fréquence de résonance f_0 et (b) variation du coefficient de réflexion minimum R_{\min} en fonction du champ magnétique.

être suffisamment petit pour que le champ magnétique alternatif soit uniforme sur la totalité du volume de l'échantillon. Deuxièmement, la perturbation de l'échantillon doit être suffisamment faible pour que le mode de résonance de la cavité soit peu modifié, c'est-à-dire que la configuration des champs électriques et magnétiques alternatifs dans la cavité est approximativement la même avec ou sans échantillon.

Dans ces conditions, la partie réelle de la susceptibilité χ' est obtenue à l'aide de l'expression suivante [45],

$$\frac{\Delta f_0(H_0)}{f_\infty} = -\frac{\eta\chi'(H_0)}{2}, \quad (4.1)$$

où $\Delta f_0(H_0) = f_0(H_0) - f_\infty$ est le changement de la fréquence de résonance de la cavité, f_∞ est la fréquence de résonance de la cavité pour $H_0 \rightarrow \infty$ et η est le facteur de remplissage (ou géométrique) qui sera défini plus loin [voir les éq. (4.7) et (4.8)].

Quant à la partie imaginaire de la susceptibilité χ'' , elle est obtenue à l'aide de l'expression suivante [45],

$$\Delta \left(\frac{1}{Q(H_0)} \right) = \eta \chi''(H_0), \quad (4.2)$$

où $\Delta \left(\frac{1}{Q(H_0)} \right) = \frac{1}{Q(H_0)} - \frac{1}{Q_\infty}$ est le changement de l'inverse du facteur de qualité de la cavité et Q_∞ est le facteur de qualité pour $H_0 \rightarrow \infty$.

Puisque le facteur de qualité $Q(H_0)$ du système résonant est inversement proportionnel aux pertes, il se décompose de la façon suivante,

$$\frac{1}{Q(H_0)} = \frac{1}{Q_E} + \frac{1}{Q_V} + \frac{1}{Q_S(H_0)}, \quad (4.3)$$

où Q_E est le facteur de qualité relié au trou de couplage et à la ligne de transmission, Q_V est le facteur de qualité de la cavité sans trou de couplage et $Q_S(H_0)$ est le facteur de qualité de l'échantillon. Lorsque $H_0 \rightarrow \infty$, $Q_S \rightarrow 0$, nous avons alors,

$$\frac{1}{Q_\infty} = \frac{1}{Q_E} + \frac{1}{Q_V}. \quad (4.4)$$

À l'aide de l'éq. (4.4), l'éq. (4.2) devient donc

$$\frac{1}{Q_S(H_0)} = \eta \chi''(H_0). \quad (4.5)$$

Le spectromètre FMR mesure la variation de f_0 et R_{\min} en fonction du champ magnétique H_0 . La détermination de χ' se fait donc directement à l'aide de l'éq. (4.1). Par contre, l'éq. (4.2) ne permet pas d'obtenir χ'' à partir de ΔR_{\min} .

Dans le cas où $Q_S(H_0) \gg Q_V$, alors nous avons

$$\Delta R_{\min}(H_0) = \left| \frac{2\beta_\infty Q_V}{(1 + \beta_\infty)^2} \eta \chi''(H_0) \right|, \quad (4.6)$$

où β_∞ est égal à Q_V/Q_E (voir l'annexe H). Nous avons donc $\Delta R_{\min}(H_0) \propto \eta \chi''(H_0)$. En pratique, nous ne pouvons pas déterminer de façon rigoureuse f_∞ et β_∞ . Par contre, nous pouvons estimer les valeurs de f_∞ et β_∞ en mesurant f et β à un champ magnétique appliqué H_0 suffisamment loin du champ de résonance H_{res} , c'est-à-dire, où χ' et χ'' sont nuls.

L'éq. (4.6) sera utilisée afin d'obtenir la valeur de $\eta\chi''$ en fonction du champ magnétique appliqué H_0 à partir des spectres FMR. Pour mesurer Q_E et Q_V , la technique appelée *phase vs frequency fit* a été implémentée. [46] Cette technique utilise le coefficient de réflexion complexe pour obtenir Q_E et Q_V . Elle a l'avantage de déterminer Q_E et Q_V avec une erreur relativement faible même en l'absence de la calibration de mesure de l'analyseur de réseau. La calibration de mesure enlève les erreurs causées par d'autres composantes du montage comme les lignes de transmission (câble coaxial ou guide d'onde) et les adaptateurs guide d'onde-câble coaxial. Lors de la mesure d'un spectre FMR, les facteurs de qualité Q_E et Q_V sont mesurés en présence de l'échantillon dans la cavité à un champ H_0 où $Q_s = 0$. Le facteur de remplissage η est défini de la façon suivante [47],

$$\eta = \frac{\int_{\text{échantillon}} H_{ac}^2 dV}{\int_{\text{cavité}} H_{ac}^2 dV}. \quad (4.7)$$

Sachant que la cavité utilisée dans le montage FMR est cylindrique et que le mode excité est TE_{011} , il est possible de montrer [47], en calculant le champ magnétique au centre de la cavité (l'endroit où est placé l'échantillon), que

$$\eta = \frac{12.33}{1 + (0.82a_{\text{cav}}/d_{\text{cav}})^2} \frac{V_s}{V_{\text{cav}}}, \quad (4.8)$$

où a_{cav} et d_{cav} sont le rayon et la longueur de la cavité respectivement, et V_s et V_{cav} sont les volumes de l'échantillon et de la cavité respectivement.

L'éq. (4.8) permet de trouver η de façon théorique, mais en réalité, chaque montage expérimental possède un η légèrement différent. Le facteur de remplissage η peut être déterminé de façon expérimentale. [48] La détermination de η de façon empirique permet ainsi d'obtenir une valeur plus fiable que celle déterminée avec l'éq. (4.7). En effet, l'éq. (4.8) est une expression idéalisée qui ne prend pas en compte le positionnement imparfait de l'échantillon et les autres facteurs impondérables. Toutefois, la méthode utilisée par Truedson [48] nécessite des échantillons ayant une susceptibilité très grande, ce qui n'est pas le cas du GaP:MnP.

4.1.4 Limites de la sensibilité et source d'erreurs du montage expérimental

D'après l'éq. (4.6), nous remarquons que la sensibilité sera maximale lorsque $\beta_\infty \rightarrow 1$ et $Q_V \rightarrow \infty$ simultanément. Étant donné que Q_V peut atteindre tout au plus 50 000 à cause de la conductivité finie des métaux (sauf si des matériaux supraconducteurs sont utilisés pour la cavité résonante où un Q_V de plusieurs millions peut être atteint) [47], alors il faut s'assurer que β_∞ s'approche de l'unité, c'est-à-dire que $Q_E \rightarrow Q_V$, afin d'avoir le maximum de sensibilité. Notons également que le volume de l'échantillon par rapport au volume de la cavité influence de façon importante la sensibilité [à cause de η , voir l'éq. (4.8)]. En effet, plus le volume de l'échantillon par rapport au volume de la cavité est grand, plus η sera grand. Il faut toutefois s'assurer de rester dans les conditions de validité de la théorie des perturbations.

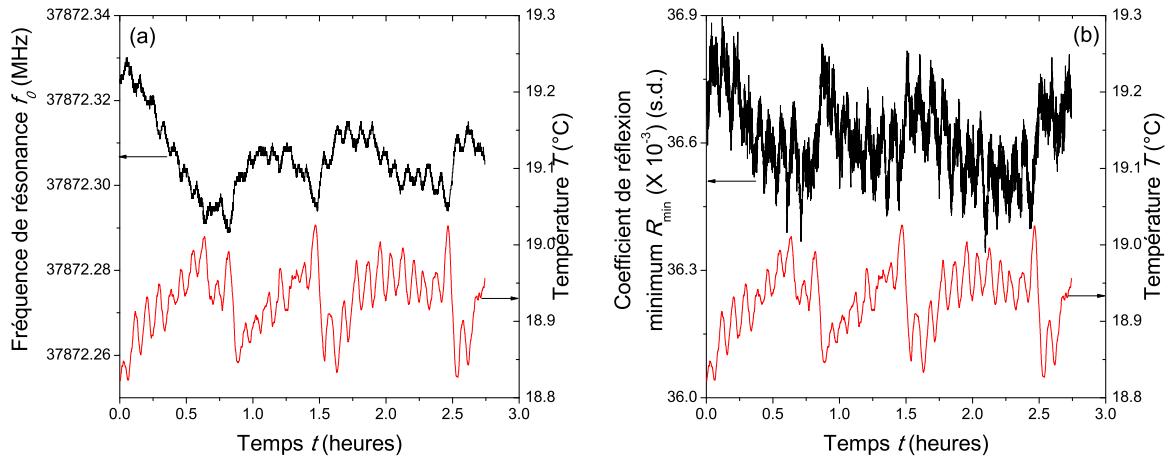


FIGURE 4.6 (a) Fréquence de résonance de la cavité (ligne noire) et température de la pièce (ligne rouge) en fonction du temps et (b) R_{\min} (ligne noire) et température de la pièce (ligne rouge) en fonction du temps pour la cavité ayant une fréquence de résonance de 37.8 GHz.

Le niveau de sensibilité du montage expérimental a été déterminé en mesurant la variation de f_0 et R_{\min} dans le temps. Les mesures de bruit ont été effectuées avec la cavité résonante opérant à 37.87 GHz en présence de la tige de quartz cylindrique (diamètre de 1 mm) qui sert de porte-échantillon mais sans la présence d'un échantillon dans la cavité. La majorité des résultats FMR présentés dans cette thèse ont été obtenus à l'aide de la cavité opérant à 37.87 GHz, d'où le choix de cette cavité pour faire les mesures de bruit. La fig. 4.6 présente la dérive

de f_0 et R_{\min} en fonction du temps. Le temps de mesure d'un point est de 1.44 secondes. Également, la température de l'air dans l'entrefer de l'électroaimant est présentée en fonction du temps (la variation observée est due au système de climatisation du bâtiment). Notons qu'il y a une corrélation entre la variation de f_0 et R_{\min} et la variation de la température. Cette corrélation est mise en évidence à la fig. 4.7, où f_0 et R_{\min} sont tracés en fonction de la température. Une régression linéaire des données permet d'obtenir un taux de variation de $-0.1175 \text{ MHz}/^\circ\text{C}$ et de $-1.15 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour f_0 et R_{\min} respectivement.

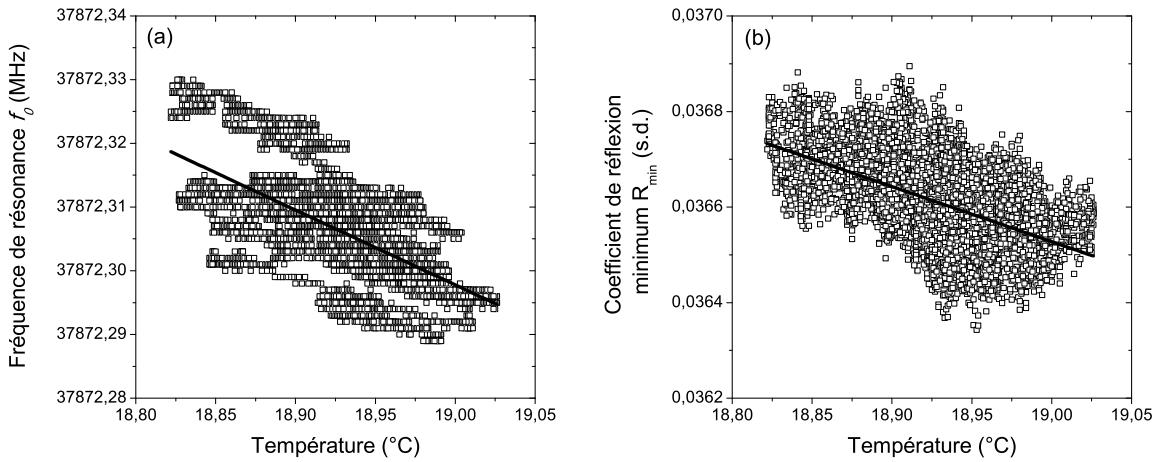


FIGURE 4.7 (a) Fréquence de résonance en fonction de la température (carrés). Une régression linéaire des données (ligne noire) permet d'obtenir une pente de $-0.1175 \text{ MHz}/^\circ\text{C}$. (b) R_{\min} en fonction de la température (carrés). Une régression linéaire des données (ligne noire) permet d'obtenir une pente de $-1.15 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

La densité spectrale de puissance du bruit de f_0 et R_{\min} mesuré (fig. 4.6) a été calculée à l'aide de la fonction *FFT* disponible dans le logiciel *Origin 8*. Le résultat est présenté à la fig. 4.8. La ligne verticale rouge en pointillé indique la fréquence correspondante à un temps de mesure de 450 secondes, ce qui est la durée pour faire la mesure d'un spectre FMR avec le montage utilisé. Le bruit présent à une fréquence inférieure à $1/450 \text{ Hz}$ peut donc être considéré comme un signal de fond qui peut être soustrait du spectre FMR.

Notons que le temps de mesure minimum est limité par le temps de communication entre l'analyseur de réseau vectoriel et l'ordinateur. Il serait donc possible d'augmenter la sensibilité et de réduire le temps d'une mesure en modifiant la procédure de communication entre l'analyseur de réseau vectoriel et l'ordinateur. D'après la fig. 4.8, un temps de mesure de 25 secondes ou moins (0.04 Hz) permettrait d'éliminer une grande partie du bruit.

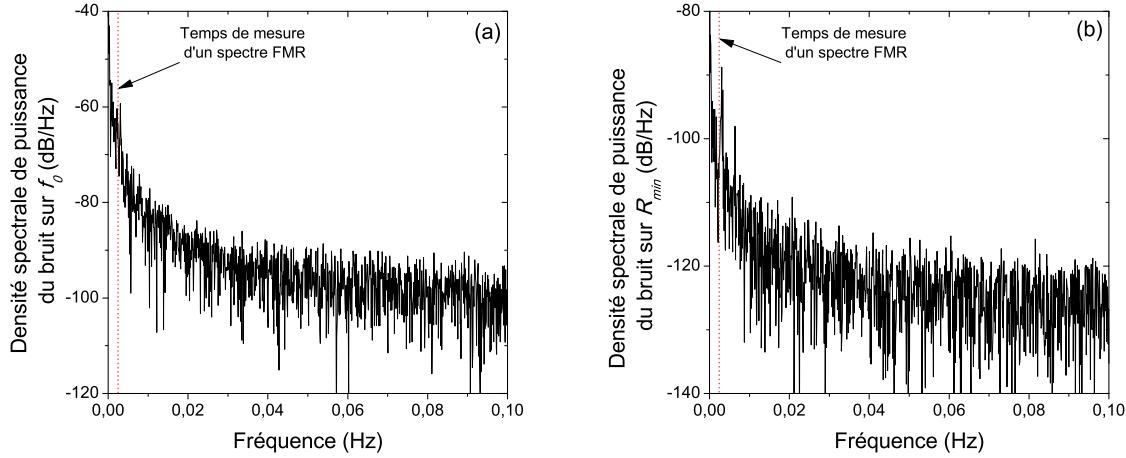


FIGURE 4.8 Densité spectrale de puissance du bruit sur (a) f_0 et (b) R_{min} obtenue à partie des résultats présentés à la fig. 4.6.

L'incertitude sur la mesure de f_0 et R_{min} est déterminée de la façon suivante. Un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est de 1/450 Hz a été appliqué sur la mesure de f_0 et R_{min} en fonction du temps à l'aide de la fonction *FFT filters* disponible dans le logiciel *Origin 8* (voir fig. 4.9). Ceci est justifié par le fait que le bruit ayant une fréquence plus basse que 1/450 Hz peut être éliminé lors du traitement des données. Deux lignes rouges ont été tracées sur chaque graphique, celles-ci correspondent à l'écart-type des données expérimentales et sont donc considérées comme l'incertitude de la mesure sur f_0 et R_{min} . L'incertitude sur f_0 et R_{min} est de ± 1.86 kHz et $\pm 5.20 \times 10^{-5}$ respectivement.

Lors d'une mesure de R_{min} , nous pouvons alors affirmer que nous avons mesuré une valeur $X \pm 5.20 \times 10^{-5}$. Sachant que $Q_V = 11\,810$ et $\beta_\infty = 0.928$, alors, à l'aide de l'éq. (4.6), nous trouvons une incertitude de $\pm 9 \times 10^{-9}$ sur $\eta\chi$. Nous sommes alors en mesure de calculer le plus petit volume détectable par le spectromètre FMR d'un matériau quelconque. Prenons l'exemple du Ni. Celui-ci a une aimantation à saturation de 477 kA/m à la température de la pièce, possède un facteur- g de 2.22 et un facteur d'amortissement α de 0.025. Sachant que $\chi''_{max} = \gamma\mu_0 M_s / 2\alpha\omega_0$, alors la valeur maximale de la susceptibilité imaginaire χ''_{max} du Ni à 37.87 GHz est de 9.85. En utilisant l'éq. (4.8) et sachant que le rayon a de la cavité est de 5.1 mm et que sa longueur d est de 10.2 mm, alors le plus petit volume détectable de Ni est de $75 \mu\text{m}^3$.

À titre d'exemple, pour une couche mince de nickel ayant une surface de 1 mm², le montage pourrait détecter une épaisseur de moins de 0.1 nm, c'est-à-dire, moins d'une mo-

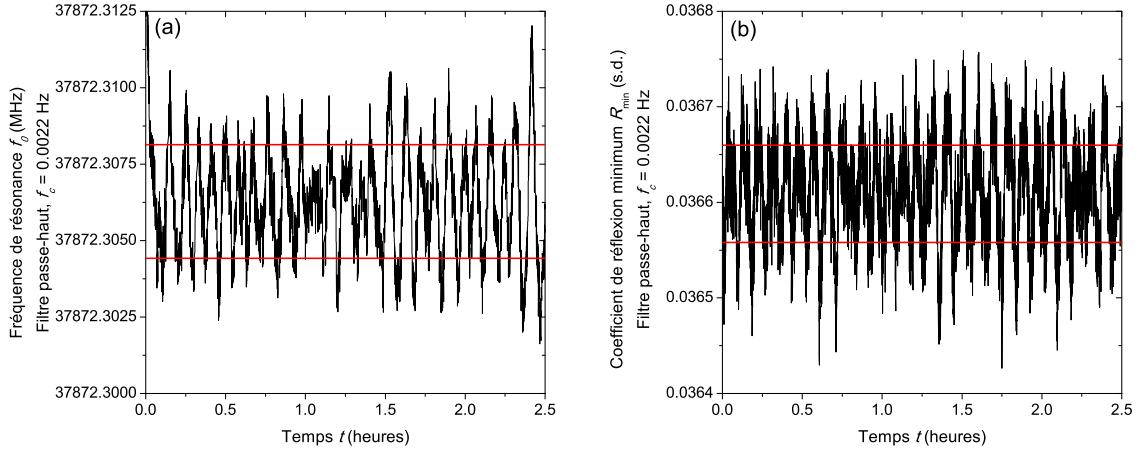


FIGURE 4.9 Réponse des données de la fig. 4.8 en fonction du temps après l’application d’un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est de 1/450 Hz pour (a) f_0 et (b) R_{\min} . Les lignes rouges indiquent l’écart-type.

nocouche. En réalité, à cette épaisseur, la valeur de l’aimantation à saturation est plus petite tandis que la valeur de α est plus élevée, ce qui diminue la valeur de χ''_{\max} . En comparaison, dans la réf. [49], il est mentionné qu’un système FMR typique peut mesurer entre 0.01 - 100 monocouches, dépendamment des paramètres de mesure, pour un échantillon ayant une surface de 1 mm².

En utilisant l’aimantation du MnP à $T = 288$ K ($M_s = 95$ kA/m) et en supposant que $g \approx 2$ et $\alpha \approx 0.025$, alors nous trouvons $\chi''_{\max} \approx 1.8$. Le plus petit volume détectable de MnP à $T = 288$ K est donc de 420 μm^3 . Pour une éprouvette de GaP:MnP ayant une surface de 1 mm² et où les nanoagrégats de MnP occupent approximativement 5 % du volume de l’épicouche, l’épaisseur minimale mesurable est de 9 nm, soit deux ordres de grandeur plus faible que l’épaisseur de nos échantillons, ce qui est facilement mesurable.

4.2 Magnétométrie

Dans cette thèse, des techniques de magnétométrie sont utilisées pour mesurer le champ magnétique produit par un échantillon dans le but de déterminer l’aimantation de cet échantillon. Un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) modèle EV9 de la compagnie ADE Technologies a été utilisé pour mesurer l’aimantation des échantillons en fonction de l’intensité du champ magnétique, de la direction du champ magnétique et de la température.

Un magnétomètre à échantillon vibrant utilise le principe qui dit qu'une variation de flux magnétique dans une bobine va induire une force électromotrice. Une différence de potentiel égale à la variation du flux magnétique peut donc être mesurée aux bornes de la bobine.

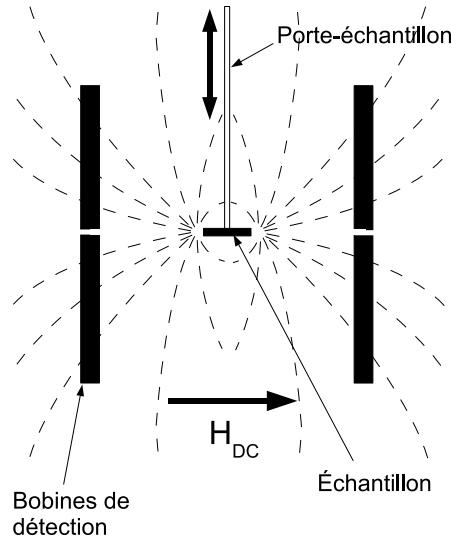


FIGURE 4.10 Un échantillon magnétique en vibration produit un flux variable proportionnel à son moment magnétique qui est détecté par les bobines de détection.

En utilisant le principe de réciprocité et dans le cas où l'échantillon peut être approximé par un dipôle, alors nous pouvons démontrer que la différence de potentiel observée est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Pour plus de détails, la référence [50] explicite le principe et les paramètres du magnétomètre utilisé et contient les références historiques utiles.

4.2.1 Description du montage expérimental

La fig. 4.11 présente le schéma de principe du VSM utilisé et indique les principaux éléments du montage.

Ci-dessous, on présente une description de chaque élément du VSM apparaissant dans la fig. 4.11.

Système de vibration

Le système de vibration est constitué d'une membrane de vibration à laquelle est attaché le porte-échantillon. Des bobines de compensation sont intégrées dans le système afin d'éliminer le bruit causé par les vibrations externes.

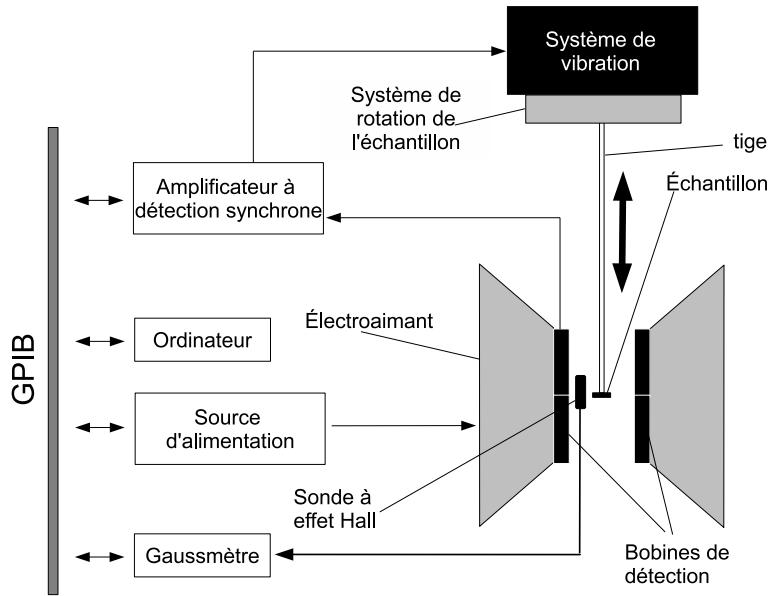


FIGURE 4.11 Représentation schématique du VSM.

Amplificateur à détection synchrone

L'amplificateur à détection synchrone compare le signal envoyé au système de vibration avec la différence de potentiel détectée aux bornes des bobines de détection. Il élimine une large part du signal dont la fréquence est suffisamment éloignée de la fréquence de vibration (bruit) et amplifie le signal correspondant à la fréquence de référence.

Bobines de détection

Quatre bobines de détection servent à mesurer le flux magnétique produit par l'échantillon. La configuration des bobines a été choisie par les concepteurs du VSM pour minimiser le bruit et augmenter la sensibilité du magnétomètre.

Gaußmètre

La fonction du gaußmètre est de mesurer le champ magnétique statique H_0 produit par l'électroaimant. Le champ magnétique est mesuré à l'aide d'une sonde plane à effet Hall.

Électroaimant

L'électroaimant sert à produire le champ magnétique continu. La source d'alimentation est contrôlée par l'ordinateur.

Porte-échantillon

L'échantillon est collé sur une tige de pyrex à l'aide d'un papier collant double-face pour

des températures sous 350 K ou avec une pâte thermique pour des mesures au-dessus de 350 K. Les tiges sont fabriquées en pyrex afin de minimiser le signal diamagnétique produit par le porte-échantillon tout en permettant de faire des mesures en température (77 K - 900 K).

Système de rotation de l'échantillon

Les mesures angulaires sont effectuées à l'aide d'un système automatisé de rotation de la tige contrôlé par l'ordinateur.

Contrôle informatique

Un ordinateur contrôle le système de mesure à l'aide d'un logiciel programmé en LabVIEW. Le logiciel communique avec les appareils à l'aide de la norme IEEE-488 (GPIB). Ainsi, la séquence de mesure est automatisée, ce qui permet une plus grande efficacité.

4.2.2 Procédure de mesure expérimentale

La procédure de mesure d'un échantillon nécessite la réalisation de plusieurs étapes. Si l'échantillon à mesurer est une couche magnétique déposée sur un substrat diamagnétique, le signal mesuré sera alors la somme de la contribution de la couche et du substrat. Il faut donc également mesurer la réponse magnétique du substrat seul afin de pouvoir soustraire sa contribution du signal de l'échantillon (qui inclut la couche et le substrat). Ceci implique qu'il faut préalablement mesurer le poids de l'échantillon et le poids du substrat seul. Cette information permettra d'éliminer la contribution diamagnétique du substrat et d'obtenir le moment magnétique de la couche magnétique.

Un étalon de calibration (disque de nickel) est utilisé pour positionner le porte-échantillon et calibrer l'échelle de mesure du moment magnétique. Il est utile de mentionner que l'échantillon de calibration doit idéalement avoir une forme qui s'approche le plus possible de l'échantillon à mesurer. Dans le cas où nous effectuons une mesure angulaire, il faut également effectuer une calibration angulaire à l'aide de l'échantillon de calibration. Celle-ci permet d'obtenir un facteur de correction qui élimine les erreurs liées à la forme de l'échantillon et aux imperfections de l'alignement du système de rotation du VSM.

Par après, les moments magnétiques de l'échantillon et du substrat sont mesurés en fonction des paramètres voulus (intensité et direction du champ magnétique, température). Finalement, le moment magnétique du porte-échantillon (tige de pyrex) seul est mesuré en fonction des mêmes paramètres. Cette mesure sera utile pour éliminer la contribution de la tige lors du traitement des données.

4.2.3 Traitement des données

Dans cette sous-section, la procédure pour obtenir la courbe d'hystérésis d'une épicouche de GaP:MnP est présentée à l'aide des résultats de la fig. 4.12. À titre d'exemple, le moment magnétique en fonction de l'intensité du champ magnétique a été mesuré pour l'échantillon GMP650 et un échantillon de substrat GaP(001) à $T = 180$ K. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon.

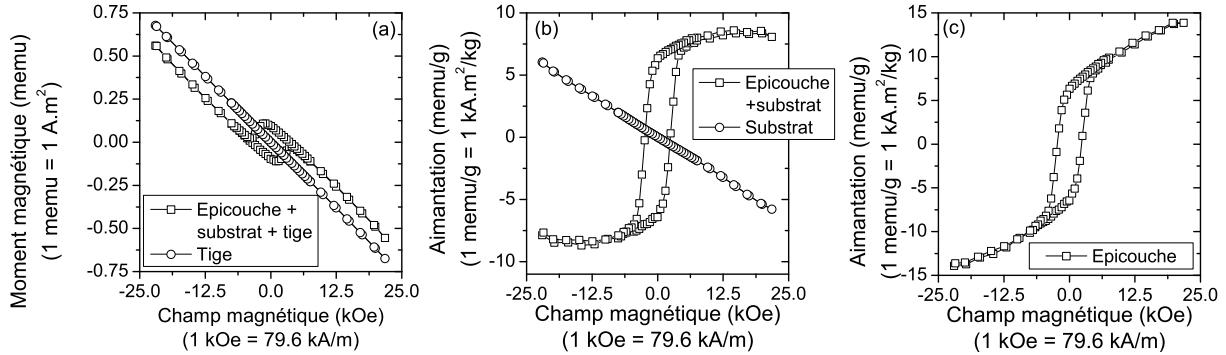


FIGURE 4.12 Mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique obtenue à $T = 180$ K avec le champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon pour (a) l'épicouche + le substrat + la tige (carrés) et la tige seule (cercles), (b) l'épicouche + le substrat (carrés) et le substrat seul (cercles) et (c) l'épicouche seule.

Le moment magnétique combiné de la tige, du substrat de GaP et de l'épicouche de GaP:MnP (carrés) et le moment magnétique de la tige seule (cercles) sont présentés à la fig. 4.12(a). Notons que la contribution de la tige est plus grande que celle de l'épicouche de GaP:MnP à haut champ. Il est donc important de mesurer la contribution de la tige seule pour séparer correctement la contribution de la tige à celle de l'échantillon.

À la fig. 4.12(b), l'aimantation (memu/g ou $\text{kA} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) combinée du substrat de GaP et de l'épicouche de GaP:MnP (carrés) et celle du substrat de GaP seul (cercles) sont comparées. L'aimantation combinée du substrat de GaP et de l'épicouche de GaP:MnP est obtenue en soustrayant le moment magnétique de la tige seule [cercles de la fig. 4.12(a)] du moment magnétique combiné de la tige, du substrat de GaP et de l'épicouche de GaP:MnP, puis en divisant le résultat par le poids total de l'échantillon de GaP:MnP (substrat de GaP + épouche de GaP:MnP). L'aimantation du substrat est obtenue en soustrayant le moment magnétique de la tige seule du moment magnétique combiné de la tige et du substrat (non montré), puis en divisant le résultat par le poids du substrat. Notons que l'aimantation du substrat n'est pas négligeable par rapport à celle de l'épicouche. Il est donc important de

mesurer la contribution du substrat pour séparer correctement la contribution du substrat à celle de l'épicouche.

Finalement, à la fig. 4.12(c), l'aimantation (emu/g) de l'épicouche de GaP:MnP seule est présentée. Celle-ci est obtenue en soustrayant l'aimantation du substrat [cercles de la fig. 4.12(b)] de l'aimantation combinée du substrat et de l'épicouche de GaP:MnP [carrés de la fig. 4.12(b)]. Notons que l'épicouche n'est pas saturée. Ce résultat montre l'importance de soustraire correctement la contribution magnétique de la tige et du substrat. En effet, une pratique courante pour éliminer la contribution magnétique de la tige et du substrat est d'ajuster une courbe linéaire sur les données à haut champ du moment magnétique combiné de la tige, du substrat et de la couche mince [fig. 4.12(a)], puis de soustraire cette contribution linéaire du signal mesuré. En faisant cela, nous faisons l'hypothèse que cette contribution linéaire correspond à la somme de la contribution diamagnétique du porte-échantillon et du substrat. Pour isoler la contribution magnétique de l'épicouche de GaP:MnP avec le VSM utilisé, nous ne pouvons recourir à cette pratique car l'épicouche n'est pas saturée au champ maximal produit par le VSM, soit 2.2 T (ou 22 kOe).

L'aimantation de l'épicouche peut s'exprimer en emu/cm^3 (ou kA/m), ce qui est plus souvent rencontré dans la littérature. Pour ce faire, considérons que le poids total de l'échantillon de GaP:MnP est égal au poids du substrat, c'est-à-dire que le poids de l'épicouche est négligeable par rapport au poids de substrat. Sachant l'épaisseur nominale du substrat et en utilisant la densité volumique du GaP (4.13 g/cm^3 à $T = 300 \text{ K}$), la surface de l'échantillon est obtenue. Comme la surface de l'épicouche est la même que celle du substrat et que l'épaisseur de l'épicouche est connue (à partir des images TEM), alors le volume de l'épicouche est obtenu, ce qui permet d'exprimer l'aimantation par unité de volume de l'épicouche. Par exemple, la valeur de l'aimantation de l'échantillon GMP650 à $H_0 = 22 \text{ kOe}$ est de 18.2 emu/cm^3 (kA/m).

4.2.4 Limites de la sensibilité et source d'erreurs du montage expérimental

D'après la réf. [51], l'incertitude sur la valeur obtenue du moment magnétique mesuré (moyennage de 400 points) est de $\pm 1.5 \mu\text{emu}$. En utilisant les paramètres du Ni à la température de la pièce, alors pour une couche mince ayant une surface de 1 mm^2 , le VSM peut détecter un échantillon d'une épaisseur minimale de 3.14 nm . Dans le cas du MnP à $T = 288 \text{ K}$, le plus petit volume détectable est de $1600 \mu\text{m}^3$. Pour un échantillon de GaP:MnP typique (surface de 10 mm^2 et 5% de MnP), l'épaisseur minimale mesurable est de 32 nm , ce qui est approximativement 30 fois plus faible que l'épaisseur de nos échantillons.

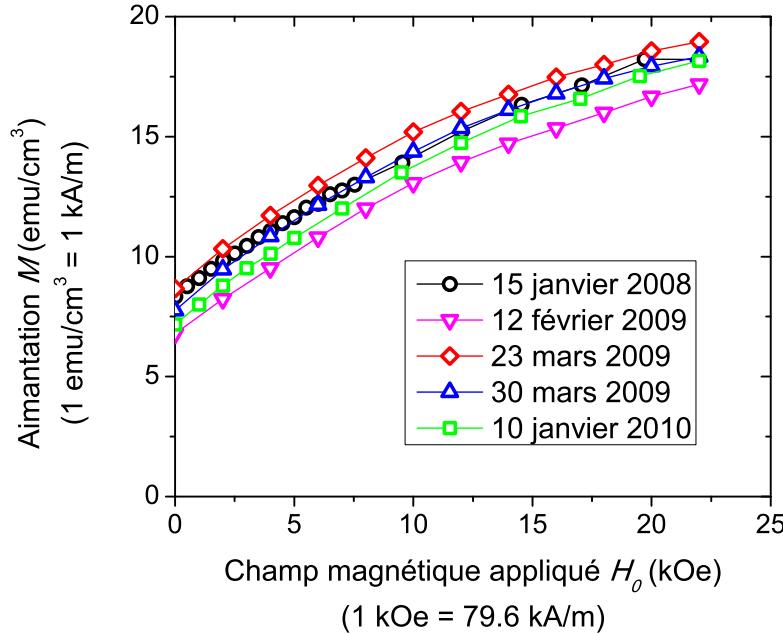


FIGURE 4.13 Mesures de l'aimantation de l'échantillon GMP650 à $T = 180$ K en fonction du champ magnétique effectuées à différentes dates. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

À la fig. 4.13, cinq mesures effectuées dans les mêmes conditions mais à des jours différents (calibrations différentes) sont présentées. Les mesures ont été effectuées avec le champ magnétique appliqué dans la direction perpendiculaire à l'échantillon. Nous remarquons que la même précision sur la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique est obtenue mais avec un facteur d'échelle qui varie pour chaque mesure. Le facteur d'échelle est dû à la difficulté de positionner l'échantillon au même endroit à chaque mesure, particulièrement pour les mesures avec le champ magnétique perpendiculaire au plan de l'échantillon.

Pour déterminer le facteur d'échelle, il faut comparer l'aimantation à saturation mesurée quand le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon avec la valeur avec l'aimantation à saturation mesurée quand le champ magnétique est appliqué perpendiculaire au plan de l'échantillon. Dans le cas des échantillons de GaP:MnP, nous ne pouvons pas mesurer directement l'aimantation à saturation car le champ de saturation est supérieur au champ maximal produit par le VSM. Par contre, comme il sera démontré au chap. 6, l'aimantation à saturation peut être déterminée à partir de l'aimantation rémanente, ce qui permet de déterminer le facteur d'échelle et ainsi s'assurer de bien calibrer les courbes d'hystérésis lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de l'échantillon.

Chapitre 5

Spectroscopie de résonance ferromagnétique

La spectroscopie de résonance ferromagnétique (FMR) est une technique de mesure complémentaire à la magnétométrie. En variant différents paramètres de mesure, comme l'angle du champ magnétique, la fréquence du champ magnétique alternatif ou la température, il est possible d'obtenir de l'information sur l'origine de l'anisotropie magnétique et des inhomogénéités dans le matériau étudié. Par exemple, la mesure de la dépendance angulaire du champ de résonance est la technique la plus précise et la plus utilisée pour étudier l'anisotropie magnétocristalline. [21] Comme il est attendu que les épicouches de GaP:MnP possèdent une très grande anisotropie magnétocristalline, alors la mesure de la dépendance angulaire de la FMR devient très pertinente.

Dans ce chapitre, les spectres de résonance ferromagnétique mesurés avec l'échantillon GMP650 (voir le tab. 2.1) en fonction de l'angle, la fréquence et la température sont présentés. La méthode d'extraction des paramètres d'un spectre FMR (position du pic H_{res} , largeur à mi-hauteur ΔH , aire sous la courbe S) est ensuite présentée. Comme la dépendance en angle de H_{res} et ΔH permet d'obtenir une quantité d'information significative sur la structure magnétique du GaP:MnP, la majeure partie de l'analyse y est consacrée. Les dépendances en fréquence et en température de H_{res} et ΔH sont également analysées et discutées. Finalement, à l'aide de l'aire des pics de résonance, la fraction volumique de nanoagrégats est déterminée pour chaque orientation cristallographique du MnP par rapport au GaP.

Plusieurs échantillons ont été mesurés à l'aide de la spectroscopie FMR et l'expérience a montré que les résultats sont semblables et reproductibles pour des échantillons ayant les mêmes paramètres de croissance. Une caractérisation FMR exhaustive a donc été effectuée sur l'échantillon GMP650 dont les résultats sont présentés et analysés dans ce chapitre.

5.1 Résultats expérimentaux et extraction des paramètres

5.1.1 Dépendance angulaire des spectres FMR

À l'aide du spectromètre FMR décrit au chap. 4, la dépendance angulaire des spectres FMR a été mesurée selon quatre configurations différentes, appelées H_{OOP0} , H_{OOP45} , H_{OOP90} et H_{IP} [voir la fig. 5.1(a)]. Pour chaque configuration, l'axe de rotation de l'échantillon a été judicieusement choisi selon une direction cristallographique précise du GaP. Lors d'une mesure expérimentale, l'échantillon tourne autour de l'axe de rotation alors que le champ magnétique statique H_0 et le champ alternatif H_{ac} restent toujours dans les mêmes directions.

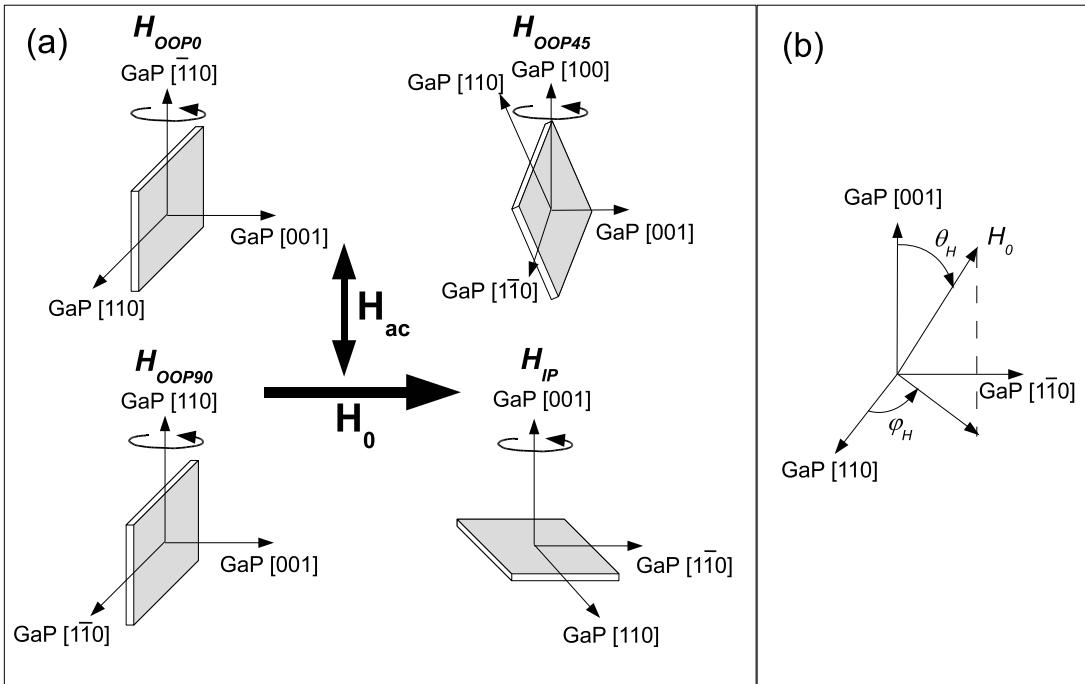


FIGURE 5.1 (a) Quatre configurations ont été utilisées pour les mesures angulaires FMR : H_{OOP0} , H_{OOP45} , H_{OOP90} et H_{IP} . Au centre, les directions des champs magnétiques H_0 et H_{ac} du montage expérimental sont représentées par rapport aux quatre configurations. (b) Pour l'analyse des résultats, le substrat de GaP est utilisé comme système de référence. Le champ magnétique appliqué H_0 est alors défini par rapport aux orientations cristallographiques du substrat de GaP à l'aide des angles θ_H et φ_H .

Dans le modèle phénoménologique qui sera utilisé pour analyser les résultats expérimentaux, il est préférable d'utiliser les orientations cristallographiques du substrat de GaP comme système de référence et de définir le champ magnétique appliqué H_0 en fonction des angles

θ_H et φ_H [fig. 5.1(b)]. Pour le reste de la thèse, les angles θ_H et φ_H sont toujours définis de la même manière par rapport aux directions du GaP, sauf indication contraire.

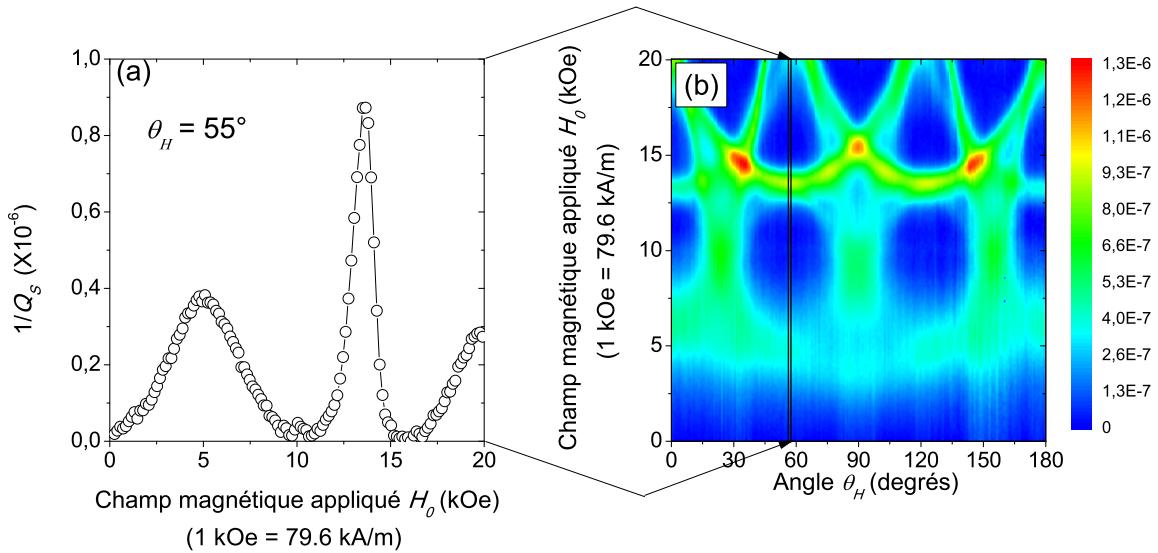


FIGURE 5.2 (a) Spectre FMR obtenu avec l'échantillon GMP650 pour $T = 292 \pm 1$ K, $f_0 = 37.6$ GHz, $\theta_H = 55^\circ$ et $\varphi_H = 0^\circ$ dans la configuration H_{OOP0} . L'ordonnée en $1/Q_S$ a été calculée à partir de l'éq. (4.6). (b) Cartographie en deux dimensions de $1/Q_S$ en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle obtenu avec l'échantillon GMP650. Le spectre FMR en (a) correspond à la ligne verticale à $\theta_H = 55^\circ$. L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$.

À la fig. 5.2(a), un spectre FMR obtenu avec l'échantillon GMP650 dans la configuration H_{OOP0} est présenté où $T = 292 \pm 1$ K, $f_0 = 37.6$ GHz, $\theta_H = 55^\circ$ et $\varphi_H = 0^\circ$. L'ordonnée en $1/Q_S$ a été calculée à partir de l'éq. (4.6). Notons que le champ maximal produit par l'électroaimant du spectromètre FMR est de 20 kOe et ne permet pas d'observer les pics de résonance ayant un champ de résonance supérieur. Par contre, des mesures FMR réalisées à des champs magnétiques supérieurs à 20 kOe, où le même montage expérimental a été utilisé mais avec un électroaimant supraconducteur, sont présentées plus loin.

À la fig. 5.2(b), une cartographie en deux dimensions de $1/Q_S$ en fonction de l'intensité du champ magnétique et des angles θ_H et φ_H obtenue avec l'échantillon GMP650 est présentée. Le spectre FMR présenté à la fig. 5.2(a) correspond à une ligne verticale pour $\theta_H = 55^\circ$ sur la fig. 5.2(b). L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$.

À la fig. 5.3, la cartographie en deux dimensions des spectres FMR en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle est présentée pour les quatre configurations H_{OOP0} , H_{OOP45} , H_{OOP90} et H_{IP} , où $T = 292 \pm 1$ K et $f_0 = 37.6$ GHz. Le volume de l'épicouche de

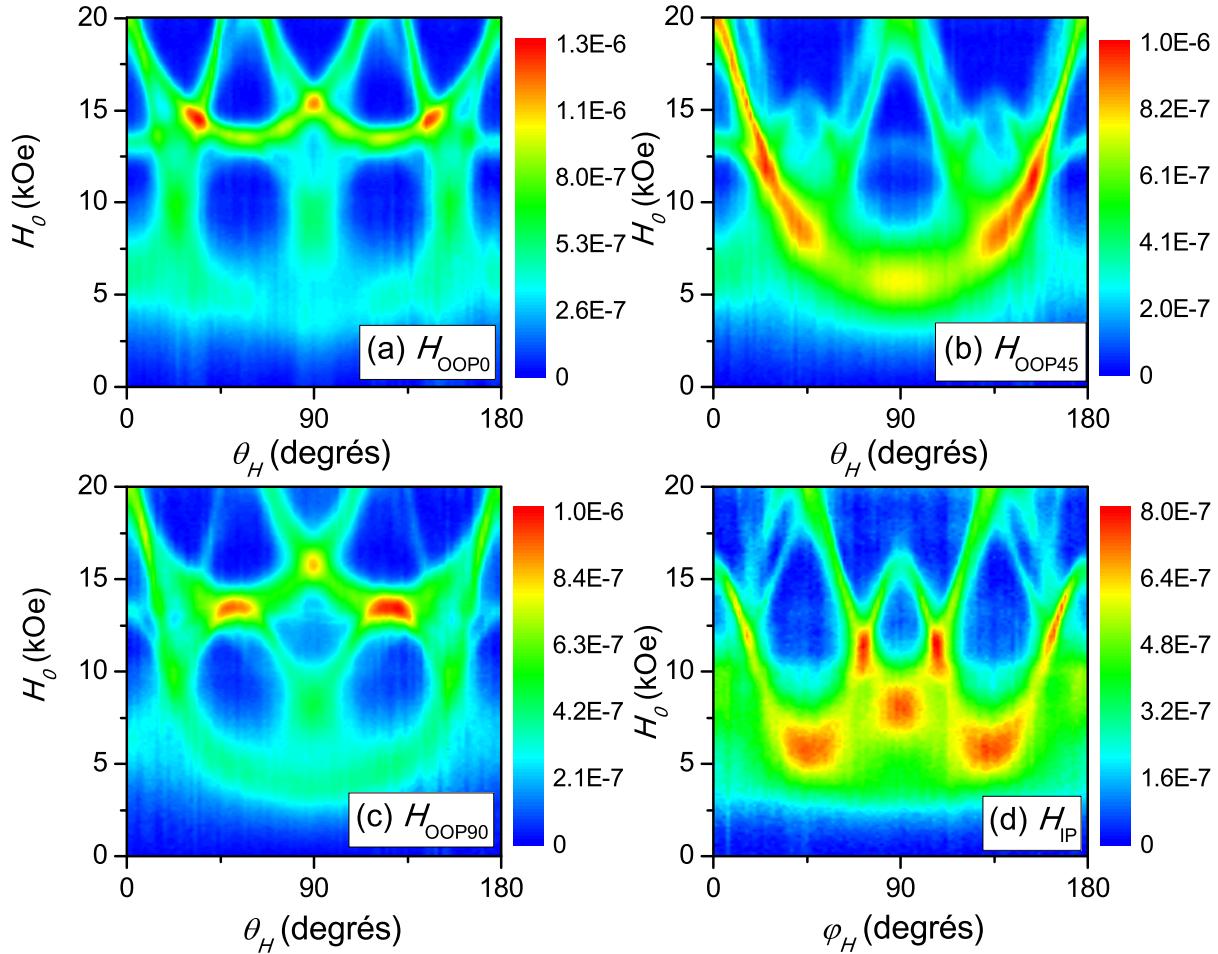


FIGURE 5.3 Cartographies en deux dimensions des spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité du champ magnétique H_0 et de l'angle (θ_H ou φ_H) obtenus à $T = 292 \pm 1$ K et $f_0 = 37.6$ GHz pour les quatres configurations : (a) H_{OOP0} , (b) H_{OOP45} , (c) H_{OOP90} et (d) H_{IP} . L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$.

GaP:MnP utilisée était de $4.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ pour les mesures dans les configurations H_{OOP0} , H_{OOP45} et H_{OOP90} et de $2.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ pour la mesure dans la configuration H_{IP} . Un échantillon de volume plus faible a été utilisé pour les mesures dans la configuration H_{IP} afin d'obtenir une valeur du facteur de couplage β_∞ optimale (voir l'annexe H). L'intensité du graphique obtenu dans la configuration H_{IP} [fig. 5.3(d)] a donc été normalisée en la multipliant par un facteur de 1.61, ce qui correspond au rapport des volumes des deux échantillons utilisés.

Certaines informations qualitatives peuvent être extraites des résultats expérimentaux. Notons tout d'abord la symétrie miroir à $\theta_H (\varphi_H) = 90^\circ$ qui est présente sur chaque graphique de la fig. 5.3. Nous remarquons la présence de plusieurs pics de résonance dont le champ de résonance possède une forte dépendance angulaire. Cette dépendance angulaire est due à la présence d'une anisotropie magnétique dans l'échantillon. Sachant que le MnP possède une anisotropie magnétocristalline très grande et que les nanoagrégats sont composés de MnP monocristallin, il est fort probable que l'anisotropie magnétocristalline du MnP est la cause de cette grande dépendance angulaire pour un pic observé. Si tel est le cas, alors la présence de plusieurs pics suggère que les cristaux de MnP sont orientés selon des directions cristallographiques spécifiques du GaP.

Il est également important de noter que sur les fig. 5.3(a), (b) et (c), les pics de résonance semblent être plus intenses et étroits pour des champs magnétiques élevés ($\gtrsim 10 \text{ kOe}$) et plus évasés pour des champs magnétiques faibles ($\lesssim 10 \text{ kOe}$). Sachant que l'analyse dimensionnelle effectuée au chap. 3 prédit qu'une fraction non négligeable de nanoagrégats de MnP devraient être superparamagnétiques près de T_C et que les mesures sont effectuées à des températures autour de T_C , ceci est donc consistant avec la présence d'une fraction significative d'agrégats de MnP superparamagnétiques pour des champs magnétiques plus faibles que 10 kOe. En effet, d'après l'éq. (3.15), le champ magnétique appliqué H_0 intervient dans la hauteur de la barrière d'énergie Δu que l'aimantation doit surmonter pour qu'il y ait un renversement spontané de l'aimantation d'un nanoagrégat ferromagnétique.

5.1.2 Dépendance en fréquence

Les mesures angulaires de résonance ferromagnétique ont également été réalisées dans la configuration H_{OOP90} à $T = 292 \pm 1 \text{ K}$ pour quatre fréquences différentes : 16.9, 23.9, 30.8 et 37.6 GHz. À la fig. 5.4, les cartographies en deux dimensions des spectres FMR en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle sont présentées pour les quatre fréquences utilisées. Le volume de l'épicouche de GaP:MnP de l'échantillon GMP650 utilisé pour les mesures à 16.9 GHz, 23.9 GHz et 30.8 GHz est de $1.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ tandis qu'à

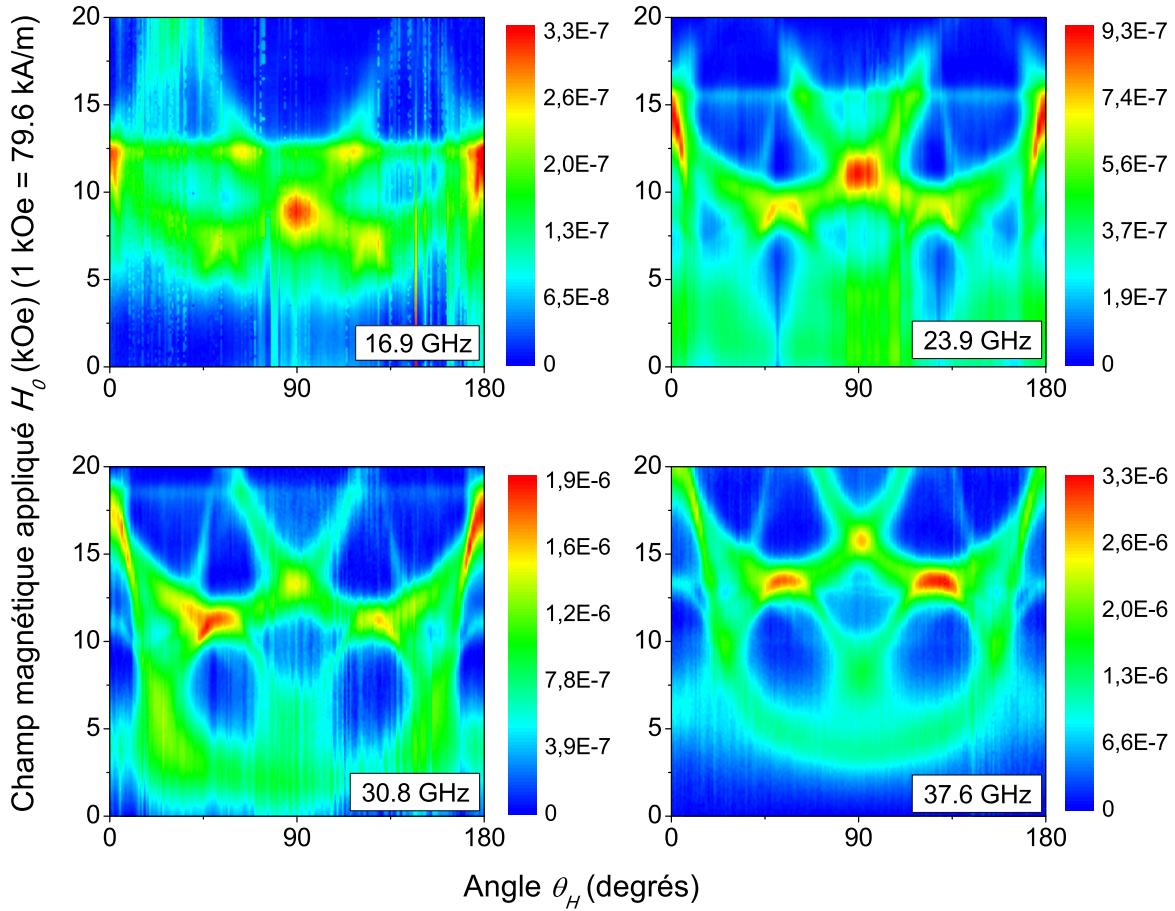


FIGURE 5.4 Cartographie en deux dimensions des spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle obtenus à $T = 292 \pm 1$ K dans la configuration H_{OOP90} pour $f_0 = 16.9, 23.9, 30.8$ et 37.6 GHz. L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$.

37.6 GHz, le volume de l'épicouche est de 4.45×10^{-6} cm³. Un échantillon de volume plus faible a été utilisé pour les mesures réalisées à $f_0 = 37.6$ GHz afin d'obtenir une valeur du facteur de couplage β_∞ optimale. L'intensité du graphique obtenu à 37.6 GHz [fig. 5.4(d)] a donc été multipliée par un facteur de 3.19, ce qui correspond au rapport des volumes des deux échantillons utilisés. Le pic de résonance, indépendant de l'angle, qui apparaît à $H_0 = 12.4$, 15.4 et 18.5 kOe pour $f_0 = 16.9$, 23.9 et 30.8 GHz respectivement, provient d'une imperfection (par exemple, des impuretés paramagnétiques) de la cavité résonante.

D'après la fig. 5.4, le champ de résonance des pics de résonance diminue avec la fréquence du champ H_{ac} , en accord avec la théorie de la résonance ferromagnétique présentée au chap. 3 [voir les éq. (3.42)-(3.45)]. Également, lorsque la fréquence diminue, la largeur des pics de résonance augmente tandis que l'intensité diminue. Les pics de résonance sont donc moins bien définis pour les fréquences les plus basses. Pour cette raison, la plupart des résultats FMR présentés et analysés dans cette thèse ont été obtenus à 37.6 GHz. Ce comportement n'est pas surprenant étant donné que la forte dépendance angulaire du champ de résonance indique un champ d'anisotropie magnétique élevé, ce qui suggère la possibilité que les nanoagrégats de MnP ne soient pas saturés. Ainsi, plus la fréquence est faible, plus le champ de résonance est faible, plus les nanoagrégats de MnP sont loin de la saturation, ce qui pourrait expliquer pourquoi les pics de résonance sont moins bien définis aux fréquences les plus faibles. De plus, nous avons discuté plus tôt qu'une fraction significative de nanoagrégats de MnP sont probablement superparamagnétiques lorsque le champ appliqué est plus faible que 10 kOe. Ceci pourrait également influencer le comportement du champ de résonance et de la largeur à mi-hauteur des pics de résonance en fonction de la fréquence.

5.1.3 Dépendance en température

Des mesures angulaires de résonance ferromagnétique ont été réalisées en fonction de la température (281.7 à 312.6 K) autour de la température de Curie du MnP massif (291 K). À la fig. 5.5, les cartographies en deux dimensions des spectres FMR en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle dans la configuration H_{OOP90} pour différentes températures sont présentées pour $f_0 = 37.6$ GHz. Le volume de l'épicouche de GaP:MnP de l'échantillon GMP650 utilisé pour les mesures est de 4.45×10^{-6} cm³. Étant donné que les résultats sont symétriques par rapport à $\theta_H = 90^\circ$, seuls les angles de 0° à 90° sont présentés.

D'après la fig. 5.5, lorsque la température augmente, la valeur du champ de résonance des pics s'approche de la valeur de 13.6 kOe tandis que l'intensité diminue. La tendance des champs de résonance à se rapprocher de la valeur de 13.6 kOe [qui correspond à une anisotropie magnétique nulle, voir l'éq. (3.39)] signifie une diminution des champs d'aniso-

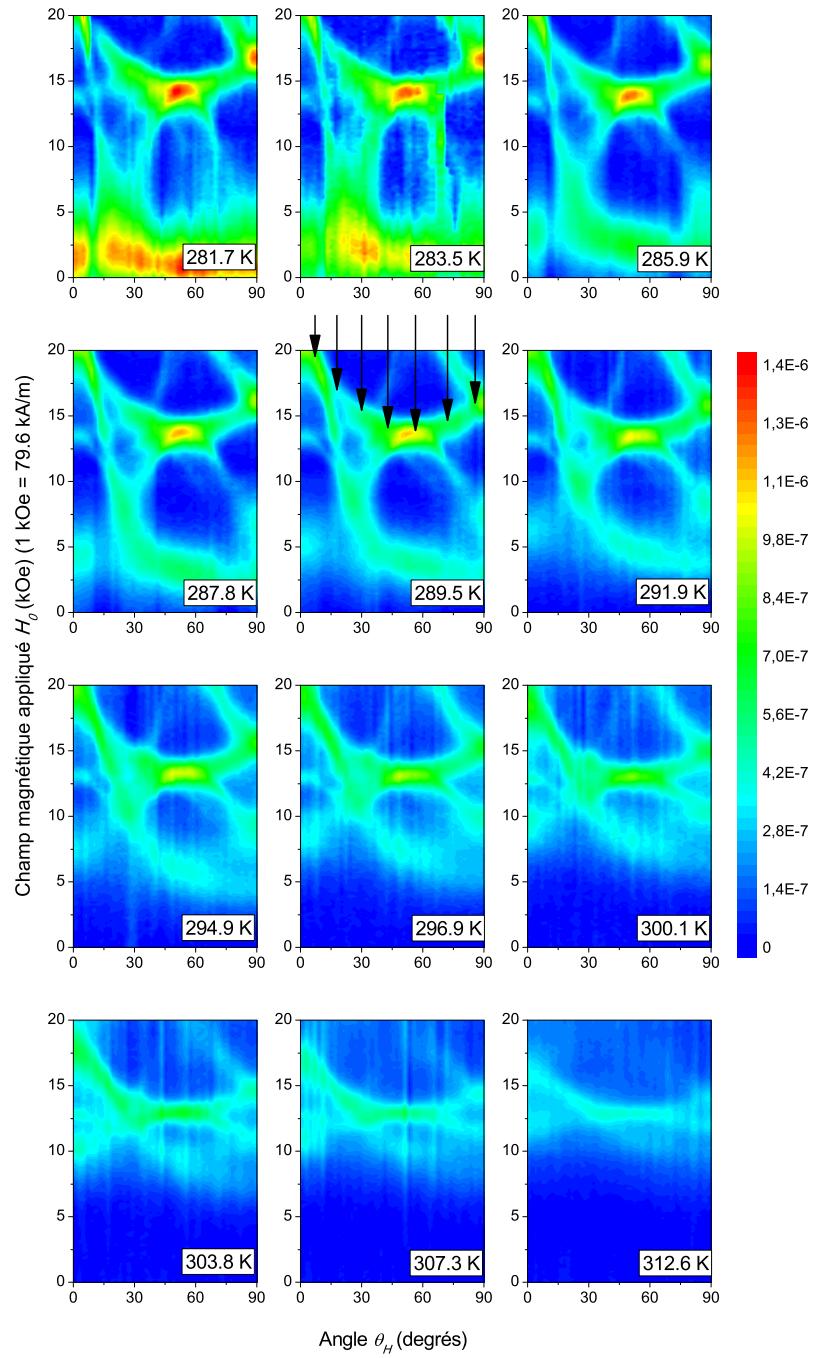


FIGURE 5.5 Cartographies en deux dimensions des spectres FMR de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle obtenues à $f_0 = 37.6$ GHz dans la configuration H_{OOP90} pour $T = 281.7$ à 312.6 K. L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$. Les flèches noires indiquent le pic de résonance dont la dépendance angulaire du champ de résonance est modélisée à la fig. 5.10.

tropie tandis que la diminution de l'intensité des pics de résonance indique une diminution de l'aimantation. Ceci n'est pas surprenant compte tenu du fait que la température de Curie du MnP massif (291 K) se situe dans la plage de température considérée (281.7 - 312.6 K).

5.1.4 FMR à haut champ magnétique

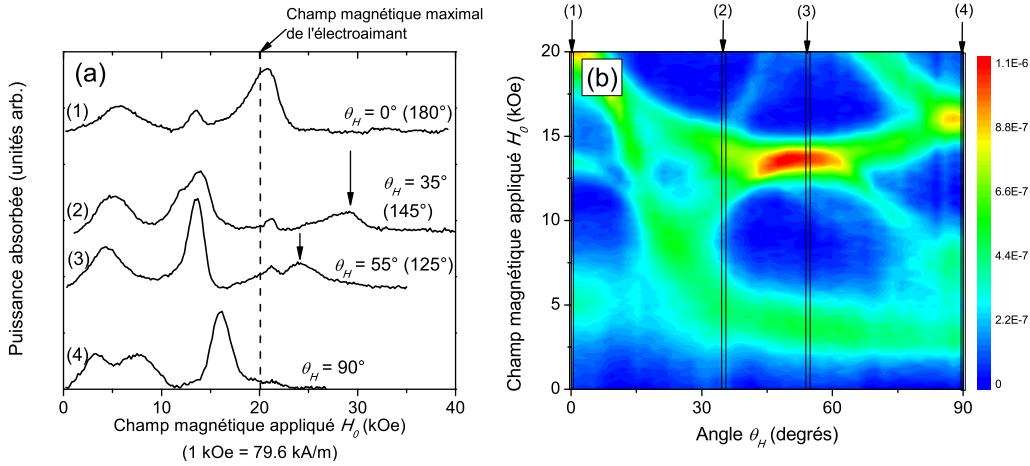


FIGURE 5.6 (a) Spectres FMR obtenus à haut champ magnétique (jusqu'à 40 kOe) avec l'échantillon GMP650 à $f_0 = 37.6$ GHz et $T = 289 \pm 1$ K dans la configuration H_{OOP90} pour $\theta_H = 0, 35, 55$ et 90° . Les flèches noires indiquent le pic de résonance dont la dépendance angulaire du champ de résonance est modélisée à la fig. 5.10. (b) Cartographie en deux dimensions de $1/Q_S$ en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle θ_H obtenu avec l'échantillon GMP650 à $T = 289 \pm 1$ K. Les spectres FMR en (a) correspondent aux lignes verticales (1) à (4).

Les spectres FMR obtenus à $f_0 = 37.6$ GHz présentés jusqu'ici montrent clairement que des pics de résonance se situent à des champs de résonance supérieurs au champ maximal produit par l'électroaimant du spectromètre (20 kOe). L'information sur les pics de résonance à haut champ (comme le champ de résonance) est requise pour interpréter correctement les données expérimentales. Des mesures FMR ont donc été effectuées à l'aide d'un électroaimant supraconducteur (champ magnétique maximal : 70 kOe) afin de mesurer les pics de résonance apparaissant à des champs supérieurs à 20 kOe. Le spectromètre FMR a donc été installé dans le laboratoire de spectroscopie des matériaux et des nanostructures (responsable : Prof. Sébastien Francoeur) pour effectuer les mesures à haut champ magnétique.

Les mesures FMR à haut champ magnétique (fig. 5.6) ont été effectuées dans la configuration H_{OOP90} avec l'échantillon GMP650 à $f_0 = 37.6$ GHz et $T = 289 \pm 1$ K (température de l'air dans le gap de l'aimant supraconducteur) pour $\theta_H = 0, 35, 55$ et 90° . Les angles

θ_H ont été judicieusement choisis à partir des résultats FMR obtenus avec l'électroaimant où $H_{\max} = 20$ kOe. Les résultats montrent des pics de résonance qui peuvent posséder un champ de résonance jusqu'à 29.0 kOe à $f_0 = 37.6$ GHz pour $\theta_H = 35^\circ$, ce qui confirme l'anisotropie magnétique élevée du GaP:MnP. Notons que le pic de résonance qui apparaît à 21.5 kOe provient d'une imperfection de la cavité résonante (par exemple, des impuretés paramagnétiques).

5.1.5 Poudre de MnP commerciale

De la poudre de MnP commerciale (obtenue chez Alfa Aesar) ayant une taille de grain nominale de 149 μm a été mesurée à l'aide du spectromètre FMR à une fréquence de 37.8 GHz en fonction de la température (fig. 5.7). Ces résultats seront comparés avec ceux obtenus avec les échantillons de GaP:MnP afin de mettre en évidence l'effet de la taille des nanoagrégats et/ou de la matrice de GaP sur les propriétés magnétiques du MnP.

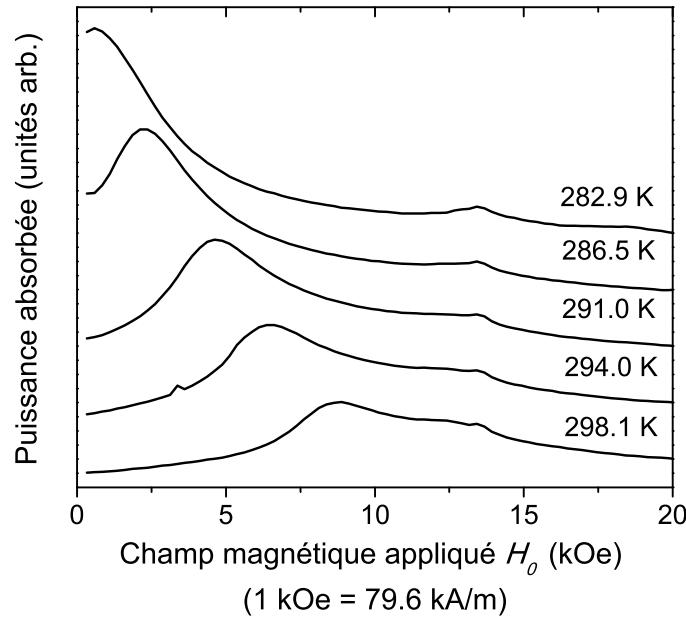


FIGURE 5.7 Spectres FMR obtenus à $f_0 = 37.8$ GHz et $T = 282.9$, 286.5, 291.0, 294.0 et 298.1 K pour de la poudre MnP commerciale ayant une taille de grain nominale de 149 μm .

Sur le graphique de la fig. 5.7, les spectres FMR ont été décalés sur l'axe *puissance absorbée* afin de faciliter la comparaison des spectres. Sur chaque spectre FMR, deux pics de résonance sont observés dont un pic dominant apparaissant à bas champ, qui correspond logiquement à des grains de MnP dont l'axe-*c* (facile) est parallèle à H_0 , et un pic appa-

raissant à 13.6 kOe, qui correspond à une anisotropie magnétique nulle [$H_{\text{eff}} = H_0$, voir l'éq. (3.39)], ce qui suggère que le signal provient d'impuretés paramagnétiques. Le faible champ de résonance observé indique la présence d'une forte anisotropie magnétique (dont l'origine probable est l'anisotropie magnétocristalline du MnP). Lorsque la température augmente, la valeur du champ de résonance du pic FMR se rapproche graduellement de 13.6 kOe, ce qui indique une diminution du champ d'anisotropie. De plus, la diminution de l'intensité du pic FMR en fonction de la température indique une diminution de l'aimantation du MnP. Ces comportements sont attendus étant donné que la température de Curie du MnP est de 291 K.

5.1.6 Extraction des paramètres des pics de résonance de la susceptibilité imaginaire

Il est démontré à l'annexe I que la susceptibilité dynamique imaginaire χ''_{eff} peut être modélisée à l'aide d'une fonction lorentzienne lorsque $H_0 \approx H_{\text{res}}$. La dépendance de la susceptibilité imaginaire en fonction de H_0 a donc été paramétrisée à l'aide de l'équation suivante,

$$\eta\chi'' = \sum_{i=1}^n \frac{2S_i}{\pi} \frac{\Delta H_i}{4(H_0 - H_{\text{res},i})^2 + \Delta H_i^2}, \quad (5.1)$$

où n est le nombre de courbes lorentziennes requis pour modéliser le spectre FMR, $H_{\text{res},i}$ est le champ de résonance de la courbe i , ΔH_i est la largeur à mi-hauteur de la courbe i et S_i est l'aire sous la courbe i . Le champ de résonance H_{res} sera utile pour obtenir le champ d'anisotropie magnétique des nanoagrégats de MnP. La largeur à mi-hauteur ΔH sera utile pour évaluer les inhomogénéités du GaP:MnP. Finalement, il est intéressant de noter la règle de somme $\int_0^\infty \eta\chi'' dH_0 = \eta M_s$ [21], ce qui indique que l'aire sous la courbe S peut être utilisée pour déterminer la fraction volumique de nanoagrégats associée à chaque pic de résonance.

À titre d'exemple, le spectre FMR présenté à la fig. 5.8 peut très bien être modélisé à l'aide de trois courbes lorentziennes dont les paramètres sont donnés dans le tab. 5.1. Notons que certains spectres FMR peuvent posséder jusqu'à sept pics de résonance superposés. Dans ce cas, la grande quantité de courbes lorentziennes à utiliser peut diminuer notre degré de confiance sur les valeurs des paramètres obtenus.

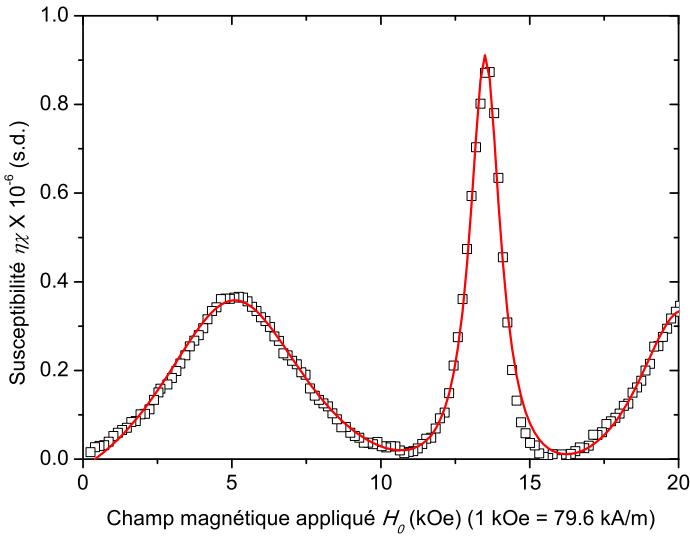


FIGURE 5.8 Modélisation (ligne rouge) d'un spectre FMR (carrés vides) réalisée à l'aide de l'éq. (5.1) et en utilisant trois courbes lorentziennes. Le spectre FMR a été obtenu avec l'échantillon GMP650 à $T = 292$ K, $f_0 = 37.6$ GHz et $\theta_H = 55^\circ$ dans la configuration H_{OOP0} .

5.2 Analyse du champ de résonance

La mesure de la dépendance angulaire des champs de résonance est une excellente technique pour déterminer l'anisotropie magnétocristalline. Nous allons donc, en premier lieu, nous concentrer sur la dépendance angulaire du champ de résonance H_{res} , puis sur la dépendance en fréquence de H_{res} et finalement, sur la dépendance en température de H_{res} .

5.2.1 Dépendance angulaire : détermination de l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP

Un indice pour anticiper l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP par rapport au GaP est obtenu en considérant ce qui a été rapporté dans la littérature pour des matériaux similaires. Plusieurs groupes de recherche ont notamment travaillé sur des nanoagrégats de MnAs encastrés dans une éprouvette de GaAs (GaAs:MnAs). [12, 13, 52, 53] À partir de mesures TEM et FMR, il a été démontré que les nanoagrégats présentent certaines orientations cristallographiques préférentielles à l'intérieur de la matrice semi-conductrice. Par exemple, les directions $\langle 0001 \rangle$ des nanoagrégats de MnAs sont parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ du GaAs tandis que les directions $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ du MnAs sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ du GaAs.

TABLEAU 5.1 Paramètres des courbes lorentziennes utilisées pour modéliser le spectre FMR de la fig. 5.8 (1 A/m = 0.0126 Oe).

| i | S_i (A/m) | ΔH_i (A/m) | $H_{\text{res},i}$ (A/m) |
|-----|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | $4.3 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$ | $5.2 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$ | $4.0 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$ |
| 2 | $1.5 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$ | $1.0 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$ | $1.1 \times 10^6 \pm 1 \times 10^4$ |
| 3 | $2.4 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$ | $3.2 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$ | $1.6 \times 10^6 \pm 1 \times 10^4$ |

Le fait que le GaP:MnP et le GaAs:MnAs sont des matériaux similaires suggère que l'orientation cristallographique des nanoagrégats pourrait être semblable. En effet, en comparant la structure cristalline du MnP(orthorhombique) avec celle du MnAs(hexagonale), il est possible de montrer que la maille orthorhombique du MnP est une maille hexagonale légèrement déformée. [20] En effectuant la correspondance entre les mailles du MnP et du MnAs, il est possible d'établir une correspondance entre la direction [010] (axe- b) du MnP et la direction [0001] du MnAs et une correspondance entre la direction [001] (axe- c) du MnP et la direction [2̄1̄1̄0] du MnAs. Il nous apparaît donc justifié d'utiliser l'hypothèse de départ suivante : l'axe- b du MnP devrait être préférentiellement orienté dans les directions $\langle 111 \rangle$ du GaP et l'axe- c du MnP dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP.

Ceci dit, à cause de la symétrie du GaP, l'axe- b du MnP devrait donc s'aligner selon les huit directions $\langle 111 \rangle$ du GaP. De plus, sachant qu'une maille cubique possède une symétrie de rotation d'ordre trois lorsque l'axe de rotation est orienté dans les directions $\langle 111 \rangle$, nous pouvons donc anticiper qu'il y aura trois orientations possibles pour chaque direction $\langle 111 \rangle$, pour un total de 24 orientations. Lors de l'analyse des résultats FMR, il faudra diviser ce nombre par deux étant donné que, du point de vue de l'énergie magnétique, il n'y a pas de différence entre une aimantation qui est dirigée selon une direction cristallographique donnée et une aimantation qui est dirigée dans la direction cristallographique opposée [voir l'éq. (3.9)].

Nous avons maintenant suffisamment d'indices pour entreprendre une procédure itérative afin de modéliser la dépendance angulaire du champ de résonance et obtenir de l'information quantitative. Tout d'abord, les angles utilisés pour décrire l'orientation de la maille cristalline du MnP ($\varphi_c, \theta_c, \psi_c$), du champ magnétique appliqué H_0 (θ_H, φ_H), et de l'aimantation M_s (θ, φ) sont définis à la fig. 5.9.

À partir de notre discussion précédente, nous allons utiliser les hypothèses que nous avons formulées sur l'orientation des nanoagrégats de MnP par rapport au GaP pour déterminer la correspondance entre les angles φ_c , θ_c et ψ_c , définis à la fig. 5.9(a), et l'orientation cris-

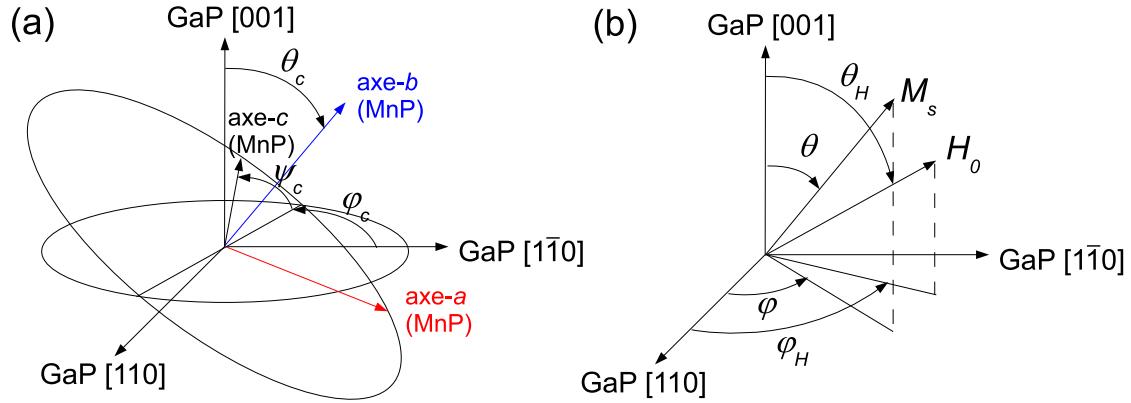


FIGURE 5.9 (a) Les angles d'Euler ($\varphi_c, \theta_c, \psi_c$) décrivent l'orientation de la maille cristalline d'un nanoagrégat de MnP par rapport au substrat de GaP. (b) La direction du champ magnétique appliqué H_0 et la direction de l'aimantation M_s sont décrites par les angles θ_H, φ_H et θ, φ respectivement.

tallographique du GaP (voir le tab. 5.2). Pour identifier les orientations cristallographiques des agrégats, celles-ci seront dénommées par Oi où i est un nombre entier.

La première étape pour calculer le champ de résonance consiste à déterminer les termes d'énergie à considérer. Tout d'abord, la densité d'énergie Zeeman est donnée par l'éq. (3.5). Ensuite, nous supposons que chaque nanoagrégat possède une anisotropie triaxiale magnétocristalline similaire au MnP massif. Le terme d'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit alors à l'aide de l'éq. (5.2) où l'axe-1 correspond à l'axe- a du MnP, l'axe-2 correspond à l'axe- b du MnP et l'axe-3 correspond à l'axe- c du MnP, i.e.,

$$U_{\text{an}} = K_1 A^2 + K_2 B^2 + K_3 C^2, \quad (5.2)$$

où

TABLEAU 5.2 Orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP exprimées avec les angles φ_c , θ_c et ψ_c et la correspondance des axes a , b et c avec les axes cristallographiques du GaP d'après les hypothèses formulées.

| Orientation | φ_c (deg) | θ_c (deg) | ψ_c (deg) | axe- a | axe- b | axe- c |
|-------------|-------------------|------------------|----------------|----------|----------|----------|
| O1 | 0 | 54.74 | 0 | [112] | [111] | [110] |
| O2 | 0 | 54.74 | 60 | [211] | [111] | [011] |
| O3 | 0 | 54.74 | 120 | [121] | [111] | [101] |
| O4 | 0 | 125.26 | 0 | [112] | [111] | [110] |
| O5 | 0 | 125.26 | 60 | [112] | [111] | [101] |
| O6 | 0 | 125.26 | 120 | [211] | [111] | [011] |
| O7 | 90 | 54.74 | 0 | [112] | [111] | [110] |
| O8 | 90 | 54.74 | 60 | [211] | [111] | [101] |
| O9 | 90 | 54.74 | 120 | [211] | [111] | [011] |
| O10 | 90 | 125.26 | 0 | [112] | [111] | [110] |
| O11 | 90 | 125.26 | 60 | [211] | [111] | [011] |
| O12 | 90 | 125.26 | 120 | [121] | [111] | [101] |

$$A = \sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \sin \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ - \cos \theta \cos \psi_c \sin \theta_c,$$

$$B = \sin \theta \sin \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \theta_c,$$

$$C = -\sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos (\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \cos \psi_c \sin (\varphi - \varphi_c) \\ + \cos \theta \sin \psi_c \sin \theta_c.$$

Comme il a été démontré au chap. 3, le cas d'une anisotropie triaxiale peut se réduire à une anisotropie biaxiale, alors nous allons donc considérer que $K_3 = 0$. Le calcul du champ de résonance H_{res} s'effectue ensuite à l'aide de l'équation suivante (définie au chap. 3),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega_{\text{res}}}{\mu_0 \gamma} \right)^2 &= \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2 \sin^2 \theta_0} (U_{\theta\theta} U_{\varphi\varphi} - U_{\varphi\theta}^2)_{\theta_0, \varphi_0} \\ &= \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} \right) \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left(-\frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \varphi} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta \partial \varphi} \frac{1}{\sin \theta_0} \right)^2, \end{aligned} \quad (5.3)$$

où φ_c , θ_c , ψ_c décrivent l'orientation de la maille d'un nanoagrégat de MnP par rapport au substrat de GaP, θ_H et φ_H décrivent la direction du champ magnétique appliqué et θ et φ décrivent la direction de l'aimantation M_s (voir la fig. 5.9). Les angles θ_0 et φ_0 correspondent à la direction d'équilibre de l'aimantation M_s et sont calculés en minimisant l'énergie magnétique (voir le chap. 3).

Il est possible d'éliminer M_s de l'éq. (5.3) en remplaçant les termes K_1 , K_2 par H_1 et H_2 , où $H_1 = 2K_1/\mu_0 M_s$ et $H_2 = 2K_2/\mu_0 M_s$. Il y a alors six paramètres dans l'éq. (5.3) dont la valeur est encore indéterminée, soit H_1 , H_2 , g , φ_c , θ_c et ψ_c . Comme la valeur du facteur g du MnP massif n'est pas disponible dans la littérature, elle a été supposée comme étant égale à 2, ce qui correspond à un facteur gyromagnétique de moments magnétiques élémentaires dominés par le spin électronique et qui est une hypothèse raisonnable étant donné le caractère métallique du MnP.

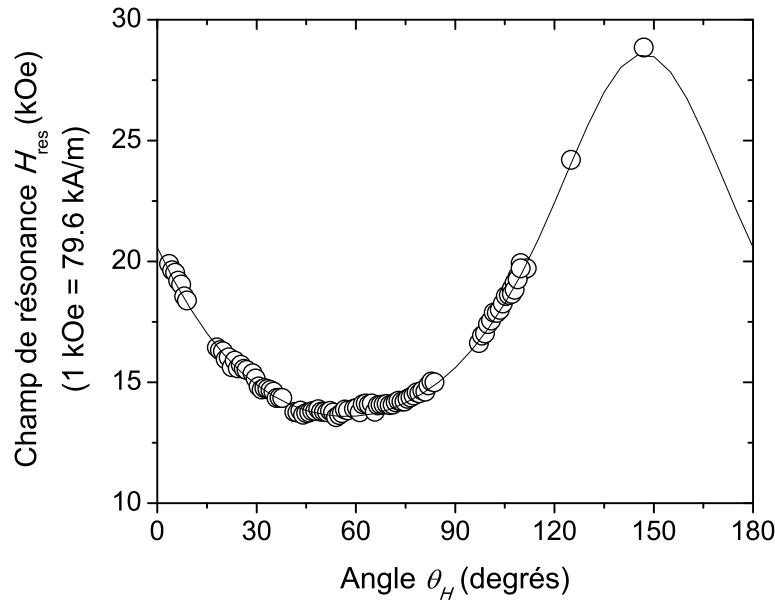


FIGURE 5.10 Dépendance angulaire du champ de résonance d'un pic de résonance (cercles) obtenu à partir de la fig. 5.5 ($T = 289.5$ K) et la fig. 5.6 (échantillon GMP650). La ligne pleine a été calculée à partir des éq. (3.2), (3.9) et (3.40) et des paramètres suivants : $H_1 = 1.43 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 5.1 \times 10^5$ A/m, $g = 2$, $\varphi_c = 90^\circ$, $\theta_c = 56^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$.

Pour modéliser les résultats expérimentaux, une première modélisation est effectuée en ajustant les valeurs de H_1 et H_2 et en utilisant des valeurs φ_c , θ_c et ψ_c fixes, déterminées à partir de nos hypothèses basées sur l'orientation cristallographique du MnAs dans le GaAs (voir le tab. 5.2). Les valeurs de H_1 et H_2 obtenues sont ensuite utilisées pour ajuster les

valeurs de φ_c , θ_c et ψ_c . Une procédure itérative est ensuite utilisée pour ajuster les valeurs de H_1 , H_2 , φ_c , θ_c et ψ_c jusqu'à ce que le changement soit négligeable entre deux itérations.

TABLEAU 5.3 Orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP exprimées avec les angles φ_c , θ_c et ψ_c obtenus à partir de la modélisation de la dépendance angulaire du champ de résonance. L'erreur sur les valeurs est $\approx \pm 2^\circ$.

| Orientation | φ_c (deg) | θ_c (deg) | ψ_c (deg) |
|-------------|-------------------|------------------|----------------|
| O1 | 0 | 56 | 0 |
| O2 | 0 | 55 | 60 |
| O3 | 0 | 55 | 120 |
| O4 | 0 | 124 | 0 |
| O5 | 0 | 125 | 60 |
| O6 | 0 | 125 | 120 |
| O7 | 90 | 57 | 0 |
| O8 | 90 | 55 | 60 |
| O9 | 90 | 55 | 120 |
| O10 | 90 | 123 | 0 |
| O11 | 90 | 125 | 60 |
| O12 | 90 | 125 | 120 |

L'éq. (5.3) suppose qu'à une température donnée, tous les nanoagrégats de MnP possèdent une aimantation spontanée et une anisotropie magnétique similaire qui ne varient pas avec le champ magnétique appliqué H_0 . Or, lors de l'analyse qualitative des résultats FMR, nous avions mentionné que les résultats obtenus à $T = 292$ K suggèrent la présence d'une fraction significative de nanoagrégats superparamagnétiques pour $\lesssim 10$ kOe. En effet, d'après l'éq. (3.15), la barrière d'énergie Δu dépend du champ magnétique H_0 . Ceci est supporté par l'analyse dimensionnelle effectuée au chap. 3, qui suggère que, près de T_C , une fraction non négligeable d'agrégats de MnP sont superparamagnétiques. Étant donné que l'aimantation spontanée et le champ d'anisotropie de nanoagrégats superparamagnétiques diminuent à cause des fluctuations thermiques [54], alors l'hypothèse que tous les nanoagrégats de MnP possèdent une aimantation M_s et des champs d'anisotropie H_1 et H_2 semblables qui ne varient pas avec le champ magnétique appliqué H_0 n'est pas valide pour $H_0 \lesssim 10$ kOe.

Pour que notre hypothèse soit valide, nous allons modéliser la dépendance angulaire d'un pic de résonance dont le champ de résonance est supérieur à 10 kOe. Les points expérimentaux (cercles) présentés à la fig. 5.10 représente la dépendance angulaire du champ de résonance en fonction de l'angle θ_H du pic de résonance O7 qui est indiqué par les flèches noires sur les fig. 5.5 ($T = 289.5$ K) et fig. 5.6. L'erreur expérimentale est approximativement égale à la

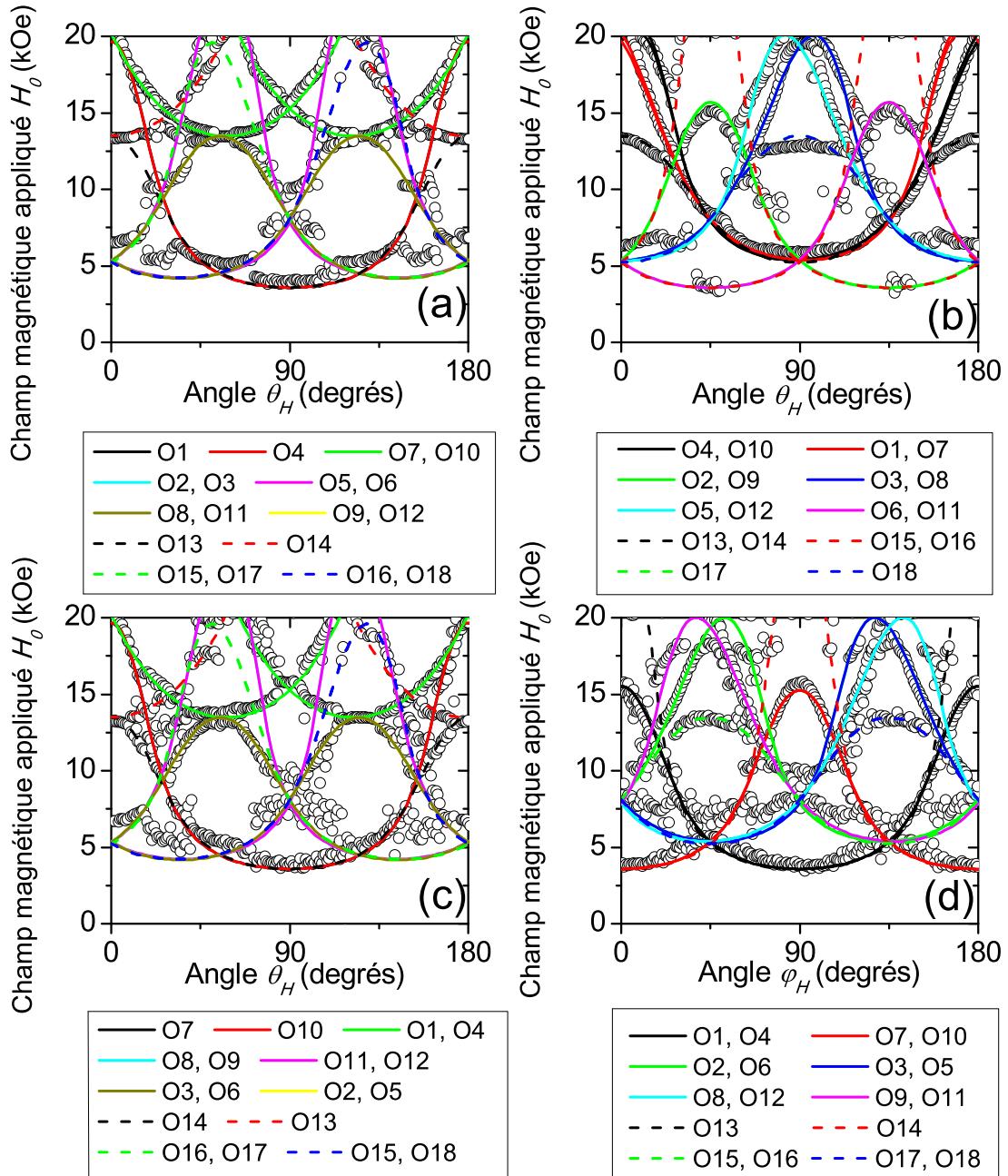


FIGURE 5.11 Dépendance angulaire des champs de résonance mesurés expérimentalement (cercles) et obtenus à partir de la fig. 5.3 pour les configurations : (a) H_{OOP0} , (b) H_{OOP45} , (c) H_{OOP90} et (d) H_{IP} (échantillon GMP650). Les lignes pleines correspondent aux orientations 1 à 12 (tab. 5.2) tandis que les lignes pointillées correspondent aux orientations 13 à 18 (tab. 5.4). Ces courbes sont calculées à l'aide des éq. (3.2), (3.9) et (3.40) et des paramètres $H_1 = 1.25 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 4.7 \times 10^5$ A/m et $g = 2$.

grandeur des symboles. La ligne correspond à la valeur de H_{res} calculée avec l'éq. (5.3). Des valeurs de $H_1 = 1.43 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 5.1 \times 10^5$ A/m, $\varphi_c = 90^\circ$, $\theta_c = 56^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$ ont donc été déterminées. La modélisation (ligne) reproduit assez bien les résultats expérimentaux et augmente notre niveau de confiance sur la validité du modèle utilisé.

TABLEAU 5.4 Orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP correspondant aux pics de résonance supplémentaires observés à partir de l'échantillon GMP650. Celles-ci sont exprimées selon les angles $(\varphi_c, \theta_c, \psi_c)$ du système de coordonnées de la fig. 5.9. La correspondance avec les axes cristallographiques du GaP y est également présentée.

| Orientation | φ_c (deg) | θ_c (deg) | ψ_c (deg) | axe <i>a</i> | axe <i>b</i> | axe <i>c</i> |
|-------------|-------------------|------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|
| O13 | 0 | 0 | 0 | [110] | [001] | [1̄10] |
| O14 | 90 | 0 | 0 | [1̄10] | [001] | [1̄10] |
| O15 | 45 | 90 | 45 | [01̄1] | [100] | [011] |
| O16 | 45 | 90 | 135 | [01̄1] | [100] | [011] |
| O17 | 135 | 90 | 45 | [1̄01] | [01̄0] | [101] |
| O18 | 135 | 90 | 135 | [101] | [01̄0] | [101] |

À la fig. 5.11, la dépendance angulaire des champs de résonance (cercles) a été obtenue à partir des résultats expérimentaux de la fig. 5.3 pour les quatre configurations utilisées : H_{OOP0} , H_{OOP45} , H_{OOP90} et H_{IP} . La procédure décrite plus haut a tout d'abord été utilisée pour modéliser la dépendance angulaire de H_{res} du pic de résonance O7 à $T = 292$ K en utilisant les angles $\varphi_c = 90^\circ$, $\theta_c = 56^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$. Des valeurs $H_1 = 1.25 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 4.7 \times 10^5$ A/m ont été déterminées. À l'aide des valeurs de H_1 et H_2 obtenues, les valeurs des angles φ_c , θ_c et ψ_c ont été ajustées (voir le tab. 5.3) pour reproduire la dépendance angulaire du champ de résonance des autres pics (O1 - O6, O8 - O12) pour les quatre configurations utilisées. Les lignes pleines de la fig. 5.11 représentent la dépendance angulaire du champ de résonance pour les orientations O1 à O12.

D'après la fig. 5.11, le modèle (lignes) reproduit très bien les données expérimentales pour des champs de résonance de plus de 10 kOe. Par contre, pour des champs de résonance plus faibles que 10 kOe, le modèle prédit un champ de résonance légèrement plus faible que ce qui est observé expérimentalement. Ceci est consistant avec la présence d'une fraction de nanoagrégats qui seraient superparamagnétiques. En effet, les champs d'anisotropie ressentis par les nanoagrégats superparamagnétiques sont plus faibles que les champs d'anisotropie des nanoagrégats ferromagnétiques. [54] Pour reproduire correctement les données expérimentales, il faudrait donc utiliser des champs d'anisotropie H_1 et H_2 dont la valeur dépend du champ magnétique appliqué H_0 et qui prend en compte une distribution de taille

où les nanoagrégats les plus petits sont superparamagnétiques et les plus gros sont ferromagnétiques.

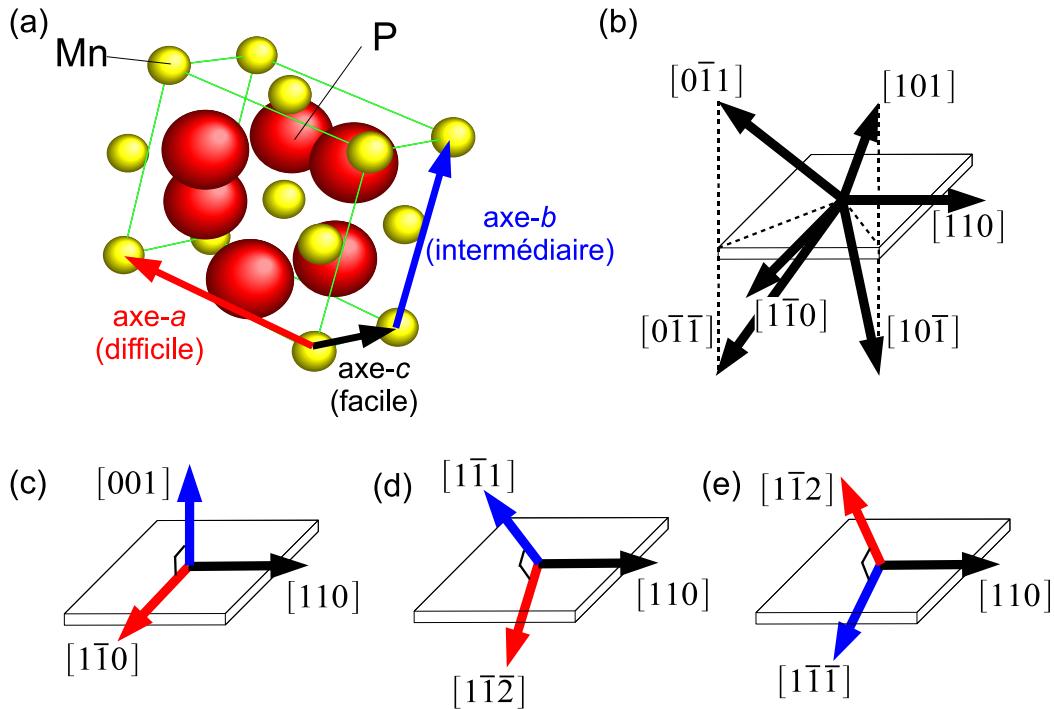


FIGURE 5.12 Représentation schématique des orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP par rapport au substrat de GaP(001). (a) Schéma de la maille orthorhombique de MnP. L'axe-*a*, l'axe-*b* et l'axe-*c* du MnP sont représentés par une flèche rouge, bleue et noire respectivement. (b) L'axe-*c* du MnP est orienté selon les directions $\langle 110 \rangle$ du substrat de GaP(001). Si l'axe-*c* du MnP est orienté spécifiquement dans la direction [110] du GaP, l'axe-*a* et l'axe-*b* du MnP peuvent être orientées dans les directions (c) [1-10] et [001], (d) [1-12] et [1-11], (e) [1-12] et [1-11] du GaP, respectivement. La même logique s'applique lorsque l'axe-*c* est orienté selon les autres directions $\langle 110 \rangle$ du GaP.

Il y a également des pics supplémentaires qui ne sont pas modélisés par les orientations du tab. 5.2. Il est alors logique de croire que ces pics supplémentaires proviennent de nanoagrégats de MnP orientés différemment. En utilisant les mêmes valeurs de H_1 et H_2 déterminées plus tôt, la dépendance angulaire de ces pics supplémentaires peut être modélisée à l'aide des orientations du tab. 5.4 (lignes pointillées sur la fig. 5.11). Pour ces orientations, l'axe-*a* est orientée selon les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP, l'axe-*b* selon $\langle 100 \rangle$ et l'axe-*c* selon $\langle 110 \rangle$.

Récapitulons les résultats obtenus par rapport à l'orientation des nanoagrégats de MnP dans le GaP. Tout d'abord, deux *familles* d'orientations cristallographiques sont présentes

dans les échantillons de GaP:MnP. Dans la première famille d'orientations, l'axe-*a* des nanoagrégats de MnP est aligné selon les directions $\langle\bar{2}11\rangle$ du GaP et l'axe-*b* des nanoagrégats de MnP, selon les directions $\langle111\rangle$ du GaP. Dans la deuxième famille d'orientations, l'axe-*a* du MnP est aligné selon les directions $\langle110\rangle$ du GaP et l'axe-*b* du MnP, selon les directions $\langle100\rangle$ du GaP. L'axe-*c* du MnP est aligné selon les directions $\langle110\rangle$ du GaP dans les deux familles. À la fig. 5.12, un schéma récapitulatif représentant toutes les orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP par rapport au substrat de GaP(001) qui ont été obtenues par FMR est présenté. L'axe-*a*, l'axe-*b* et l'axe-*c* du MnP sont représentés par une flèche rouge, bleue et noire respectivement. Pour chaque flèche, la direction cristallographique du GaP correspondante est indiquée. Ces orientations du MnP ont été confirmées par des mesures de XRD. [27]

5.2.2 Dépendance en fréquence : validation du scénario proposé

La dépendance en fréquence du champ de résonance a été déterminée à partir des résultats présentés à la fig. 5.4. À la fig. 5.13, la dépendance angulaire du champ de résonance des nanoagrégats correspondant à l'orientation O7 mesurée dans la configuration H_{OOP90} est présentée en fonction de la fréquence (même pic de résonance qu'à la fig. 5.10). Les symboles représentent les données expérimentales tandis que les lignes pleines sont les résultats des calculs effectués à l'aide de l'éq. (3.40) avec les mêmes paramètres de calculs que les résultats présentés à la fig. 5.11 (sauf pour la fréquence).

Le modèle (lignes sur la fig. 5.13) reproduit assez bien la dépendance angulaire de H_{res} de l'orientation O7 pour les quatre fréquences utilisées. Autour de $\theta_H = 55^\circ$, le modèle prédit une valeur du champ de résonance légèrement plus élevée que l'expérience pour les fréquences les plus basses. Cette différence est attribuable à la présence d'une fraction de nanoagrégats superparamagnétiques qui diminue la valeur moyenne des champs d'anisotropie H_1 et H_2 . Les autres déviations entre l'expérience et la modélisation sont attribuables à l'erreur engendrée lors de l'extraction du champ de résonance à partir des spectres FMR. Les résultats de la fig. 5.13 augmentent donc notre niveau de confiance sur les valeurs des paramètres φ_c , θ_c , ψ_c , H_1 , H_2 et g déterminées plus tôt.

Pour les autres pics de résonance non présentés (O1 à O6, O8 à O18), l'accord est également excellent pour tous les pics dont la valeur du champ de résonance se situe au-dessus de 10 kOe. Pour les champs de résonance sous 10 kOe, le modèle prédit un champ de résonance plus faible que la valeur observée expérimentalement comme nous l'avions observé plus tôt.

Ce désaccord entre la théorie et l'expérience pour des champs de résonance $\lesssim 10$ kOe

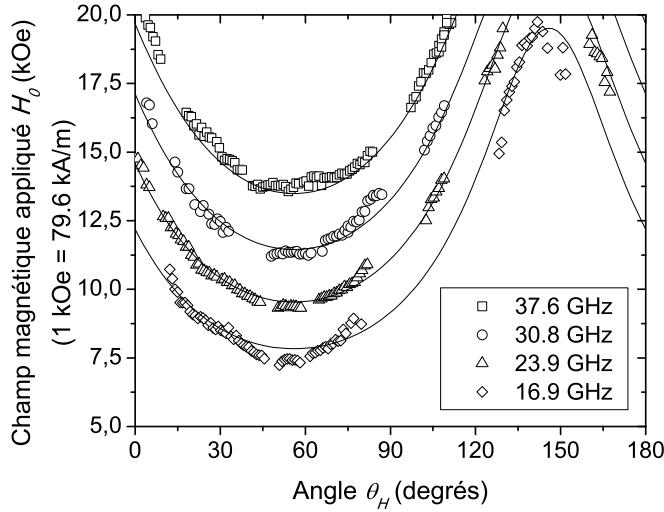


FIGURE 5.13 Dépendance angulaire du champ de résonance des nanoagrégats correspondante à l'orientation O7 ($\varphi_c = 90^\circ$, $\theta_c = 56^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$) dans la configuration H_{OOP90} mesurée à quatre fréquences du champ magnétique alternatif : 16.9, 23.9, 30.8 et 37.6 GHz (échantillon GMP650). Les lignes sont calculées à l'aide des éq. (3.2),(3.9) et (3.40) et des paramètres $H_1 = 1.25 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 4.7 \times 10^5$ A/m et $g = 2$.

est clairement visible sur la fig. 5.14. Sur cette figure, les symboles correspondent à des valeurs expérimentales du champ de résonance lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement aux directions des axes cristallographiques a (triangles), b (carrés) et c (cercles) du MnP, qui correspondent à un axe magnétique difficile, intermédiaire et facile respectivement. L'erreur sur les données expérimentales est plus faible que la grandeur des symboles. La différence entre le modèle et l'expérience pour $H_0 \lesssim 10$ kOe est due à la présence d'une fraction significative de nanoagrégats superparamagnétiques qui ont pour effet de diminuer la valeur moyenne de H_1 et H_2 . Plus le champ appliqué H_0 est faible, plus la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques est grande, plus la valeur moyenne des champs d'anisotropie H_1 et H_2 diminue. Pour modéliser correctement les données expérimentales, il faudrait tenir compte de l'effet des fluctuations thermiques et de la distribution de taille des nanoagrégats, c'est-à-dire, qu'il faudrait calculer la barrière d'énergie Δu en fonction de H_0 [voir l'éq. (3.15)]. La valeur de Δu et de la température T seraient ensuite utilisées pour déterminer la moyenne de la valeur des champs d'anisotropie H_1 et H_2 ressentis par les nanoagrégats à cause du mouvement de l'aimantation provoqué par les fluctuations thermiques. [54] Il faudrait ensuite déterminer la dépendance de H_1 et H_2 en fonction de H_0 afin de calculer un champ de résonance qui correspond à l'expérience.

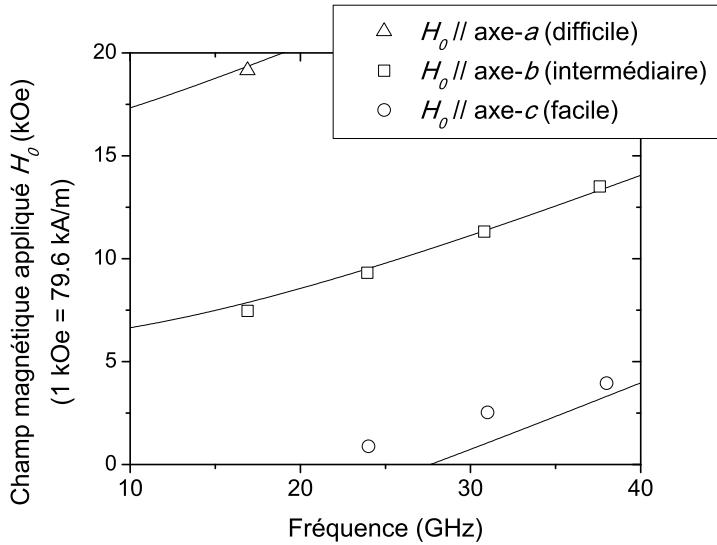


FIGURE 5.14 Dépendance en fréquence du champ de résonance pour un champ magnétique appliqué selon les trois directions cristallographiques principales du MnP (axes *a*, *b* et *c*). L'erreur sur les données expérimentales est plus faible que la grandeur des symboles.

5.2.3 Dépendance en température

À partir des résultats présentés à la fig. 5.5, la dépendance en température du champ de résonance H_{res} a été obtenue pour des nanoagrégats ayant leur axe-*b* parallèle à la direction de H_0 et des nanoagrégats ayant leur axe-*c* du MnP parallèle à la direction de H_0 . Les résultats sont présentés à la fig. 5.15(a). Lorsque H_0 est parallèle à l'axe-*c* du MnP, H_{res} augmente linéairement avec la température (pente de 306.8 Oe/K), sauf pour le dernier point obtenu à $T = 312.6$ K. Lorsque H_0 est parallèle à l'axe-*b* du MnP, la valeur de H_{res} diminue avec la température. De plus, le taux de variation de H_{res} avec la température diminue brusquement vers 295 K, passant de -67.3 Oe/K à -24.9 Oe/K. Ce changement de pente suggère la présence d'un changement de régime à $T = 295$ K.

À la fig. 5.15(b), la variation de H_{res} avec la température lorsque H_0 est parallèle à l'axe-*c* du MnP est comparée pour des nanoagrégats de MnP encastrés dans le GaP (cercles) et pour du MnP sous forme de poudre (carrés). Dans les deux cas, H_{res} augmente linéairement avec la température mais avec des taux de variation différents, soit 306.8 Oe/K pour les nanoagrégats de MnP encastrés dans le GaP et 545.4 Oe/K pour le MnP en poudre.

En modélisant la dépendance angulaire de H_{res} à l'aide de la procédure utilisée plus haut, les valeurs des champs d'anisotropie H_1 et H_2 de l'échantillon GMP650 ont pu être obtenues en fonction de la température. D'après les résultats présentés à la fig. 5.16, les champs d'anisotropie H_1 et H_2 de l'échantillon GMP650 (symboles pleins) diminuent de façon

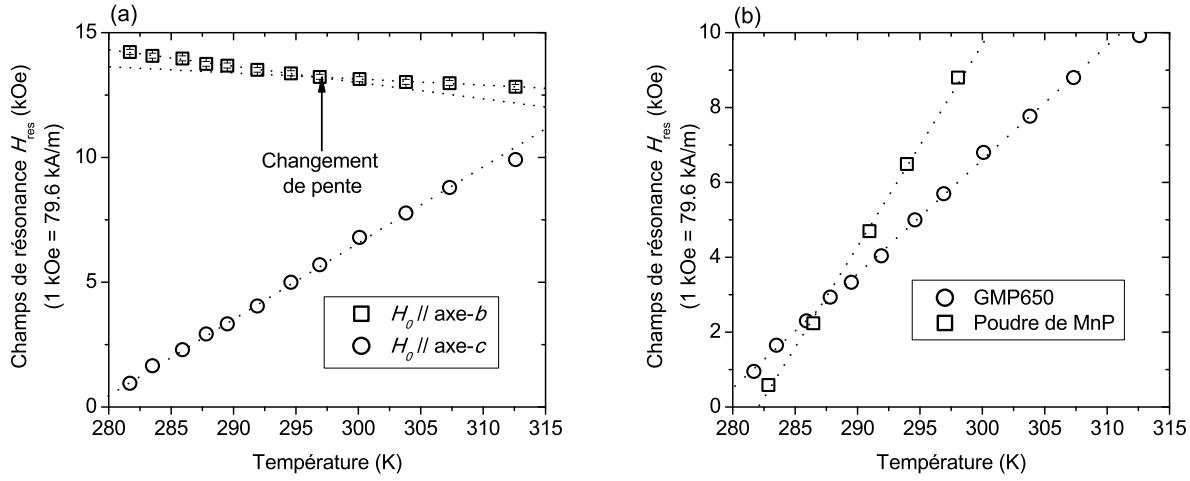


FIGURE 5.15 (a) Dépendance en température du champ de résonance H_{res} lorsque H_0 est parallèle à l'axe- b des nanoagrégats de MnP (carrés) et lorsque H_0 est parallèle à l'axe- c des nanoagrégats de MnP (cercles) de l'échantillon GMP650. (b) Comparaison de la dépendance en température de H_{res} lorsque H_0 est parallèle à l'axe- c des nanoagrégats de MnP (GMP650) et pour du MnP sous forme de poudre (carrés). Lorsqu'il n'y a pas de barres d'erreur, l'erreur est approximativement égale à la grandeur des symboles. Les lignes hachurées servent à mieux lire les tendances des données expérimentales.

monotone au fur et à mesure que la température augmente. Les lignes hachurées représentent une régression linéaire des données expérimentales. En comparaison, les champs d'anisotropie du MnP sous forme de poudre ont été déterminés à l'aide de l'éq. (5.3) en supposant que l'axe- c (facile) des grains de MnP est aligné dans la direction du champ magnétique appliqué H_0 et en utilisant le fait que $H_2/H_1 = 0.30$ aux températures de mesure dans le cas du MnP massif. [22] D'après les résultats, les champs d'anisotropie du MnP sous forme de poudre diminuent plus rapidement avec la température que ceux de l'échantillon GMP650, ce qui suggère que l'ordre ferromagnétique dans l'échantillon GMP650 est plus fort que dans le MnP en poudre.

Étant donné que les paramètres magnétiques M_s , H_1 et H_2 varient fortement avec la température au voisinage de la température de Curie ($T_C = 291$ K pour le MnP massif), il est difficile de comparer les valeurs H_1 et H_2 obtenues à partir de l'échantillon GMP650 avec celles du MnP massif rapportées dans la littérature. En effet, près de la température de Curie, nous ne pouvons plus considérer la valeur de M_s comme étant constante lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Lorsque T est près de T_C ($T_C - T \lesssim 10$ K), l'aimantation mesurée à un champ magnétique H_0 donné est la somme de l'aimantation spontanée et

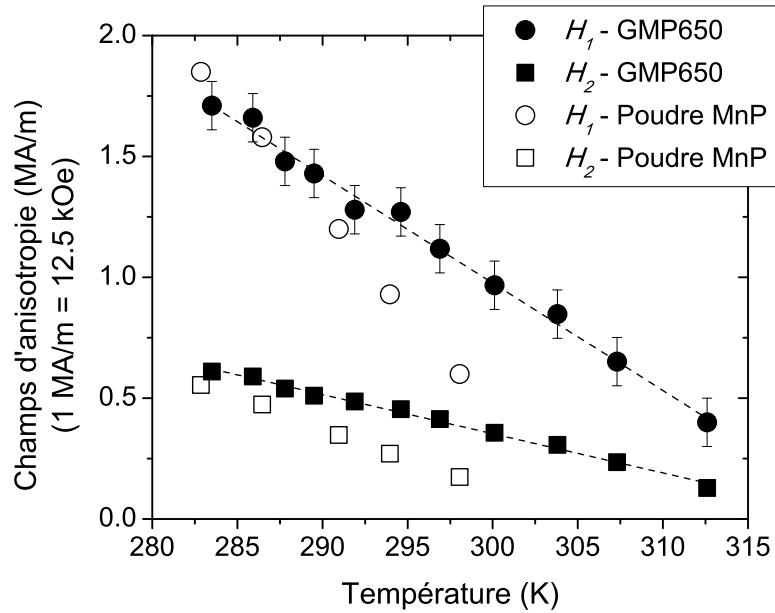


FIGURE 5.16 Dépendance en température des champs d'anisotropie H_1 et H_2 de l'échantillon GMP650 (symboles pleins) et de la poudre commerciale de MnP (symboles vides). Les lignes hachurées représentent une régression linéaire des données expérimentales. Lorsqu'il n'y a pas de barres d'erreur, l'erreur est approximativement égale à la grandeur des symboles.

d'une aimantation induite. [55] Néanmoins, nous pouvons comparer le rapport H_2/H_1 car celui-ci n'inclut pas l'aimantation et varie très peu au voisinage de T_C . [22] À la fig. 5.17, la dépendance en température du rapport H_2/H_1 de l'échantillon GMP650, obtenue à partir de la fig. 5.16, est comparée avec celle du MnP massif obtenue en extrapolant les résultats rapportés dans la réf. [22]. La fig. 5.17 montre que le rapport H_2/H_1 de l'échantillon GMP650 est plus élevé que celui du MnP cristallin massif, déterminé par Huber et Ridgley. [22] Pour expliquer la différence entre la valeur du rapport H_2/H_1 de l'échantillon GMP650 et du MnP cristallin massif, l'hypothèse que les champs d'anisotropie H_1 et H_2 soient composés de plusieurs anisotropies magnétiques et non seulement de l'anisotropie magnétocristalline est la plus plausible.

Dans l'hypothèse où une anisotropie supplémentaire est présente, alors cette anisotropie magnétique supplémentaire doit nécessairement être orientée dans l'une des directions des axes cristallographiques du MnP pour être consistante avec une anisotropie triaxiale. En supposant que le rapport H_2/H_1 des champs d'anisotropie *magnétocristalline* des nanoagrégats de MnP devrait être le même que celui du MnP massif, soit 0.30, trois possibilités sont donc à considérer : 1) la présence d'un axe d'anisotropie supplémentaire H_{suppl} dans la direc-

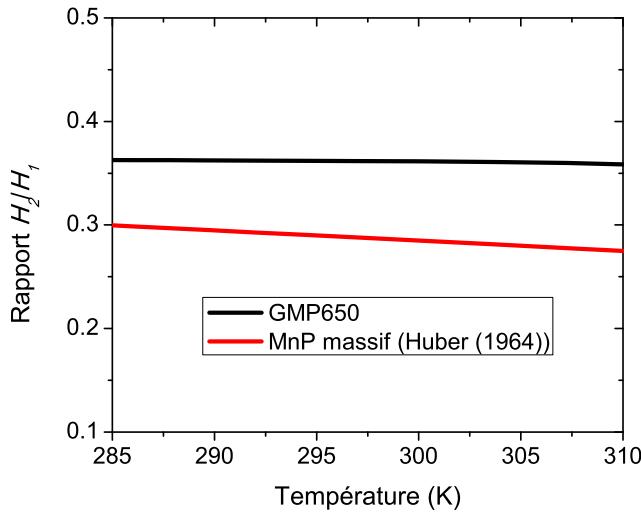


FIGURE 5.17 Dépendance en température du rapport H_2/H_1 de l'échantillon GMP650 (ligne noire) obtenu à partir de la fig. 5.16 et du MnP massif (ligne rouge) tiré des réf. [22, 56].

tion de l'axe-*a* du MnP, où $H_2 / (H_1 + H_{\text{suppl}}) = 0.36$, 2) la présence d'un axe d'anisotropie supplémentaire H_{suppl} dans la direction de l'axe-*b* du MnP, où $(H_2 + H_{\text{suppl}}) / H_1 = 0.36$ et 3) la présence d'un axe d'anisotropie supplémentaire H_{suppl} dans la direction de l'axe-*c* du MnP, où $(H_2 + H_{\text{suppl}}) / (H_1 + H_{\text{suppl}}) = 0.36$.

5.2.4 Sources de l'anisotropie magnétique des nanoagrégats de MnP

Parmi les contributions à l'anisotropie magnétique autres que l'anisotropie magnéto-cristalline, quatre types d'anisotropie sont susceptibles d'être présents dans l'échantillon GMP650. Il y a l'anisotropie de forme qui est due à la forme géométrique des nanoagrégats. Il y a l'anisotropie due aux interactions dipolaires entre les nanoagrégats. Il y a l'anisotropie d'origine magnéto-élastique due aux contraintes mécaniques imposées par la matrice sur les nanoagrégats. Finalement, il y a l'anisotropie de surface dont l'importance augmente avec la réduction de la taille des nanoagrégats. À l'aide de l'information connue sur l'échantillon GMP650, nous allons discuter des différentes possibilités.

Tout d'abord, les images TEM d'échantillons de GaP:MnP présentés dans la réf. [18] montrent clairement que les nanoagrégats ne sont pas sphériques mais sont plutôt de forme cylindrique avec un grand axe orienté selon les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP pour la grande majorité des nanoagrégats. Sachant que l'axe-*c* du MnP est orienté selon les directions $\langle 110 \rangle$

du GaP, ceci indique que l'axe-*c* du MnP est parallèle au grand axe de la forme cylindrique, ce qui signifie qu'il y a un axe magnétique facile parallèle à l'axe-*c* du MnP due à la forme du nanoagrégat. La valeur du champ d'anisotropie produit par la forme cylindrique des nanoagrégats peut être calculée en approximant celle-ci par un ellipsoïde allongé. D'après les images TEM de la réf. [18], le rapport du grand axe sur le petit axe varie entre 1 et 2 et la moyenne est de 1.27 (voir le tab. 2.3). Pour un rapport égal à 1, ce qui correspond à une sphère, le champ de désaimantation est nul. Quand le rapport est égal à 1.27, ceci équivaut à un facteur de désaimantation $N_{\parallel} = 0.27$ pour champ magnétique appliqué parallèlement au grand axe de l'ellipsoïde, et à un facteur de désaimantation $N_{\perp} = 0.365$ pour un champ magnétique appliqué perpendiculairement au grand axe de l'ellipsoïde. [31] Sachant que l'aimantation $M(H_{\max})$ ($H_{\max} = 22$ kOe) de l'échantillon GMP650 à $T = 292$ K est égale à 185 kA/m (obtenue par magnétométrie), alors un champ de désaimantation $H_d = (N_{\parallel} - N_{\perp})M(H_{\max}) = -17.6$ kA/m (-221 Oe) est attendu. Cette valeur est faible par rapport aux champs d'anisotropie H_1 et H_2 (15 700 et 5900 Oe respectivement) et ne peut pas expliquer la différence entre le rapport H_2/H_1 des nanoagrégats de MnP et celui du MnP massif.

À cause de la forme des échantillons (couche mince), l'interaction dipolaire entre les nanoagrégats devrait créer un axe d'anisotropie difficile perpendiculaire au plan de l'échantillon (direction [001] du GaP), ce qui est équivalent à un plan facile dans le plan (001) du GaP. Notons toutefois que ce type d'anisotropie magnétique n'est pas en accord avec notre analyse jusqu'à maintenant (l'axe d'anisotropie supplémentaire devrait être orienté selon l'axe-*a*, *b* ou *c* du MnP). Pour s'assurer que l'anisotropie magnétique créée par l'interaction dipolaire entre les nanoagrégats est négligeable, le champ d'anisotropie due à l'interaction dipolaire peut être estimé à l'aide de l'éq. (3.63) (voir également l'annexe G). En supposant des nanoagrégats sphériques possédant un rayon a de 12 nm et que la fraction volumique occupée par les nanoagrégats est de 0.057 (cette valeur a été déterminée à l'aide des résultats de magnétométrie présentés au chapitre suivant), ceci équivaut à une porosité surfacique P de 0.17 et une distance inter-agrégat D centre à centre de 52 nm. À l'aide de l'éq. (3.63), alors $N_{\text{dip},z}$ est égal à 0.049 lorsque que l'aimantation des nanoagrégats est saturée dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon, ce qui correspond à un champ d'anisotropie $H_{\text{dip}} = N_{\text{dip},z} \times 185$ kA/m = 9.1 kA/m (114 Oe). Comparativement aux champs d'anisotropie H_1 et H_2 , c'est une contribution négligeable sachant qu'elle est en réalité plus faible que 9.1 kA/m étant donné que les nanoagrégats de MnP ne sont pas saturés aux champs de résonance observés.

En ce qui concerne la présence d'une anisotropie d'origine magnéto-élastique, les mesures XRD indiquent que les agrégats de MnP présentent une déformation significative selon l'axe-*c* du MnP. [57] Ceci suggère donc la présence possible d'une anisotropie magnétoélastique

dans la direction de l'axe-*c* du MnP. Quant à l'anisotropie de surface, il est difficile d'estimer la grandeur et la direction d'une telle anisotropie avec l'information disponible. Toutefois, comme nous sommes en présence de nanoagrégats ayant une forme quasi-sphérique, il est raisonnable de supposer, *a priori*, que l'anisotropie de surface est faible.

D'après la discussion ci-haut, il semble qu'une anisotropie supplémentaire H_{suppl} (axe facile) orientée dans la direction de l'axe-*c* du MnP soit le scénario le plus plausible pour expliquer la différence entre le rapport H_2/H_1 des nanoagrégats de MnP comparativement à celui du MnP massif. En effet, les images TEM indiquent que l'anisotropie de forme des nanoagrégats induit une anisotropie magnétique (axe facile) dans la direction de l'axe-*c* du MnP. Également, les mesures XRD indiquent que les agrégats de MnP présentent une déformation significative selon l'axe-*c* du MnP, ce qui devrait induire une anisotropie magnétique d'origine magnéto-élastique dans la direction de l'axe-*c* du MnP. En supposant que H_{suppl} est orienté dans la direction de l'axe-*c* du MnP, la valeur de H_{suppl} peut alors être déduite à l'aide des valeurs de H_1 et H_2 obtenues à partir de la fig. 5.16 et en utilisant le rapport $H_2/H_1 = 0.30$ du MnP massif. Les résultats sont présentés à la fig. 5.18. La dépendance en température du champ de désaimantation H_d (anisotropie de forme) y est également présentée. Le champ de désaimantation H_d a été calculé en utilisant $N_{\parallel} = 0.27$, $N_{\perp} = 0.365$ et la valeur de $M(H_{\max})$ obtenue par VSM ($H_{\max} = 22$ kOe). Les calculs montrent que l'anisotropie de forme ne peut pas expliquer la valeur de H_{suppl} . Le scénario le plus probable est donc que cette anisotropie soit d'origine magnéto-élastique ou de surface.

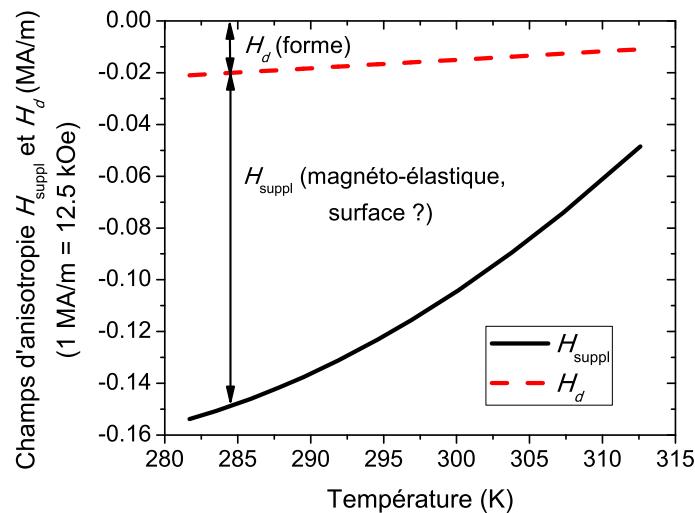


FIGURE 5.18 Dépendance en température de H_{suppl} (ligne pleine noire) et de H_d (ligne hachurée rouge).

5.3 Analyse de la largeur à mi-hauteur

En mesurant la dépendance en angle, en fréquence et en température de la largeur à mi-hauteur ΔH d'un pic de résonance, il est possible d'obtenir de l'information sur les mécanismes des pertes magnétiques et sur les inhomogénéités présentes dans le matériau étudié. Tel que discuté au chap. 3, la largeur à mi-hauteur ΔH dans un ensemble de monocrystaux est la somme de deux contributions, ΔH_{intra} , qui représente les pertes d'un nanoagrégat de MnP, et ΔH_{inter} , qui représente l'élargissement dû à la dispersion sur l'orientation des nanoagrégats et l'intensité des champs d'anisotropie [voir l'éq. (3.60)].

Dans cette section, la dépendance angulaire de ΔH est tout d'abord utilisée pour déterminer l'origine de l'élargissement à mi-hauteur des pics de résonance. Par la suite, la dépendance en fréquence et en température de ΔH sont présentées et discutées.

5.3.1 Estimation de la dispersion angulaire sur l'orientation et l'intensité des champs d'anisotropie à l'aide de la dépendance angulaire de ΔH

La présence de plusieurs pics de résonance dans les spectres FMR peut rendre difficile l'extraction de la dépendance angulaire de ΔH pour un pic représentant une seule orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP. Néanmoins, en choisissant un pic de résonance parmi les plus intenses, ce qui permet d'avoir un rapport signal sur bruit qui est le plus élevé, il est possible d'obtenir des résultats relativement fiables. La dépendance angulaire de ΔH du pic de résonance de l'orientation O1, mesurée dans la configuration $H_{\text{OOP}0}$ à 292 K et 37.6 GHz, a donc été extraite à partir des résultats de la fig. 5.3(a). Les résultats sont présentés à la fig. 5.19.

Sur la fig. 5.19, ΔH varie avec θ_H de façon irrégulière avec un minimum près de $\theta_H = 55^\circ$, ce qui correspond au champ magnétique H_0 appliqué dans la direction de l'axe-*b* du MnP. La dépendance angulaire de ΔH suggère que celle-ci est composée de deux contributions, une première contribution qui est indépendante de l'angle et une deuxième qui est dépendante de l'angle.

Parmi les origines possibles de l'élargissement à mi-hauteur des pics de résonance qui ne varient pas ou presque pas avec l'angle, il y a évidemment les pertes magnétiques d'un seul nanoagrégat de MnP [voir l'éq. (3.50)]. En utilisant une valeur de $\alpha = 0.01$, ce qui est une valeur raisonnable pour un métal ferromagnétique, et les paramètres suivants, $H_1 = 1.25$ MA/m, $H_2 = 0.47$ MA/m, $g = 2$ et $f_0 = 37.6$ GHz, alors nous obtenons effectivement une contribution ΔH_{intra} qui présente une dépendance angulaire très faible (voir la fig. 5.20).

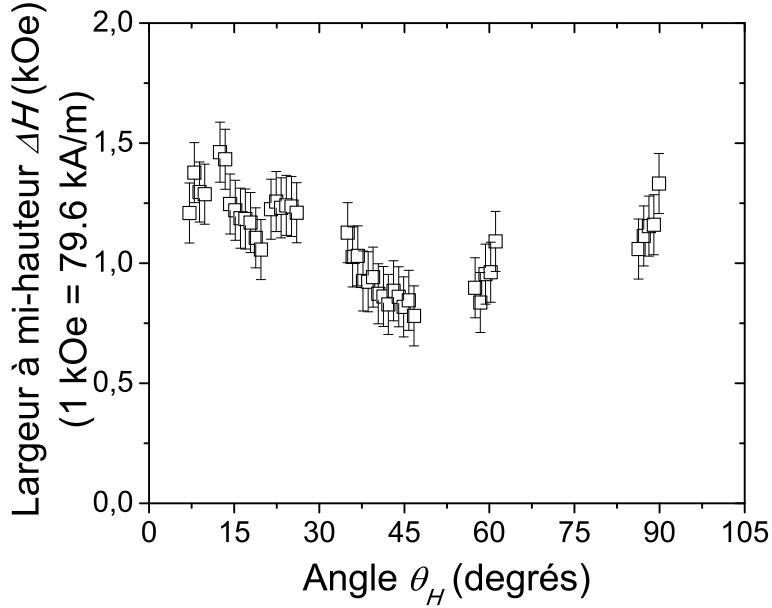


FIGURE 5.19 Dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur ΔH de l'orientation O1 de l'échantillon GMP650, mesurée dans la configuration $H_{\text{OOP}0}$ à $T = 292$ K et $f_0 = 37.6$ GHz.

Également, la conductivité σ du matériau peut contribuer à un élargissement de la largeur à mi-hauteur qui ne dépend pas de l'angle. Cette contribution est causée par les courants de Foucault induits par le champ magnétique alternatif. Dans le cas d'une sphère, lorsque la profondeur de pénétration est beaucoup plus grande que le diamètre de la sphère, ce qui est le cas pour nos nanoagrégats de MnP, alors cette contribution est égale à $\frac{2}{5}\mu_0 M_s r^2 \sigma \omega$. [58] Sachant que $M_s = 185$ kA/m, $r = 13.5$ nm, $\sigma \approx 4 \times 10^5 \frac{1}{\Omega m}$ [59] et $\omega = 2.36 \times 10^{11}$ rad/s, alors $\Delta H_\sigma \approx 0.01$ Oe, ce qui est négligeable.

Quant à la contribution dépendante en angle de la largeur à mi-hauteur, celle-ci peut être expliquée par les raisons suivantes. Tout d'abord, la dispersion sur les orientations ou l'intensité des champs d'anisotropie peuvent provoquer un élargissement ΔH_{inter} qui dépend de l'angle. Ces inhomogénéités peuvent être décrites par une dispersion sur l'intensité, ΔH_1 , ΔH_2 et ΔH_3 , et sur la direction, $\Delta\varphi_c$, $\Delta\theta_c$ et $\Delta\psi_c$, des champs d'anisotropie magnétiques.

Dans l'échantillon GMP650, les origines des variations possibles sur l'intensité des champs d'anisotropie, soit ΔH_1 , ΔH_2 et ΔH_3 , sont multiples. En effet, une dispersion de la forme des nanoagrégats implique une dispersion sur l'intensité du champ de désaimantation, et donc sur l'intensité des champs d'anisotropie. Également, une dispersion sur la contrainte exercée sur les nanoagrégats implique une dispersion sur la contribution magnéto-élastique observée par les nanoagrégats, et par conséquent, une dispersion sur l'intensité des champs

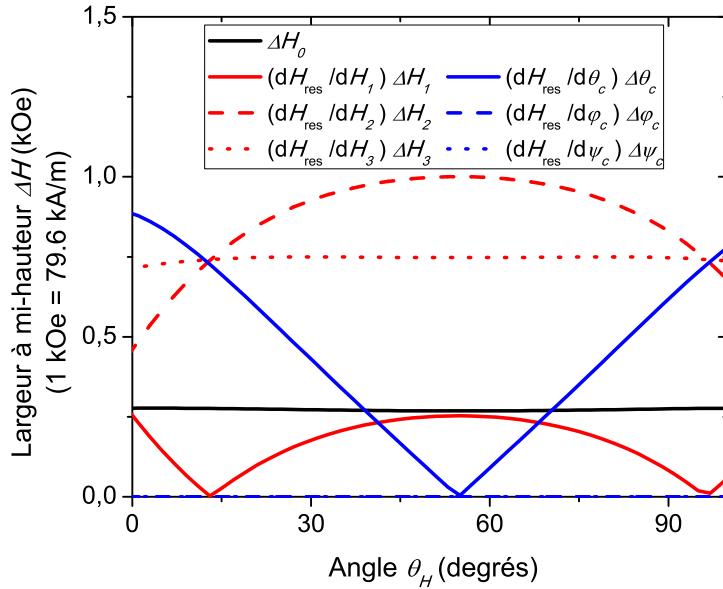


FIGURE 5.20 Dépendance angulaire des contributions possibles à ΔH_{intra} et ΔH_{inter} calculée à l'aide des éq. (3.50) et (3.61) pour l'orientation O1 dans la configuration $H_{\text{OOP}0}$. La dépendance angulaire de chaque contribution à ΔH_{inter} , causée par la dispersion ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , $\Delta\varphi_c$, $\Delta\theta_c$ et $\Delta\psi_c$, est présentée. Les paramètres expérimentaux utilisés pour les calculs sont les suivants : $H_1 = 1.25 \text{ MA/m}$, $H_2 = 0.47 \text{ MA/m}$, $g = 2$ et $f_0 = 37.6 \text{ GHz}$. Une valeur $\alpha = 0.01$ a été utilisée pour le calcul de ΔH_{intra} (ligne noire). Une dispersion en intensité de 1 kOe a été utilisée pour ΔH_1 , ΔH_2 et ΔH_3 (lignes rouges) tandis qu'une dispersion angulaire de 4° a été utilisée pour $\Delta\varphi_c$, $\Delta\theta_c$ et $\Delta\psi_c$ (lignes bleues).

d'anisotropie. Finalement, sachant que le champ d'anisotropie mesuré par FMR de nanoagrégats superparamagnétiques est plus faible que pour des nanoagrégats ferromagnétiques, alors la présence d'une distribution de taille implique nécessairement une dispersion sur l'intensité des champs d'anisotropie.

Comme l'échantillon GMP650 n'est pas un matériau monocristallin et que ce sont les champs magnétocristallins qui dominent l'anisotropie magnétique, une dispersion sur l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP, soit $\Delta\varphi_c$, $\Delta\theta_c$ et $\Delta\psi_c$, implique une dispersion sur l'orientation des champs d'anisotropie, ce qui engendre un élargissement sur la largeur à mi-hauteur des pics de résonance.

La contribution due aux inhomogénéités ΔH_{inter} peut être approximée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta H_{\text{inter}} = \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \varphi_c} \Delta \varphi_c + \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \theta_c} \Delta \theta_c + \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \psi_c} \Delta \psi_c + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial H_i} \Delta H_i. \quad (5.4)$$

Pour déterminer l'origine de la contribution dépendante en angle de ΔH , la dépendance angulaire pour chaque type de dispersion possible, soit ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , $\Delta \varphi_c$, $\Delta \theta_c$ et $\Delta \psi_c$, a été calculée. Les calculs ont été effectués pour des nanoagrégats orientés selon O1 dans la configuration H_{OOP_0} et à l'aide des paramètres suivants : $H_1 = 1.25$ MA/m, $H_2 = 0.47$ MA/m, $g = 2$ et $f_0 = 37.6$ GHz. Une dispersion $\Delta H_i = 1$ kOe (79.6 kA/m), où $i = 1, 2$ et 3 , a été utilisée pour les calculs, tandis qu'une dispersion angulaire de 4° a été utilisée pour $\Delta \varphi_c$, $\Delta \theta_c$ et $\Delta \psi_c$.

Les résultats sont présentés à la fig. 5.20. Ceux-ci montrent que la dépendance angulaire causée par une contribution incluant seulement une dispersion selon ΔH_1 , ΔH_2 ou ΔH_3 ne peut pas expliquer la dépendance angulaire observée expérimentalement. Par contre, une contribution due à une dispersion selon $\Delta \theta_c$ possède une dépendance angulaire qui est très similaire à celle observée expérimentalement. Finalement, dans la configuration considérée, une contribution due à une dispersion selon $\Delta \varphi_c$ ou $\Delta \psi_c$ est nulle.

Les résultats suggèrent donc que la dépendance angulaire de ΔH de l'orientation O1 est principalement due à une dispersion $\Delta \theta_c$ sur l'orientation cristallographique des nanoagrégats avec la possibilité d'une contribution due à une dispersion selon ΔH_1 , ΔH_2 ou ΔH_3 . En considérant le scénario suivant où il y a seulement deux contributions à ΔH , c'est-à-dire, une contribution indépendante de l'angle, représentée par ΔH_{intra} , et une contribution dépendante de l'angle représentée par une dispersion $\Delta \theta_c$, alors les données expérimentales peuvent être reproduites en utilisant des valeurs $\alpha = 0.025$ et $\Delta \theta_c = 4^\circ$ (fig. 5.21).

L'utilisation d'une dispersion de $\Delta \theta_c = 4^\circ$ semble réaliste. En comparaison, la dispersion sur les angles θ_c , ϕ_c et ψ_c pour les trois axes cristallins du MnP, soit l'axe a , b et c , peut être estimée à l'aide des figures de pôles XRD (voir les fig. 2.8 et 2.9). D'après les résultats XRD obtenus pour l'orientation O1, une dispersion $\Delta \theta_c$ approximativement égale à 7° est observée alors qu'une dispersion négligeable est mesurée sur $\Delta \varphi_c$ et $\Delta \psi_c$. Il y a donc une différence de 3° , ce qui indique que le modèle pour expliquer le comportement de ΔH ne tient probablement pas compte de toutes les contributions. De plus, la valeur utilisée pour α (0.025) est relativement élevée. Une contribution due à une dispersion selon ΔH_1 et/ou ΔH_2 ou d'une contribution provenant du fait que les nanoagrégats de MnP ne sont pas saturés devrait probablement être incluse pour obtenir un meilleur accord.

Malgré le fait qu'une valeur pour $\Delta \theta_c$ deux fois plus faible est obtenue à partir de ΔH , l'analyse suggère que la dispersion angulaire des axes cristallins du MnP par rapport au GaP

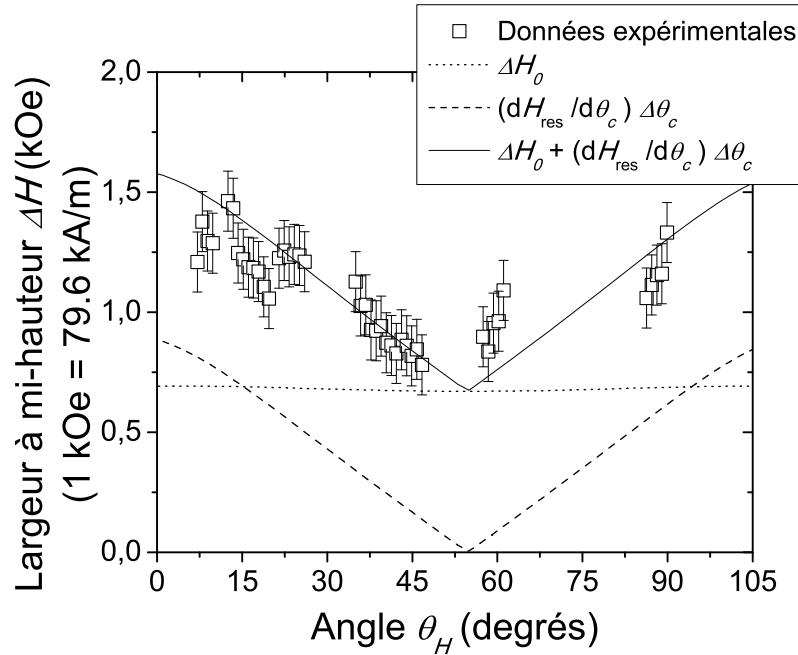


FIGURE 5.21 Dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur ΔH de l'orientation O1, mesurée dans la configuration H_{OOP0} à 292 K et 37.6 GHz (symboles). Les lignes représentent des calculs effectués à l'aide des paramètres expérimentaux suivants : $H_1 = 1.21 \text{ MA/m}$, $H_2 = 0.455 \text{ MA/m}$, $g = 2$ et $f_0 = 37.6 \text{ GHz}$. La ligne pointillée représente la contribution ΔH_{intra} pour $\alpha = 0.025$, la ligne hachurée correspond à $\frac{\partial H_{\text{res}}}{\partial \theta_c} \Delta \theta_c$ pour $\Delta \theta_c = 4^\circ$ et la ligne pleine correspond à la somme des deux contributions à la largeur à mi-hauteur.

est une contribution importante à l'élargissement du pic de résonance pour une orientation cristallographique du MnP donnée.

5.3.2 Dépendance en fréquence et température de la largeur à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur ΔH a été mesurée expérimentalement en fonction de la fréquence pour le pic de résonance apparaissant à $\theta_H = 55^\circ$ et $H_{\text{res}} = 13.5 \text{ kOe}$ dans la fig. 5.3(c). Ce pic de résonance correspond à la somme des pics de résonance des orientations O7, O8 et O9.

Les résultats qui sont présentés dans la fig. 5.22(a) indiquent que ΔH diminue de façon linéaire avec la fréquence lorsque celle-ci augmente (pente négative). Selon ce qui est rapporté dans la littérature, les pertes magnétiques intrinsèques augmentent linéairement avec la fréquence de H_{ac} (pente positive). Ceci indique la superposition d'un autre phénomène plus important qui doit être considéré pour expliquer les résultats de la fig. 5.22(a). À la

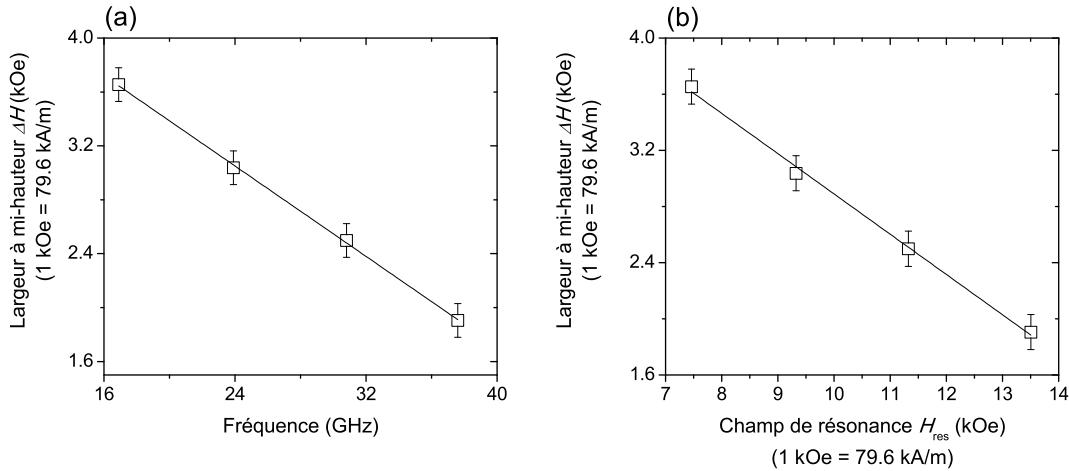


FIGURE 5.22 (a) Dépendance de ΔH en fonction de la fréquence mesurée expérimentalement pour le pic de résonance apparaissant à $\theta_c = 55^\circ$ et $H_{\text{res}} = 13.5$ kOe dans la fig. 5.3(c) (symboles). La ligne correspond à une régression linéaire des données qui donne une pente égale à $-83.8 \text{ Oe(GHz)}^{-1}$ et une ordonnée à l'origine égal à 5.06 kOe. (b) Dépendance de ΔH en fonction du champ de résonance correspondant pour le même pic de résonance qu'en (a). La ligne correspond à une régression linéaire des données qui donne une pente égale à -0.287 (sans dimensions) et une ordonnée à l'origine égal à 5.76 kOe.

fig. 5.22(b), la largeur à mi-hauteur ΔH est tracée en fonction du champ de résonance. Nous remarquons que plus le champ magnétique appliqué est élevé, plus la largeur à mi-hauteur diminue.

La largeur à mi-hauteur ΔH du même pic de résonance a également été mesurée en fonction de la température. D'après les résultats présentés à la fig. 5.23, ΔH diminue lorsque la température augmente et semble tendre vers une valeur $\approx 1.3 - 1.4$ kOe.

Une raison qui pourrait expliquer le comportement de ΔH en fonction de la fréquence et la température est le fait que les nanoagrégats de MnP ne sont pas saturés aux champs de résonance observés combiné à la présence d'une dispersion selon $\Delta\varphi_c$, $\Delta\theta_c$, $\Delta\psi_c$, ΔH_1 , ΔH_2 et/ou ΔH_3 . Dans le cas du comportement de ΔH en fonction de la température, le champ de résonance devient suffisamment élevé à $T = 307$ K pour saturer les nanoagrégats, ce qui expliquerait pourquoi ΔH atteint un plateau.

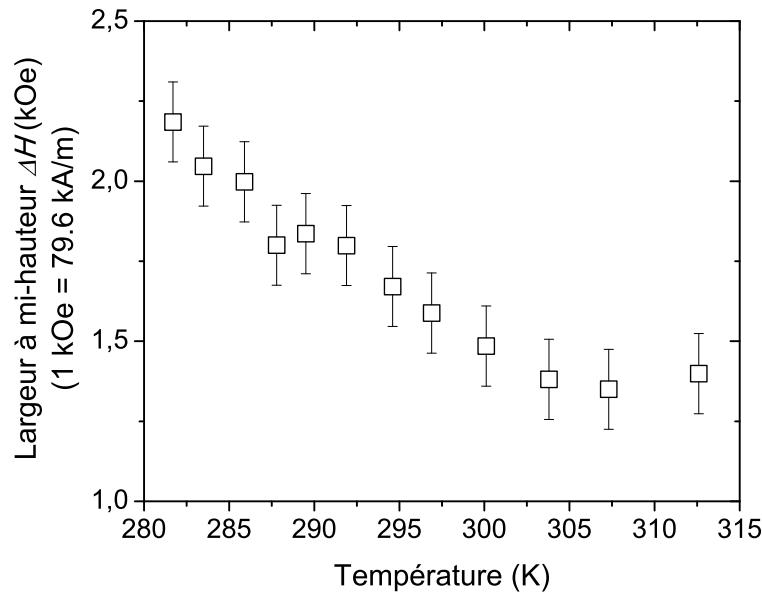


FIGURE 5.23 Dépendance de ΔH en fonction de la température mesurée expérimentalement pour le pic de résonance apparaissant à $\theta_c = 55^\circ$ et $H_{\text{res}} = 13.5$ kOe dans la fig. 5.3(c).

5.4 Aire sous les pics de résonance : détermination de la proportion de nanoagrégats selon leur orientation cristallographique

Il est démontré à l'annexe I que la susceptibilité magnétique a la forme d'une courbe lorentzienne près de la résonance. L'aire S de la courbe lorentzienne est alors proportionnelle à l'aimantation M du matériau ferromagnétique. Lors d'une mesure de FMR, la variation de $\eta\chi''$ est mesurée en fonction du champ magnétique appliqué, où η est le facteur de remplissage [voir l'éq. (4.8)]. L'aire d'un pic de résonance est alors proportionnel à ηM . Dans le cas de l'échantillon GMP650, chaque orientation cristallographique O_i , où $i = 1 - 18$, possède donc un facteur de remplissage η_i correspondant, qui est proportionnel au volume total occupé par les nanoagrégats de l'orientation O_i . En supposant que les nanoagrégats ont tous la même aimantation et que celle-ci reste constante à une température donnée, le ratio des aires des pics de résonance ferromagnétique permet donc de trouver la fraction volumique relative de MnP pour chaque orientation cristallographique O_i .

Les spectres FMR de l'échantillon GMP650 obtenus à 37.6 GHz et $T = 292$ K (fig. 5.3) ont été utilisés pour obtenir la fraction relative volumique correspondante aux différentes

orientations. À cette fréquence, les pics de résonance ont une largeur à mi-hauteur plus faible qu'aux fréquences plus basses, ce qui permet de réduire l'incertitude des paramètres de lissage et d'obtenir ainsi des résultats plus précis.

Une première analyse de la valeur de l'aire des pics de résonance a permis de faire les constatations suivantes. Premièrement, l'aire des pics peut varier en fonction de l'intensité et la direction du champ magnétique appliqué H_0 . Par exemple, l'aire d'un pic peut varier d'un facteur ≈ 3 dépendamment si le champ magnétique est appliqué selon l'axe- c (facile) ou b (intermédiaire) du nanoagrégat de MnP. Ceci pourrait être expliqué par la présence de nanoagrégats superparamagnétiques. En effet, lorsque H_0 est parallèle à l'axe- c , alors le champ de résonance H_{res} est beaucoup plus faible que lorsque H_0 est parallèle à l'axe- b . Or, plus le champ magnétique appliqué H_0 est faible, plus la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques dans un ensemble de nanoagrégats sera grande [voir l'éq. (3.15)], ce qui contribue à la diminution de l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ d'un ensemble de nanoagrégats, et donc de l'aire sous la courbe du pic de résonance associé à cet ensemble de nanoagrégats. Deuxièmement, l'aire des pics varie également en fonction de la direction du champ magnétique alternatif H_{ac} . Par exemple, les données montrent que, dans le cas où H_0 est parallèle à l'axe- b du MnP, l'aire d'un pic est approximativement trois fois plus élevée lorsque H_{ac} est parallèle à l'axe- c du MnP que s'il est parallèle à l'axe- a (difficile) du MnP, ce qui n'est pas surprenant étant donné que l'anisotropie magnétocristalline du MnP favorise l'alignement de l'aimantation dans la direction de l'axe- c du MnP.

Afin d'augmenter le niveau de fiabilité des résultats, la valeur des aires des pics de résonance utilisée pour calculer la fraction relative volumique a donc été obtenue dans les mêmes conditions de mesures, c'est-à-dire, la même intensité et direction du champ magnétique appliqué H_0 et du champ magnétique alternatif H_{ac} . En sélectionnant judicieusement les spectres FMR et les conditions de mesure, la fraction relative volumique de chaque orientation a pu être déterminée en calculant le rapport des aires des pics de résonance par rapport à chaque orientation. Pour déterminer l'erreur sur les résultats obtenus, la fraction volumique d'une orientation cristallographique a été calculée à l'aide de plusieurs spectres FMR obtenus selon différentes directions du champ magnétique appliqué. Une erreur de 10 % a été déterminée. Nous allons donc considérer que l'erreur sur la fraction volumique obtenue par FMR est de $\pm 10 \%$.

À partir de la fig. 5.3, nous pouvons préalablement déduire les égalités suivantes : $S(O1) = S(O4)$, $S(O2) = S(O3) = S(O5) = S(O6)$, $S(O7) = S(O10)$, $S(O8) = S(O9) = S(O11) = S(O12)$ et $S(O15) = S(O16) = S(O17) = S(O18)$. Notons que les orientations O1 - O12 correspondent à des nanoagrégats de MnP dont l'axe- b est aligné dans les directions $\langle 111 \rangle$ du GaP, tandis que les orientations O13 - O18 correspondent à des nanoagrégats de MnP

dont l'axe-*b* est orienté dans les directions $\langle 001 \rangle$ du GaP. La détermination de l'aire sous les pics de résonance a permis d'obtenir les résultats présentés dans la fig. 5.24.

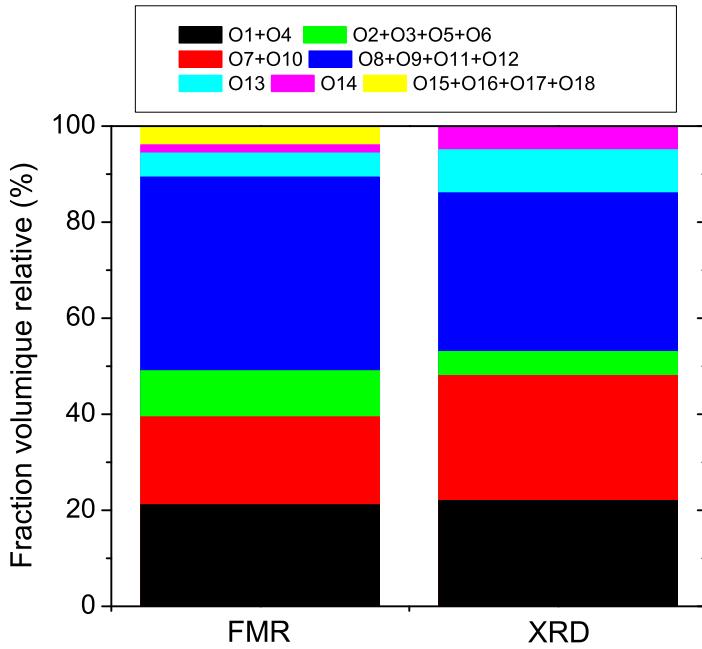


FIGURE 5.24 Fraction volumique occupée par les nanoagrégats de MnP pour les différentes orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP obtenue à partir de l'aire des spectres FMR mesurés à 37.6 GHz. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par XRD (tirés de la réf. [27]).

Les résultats montrent que les nanoagrégats ayant leur axe-*b* orienté dans les directions $\langle 001 \rangle$ du MnP (O13 - O18) sont minoritaires tandis que les nanoagrégats ayant leur axe-*b* orienté dans les directions $\langle 111 \rangle$ du MnP (O1 - O12) sont fortement majoritaires. Parmi les orientations O13 - O18, nous remarquons que l'orientation O13 est dominante alors que parmi les orientations O1 - O12, ce sont les orientations O1, O4, O7, O8, O9, O10, O11 et O12 qui dominent. Dans la fig. 5.24, les résultats obtenus par XRD (tirés de la réf. [27]) sont comparés avec les résultats obtenus par FMR. Sachant que l'erreur sur les données obtenues par XRD est approximativement égale à $\pm 10\%$, nous pouvons affirmer que des résultats similaires sont obtenus à l'aide des deux méthodes. Finalement, notons que, d'après les résultats XRD, les orientations O15 - O18 ne sont pas présentes alors que, d'après les résultats FMR, elles représentent 4% des nanoagrégats, ce qui n'est pas significatif compte tenu de l'incertitude sur la mesure.

5.5 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la spectroscopie de résonance ferromagnétique pour obtenir de l'information sur la structure magnétique des épicouches de GaP:MnP crues à une température de croissance de 650°C en effectuant des mesures en fonction de plusieurs paramètres comme l'angle du champ magnétique appliqué, la température et la fréquence du champ d'excitation. Notamment, nous avons clairement établi le lien entre les propriétés magnétiques (H_1 et H_2) avec la structure cristallographique (φ_c , θ_c et ψ_c) et la géométrie du matériau granulaire (taille des agrégats). Ce faisant, nous avons démontré la pertinence d'utiliser une méthode comme la spectroscopie de résonance ferromagnétique en complémentarité avec des techniques de caractérisation structurale (TEM et XRD) pour comprendre la texture cristallographique et les propriétés magnétiques de ce type de matériau.

La spectroscopie FMR mesurée en fonction de l'angle du champ magnétique a permis de déterminer que les épicouches de GaP:MnP crues à 650°C possèdent une forte anisotropie magnétique dont l'origine principale est l'anisotropie magnétocristalline des nanoagrégats de MnP. La modélisation de la dépendance angulaire du champ de résonance a permis de déduire l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP par rapport à la matrice de GaP et de mettre en évidence deux familles d'orientations possibles dans l'échantillon GMP650. Dans la première famille, l'axe-*b* du MnP (axe magnétique intermédiaire) est orienté dans les directions $\langle 111 \rangle$ du GaP, tandis que dans la deuxième famille, l'axe-*b* est orienté dans les directions $\langle 001 \rangle$ du GaP. De plus, d'après l'analyse de la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur d'un pic de résonance donné, la dispersion de l'orientation cristallographique du MnP par rapport au GaP est une contribution majeure à l'élargissement du pic de résonance. Finalement, la détermination de l'aire sous les pics de résonance a permis d'obtenir la fraction volumique relative de chaque orientation cristallographique du MnP.

Les résultats montrent que le modèle utilisé n'est pas tout à fait en accord avec l'expérience pour des champs de résonance faibles ($H_{\text{res}} \lesssim 10$ kOe). Pour expliquer ce désaccord, nous avons suggéré qu'une fraction d'agrégats de MnP sont superparamagnétiques, ce qui contribue à diminuer le champ magnétique d'anisotropie apparent. Ceci est cohérent avec l'observation que l'aire des pics de résonance est beaucoup plus faible à des champs de résonance faibles.

L'analyse des résultats FMR suggère également que les propriétés magnétiques intrinsèques du MnP sont modifiées dans les épicouches de GaP:MnP en comparaison avec le MnP massif. Notamment, la diminution beaucoup plus lente de la valeur des champs d'anisotropie de l'échantillon GMP650 en fonction de la température, comparativement au MnP en poudre, suggère que l'ordre ferromagnétique des nanoagrégats de MnP dans l'échantillon

GMP650 est plus fort que celui du MnP massif. De plus, la différence entre le rapport H_2/H_1 des nanoagrégats de MnP avec celui du MnP massif suggère la présence d'une anisotropie magnétique supplémentaire, en plus de l'anisotropie magnétocristalline. D'après les calculs réalisés, le scénario le plus probable est que cette anisotropie supplémentaire soit d'origine magnéto-élastique ou de surface.

Chapitre 6

Magnétométrie

6.1 Introduction

La magnétométrie permet de mesurer le comportement de l'aimantation macroscopique d'un échantillon, alors que la résonance ferromagnétique (FMR) mesure le champ magnétique effectif perçu par les moments magnétiques élémentaires dans l'échantillon. Malgré cette différence fondamentale, la magnétométrie permet de valider une partie de l'information obtenue par FMR, et également, d'obtenir de l'information complémentaire. Alors que la résonance ferromagnétique est une excellente méthode pour étudier la structure magnétique des échantillons lorsque ceux-ci sont saturés ou quasi-saturés, la magnétométrie est un outil qui permet, entre autres, d'étudier le comportement magnétique des échantillons lorsque ceux-ci ne sont pas saturés. Par exemple, elle permet de mesurer l'aimantation rémanente et le champ coercitif de l'échantillon, ce qui est de l'information pertinente pour comprendre les mécanismes de renversement quasi-statique de l'aimantation.

À ce stade-ci, il est pertinent de rappeler quelques définitions. Tout d'abord, l'aimantation spontanée d'un monodomaine ferromagnétique est constante pour une température donnée et elle est égale à l'aimantation à saturation M_s . À titre informatif, l'aimantation spontanée du MnP monocristallin (massif) à $T = 0$ K (M_0) est égale à 477 emu/cm³ (kA/m). [22] En présence d'un ensemble d'agrégats ferromagnétiques de MnP encastrés dans une matrice paramagnétique et qui n'interagissent pas entre eux, l'aimantation M de cet ensemble devrait donc être égale à la moyenne de la projection du vecteur d'aimantation M_s des nanoagrégats sur la direction du champ magnétique appliqué H_0 , multipliée par le rapport du volume V_n occupé par les nanoagrégats puis divisé par le volume total V_e occupé par l'épicouche. L'aimantation à saturation de l'épicouche de GaP:MnP est alors appelée l'aimantation à saturation effective M_{eff} , qui est égale à $M_s(V_n/V_e)$, où V_n est le volume occupé par les nanoagrégats et V_e est le volume de l'épicouche, incluant la matrice de GaP et les nanoagrégats.

À titre d'exemple, une courbe d'hystérésis caractéristique de l'échantillon GMP650 obtenue à 180 K avec le champ magnétique H_0 appliqué dans la direction [1̄10] du GaP est présentée à la fig. 6.1(a). L'aimantation rémanente M_r y est définie comme étant l'aimanta-

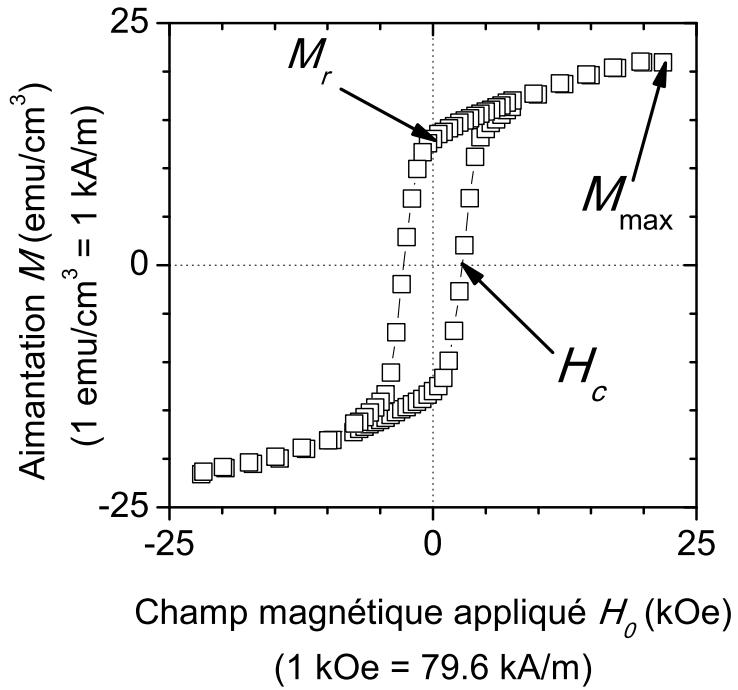


FIGURE 6.1 (a) Courbe d'hystérésis mesurée à $T = 180$ K pour l'échantillon GMP650. La champ magnétique est appliqué selon la direction [110] du GaP. M_r correspond à l'aimantation rémanente, H_c au champ coercitif et M_{\max} à l'aimantation mesurée au champ maximal permis par le VSM (22 kOe).

tion à champ nul, le champ coercitif H_c , comme étant le champ magnétique où l'aimantation est nulle et l'aimantation à champ maximal M_{\max} , comme étant l'aimantation lorsque $H_0 = 22$ kOe. Notons que la courbe d'hystérésis n'est pas tout à fait saturée pour $H_0 = 22$ kOe, en accord avec la présence d'une forte anisotropie magnétique, ce qui veut dire que M_{\max} est inférieure à l'aimantation à saturation effective M_{eff} .

Dans ce chapitre, la variation de l'aimantation est présentée en fonction de trois paramètres : l'intensité du champ magnétique appliqué, la direction du champ magnétique appliqué et la température de l'échantillon. Tout d'abord, la dépendance de l'aimantation rémanente en fonction de la direction du champ magnétique appliqué est utilisée pour déterminer la fraction volumique de MnP pour chaque orientation de l'axe facile. La dépendance de l'aimantation rémanente en fonction de la température est ensuite présentée et discutée. Par après, la dépendance de l'aimantation en fonction de l'intensité du champ magnétique est présentée en fonction de la température. Les résultats sont analysés avec le modèle utilisé jusqu'à maintenant, qui suppose que les nanoagrégats sont des monodomains ferromagnétiques uniformes (macrospins). Finalement, le renversement de l'aimantation des

nanoagrégats de MnP est étudié. Notamment, la courbe d'hystérésis complète est analysée avec un modèle qui suppose que le renversement de l'aimantation des nanoagrégats de MnP correspond à un renversement cohérent des spins dans le nanoagrégat. La dépendance du champ coercitif en fonction de la direction du champ magnétique et de la température est également présentée.

6.2 Détermination de l'orientation des axes faciles des nanoagrégats et de l'aimantation à saturation effective à l'aide de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente

Il a été démontré dans la réf. [60] que la mesure de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente, appelée également mesure de la dispersion angulaire des axes faciles d'anisotropie, permet d'obtenir la fraction volumique relative de nanoagrégats pour chaque orientation de l'axe facile (axe-*c* du MnP) et l'aimantation effective M_{eff} d'une éprouvette de GaP:MnP. Cette méthode suppose que tous les agrégats sont des monodomains ferromagnétiques uniformes ($V_n = V_{\text{fm}}$) et qu'il n'y a pas d'interaction entre les nanoagrégats. La première hypothèse est justifiée par l'analyse dimensionnelle effectuée au chap. 3 tandis que la deuxième hypothèse est justifiée par le calcul effectué à la sous-section 5.2.4 du chap. 5.

La procédure expérimentale de cette technique de mesure est schématisée à la fig. 6.2. Tout d'abord, l'aimantation M_s d'un nanoagrégat est alignée selon l'axe facile dans l'une des deux directions possibles. L'aimantation totale est donc nulle (Étape 1). Un champ magnétique suffisamment intense (22 kOe) est appliqué pour que l'aimantation de chaque nanoagrégat soit parallèle ou presque au champ magnétique appliqué (Étape 2). Ensuite, le champ magnétique est supprimé et l'aimantation des nanoagrégats s'aligne selon l'axe facile (Étape 3). L'aimantation rémanente totale est alors la somme des projections de \vec{M}_s des nanoagrégats sur la direction du champ magnétique appliqué préalablement. Finalement, l'aimantation rémanente totale du système est alors mesurée. Ces étapes sont ensuite répétées pour différents angles du champ magnétique par rapport à l'échantillon.

L'analyse des résultats exige que l'on ait une idée de la direction cristallographique de l'axe facile des nanoagrégats par rapport au GaP. D'après les résultats obtenus par FMR, l'axe facile des nanoagrégats est aligné selon les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP. Dans une maille cubique, il y a douze directions $\langle 110 \rangle$. Toutefois, en terme d'axes d'anisotropie magnétique, les directions cristallographiques colinéaires, comme par exemple $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$, ne sont pas

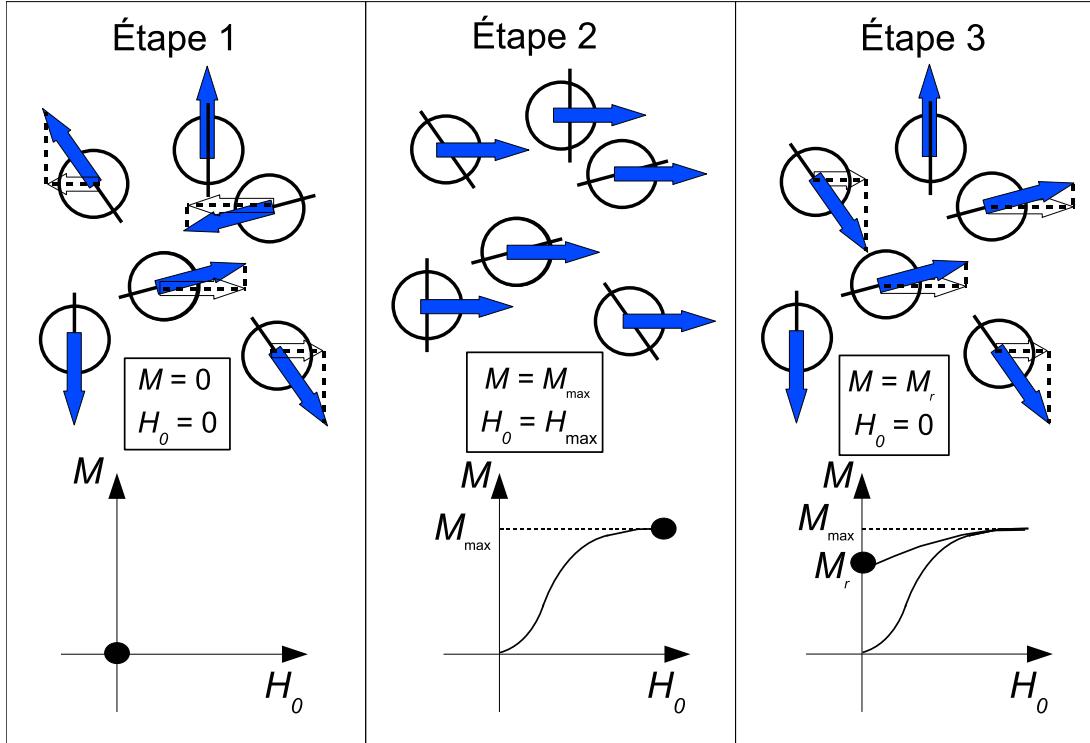


FIGURE 6.2 Procédure en trois étapes de la mesure expérimentale de la dispersion angulaire de l'anisotropie magnétique. Le haut de la figure représente les nanoagrégats (cercles) ayant un axe facile (ligne noire pleine) et une aimantation à saturation uniforme (flèche bleue). La flèche blanche représente la projection de l'aimantation sur la direction du champ magnétique appliqué. Les graphiques dans le bas de la figure représentent l'aimantation totale (point noir) mesurée dans la direction du champ appliqué.

distinguables, ce qui donne six directions $\langle 110 \rangle$, que nous appellerons Oi_{facile} , où $i_{\text{facile}} = 1$ à 6. Ces six directions sont illustrées à la fig. 6.3(a) et sont numérotées de (1) à (6).

En utilisant les hypothèses énoncées plus haut sur l'état magnétique des agrégats et sachant qu'il y a six orientations de l'axe facile, alors l'aimantation rémanente M_r totale de l'échantillon GMP650 s'exprime à partir des éq. (3.55) et (3.58), c'est-à-dire,

$$M_r = M_{\text{eff}} \sum_{i=1}^6 c_i m_{ri} = M_{\text{eff}} \sum_{i=1}^{18} a_i m_{ri} = M_{\text{eff}} \langle m_{ri} \rangle, \quad (6.1)$$

où m_{ri} est l'aimantation rémanente d'un nanoagrégat dont l'axe facile est orienté selon i_{facile} (voir la fig. 6.3) et $\langle m_{ri} \rangle$ est la moyenne de m_{ri} . Les coefficients c_i représentent la fraction volumique relative pour chaque orientation Oi_{facile} de l'axe facile, tandis que les coefficients a_i

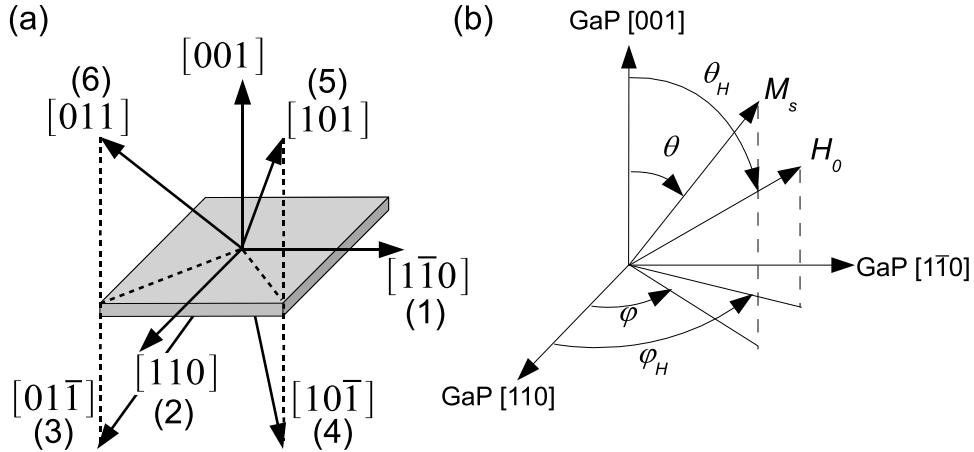


FIGURE 6.3 (a) Représentation schématique des directions $\langle 110 \rangle$ du GaP, colinéaires avec les axes- c (facile) du MnP. (b) La direction du champ magnétique appliqué H_0 et la direction de l'aimantation M_s d'un nanoagrégat sont décrites par les angles θ_H , φ_H et θ , φ respectivement.

représentent la fraction volumique relative pour chaque orientation O_i , où $a_1 + a_4 + a_{13} = c_1$, $a_7 + a_{10} + a_{14} = c_2$, $a_2 + a_{11} + a_{15} = c_3$, $a_3 + a_8 + a_{17} = c_4$, $a_5 + a_{12} + a_{18} = c_5$ et $a_6 + a_9 + a_{16} = c_6$ (voir les tab. 5.3 et 5.4). L'aimantation à saturation effective M_{eff} est égale à $M_s(V_n/V_e)$ où V_n est le volume occupé par les nanoagrégats et V_e est le volume total de l'épicouche. Rappelons que nous supposons que $V_n = V_{\text{fm}}$, c'est-à-dire, que tous les nanoagrégats sont ferromagnétiques (pas de nanoagrégats superparamagnétiques).

L'aimantation rémanente m_{ri} d'un nanoagrégat est la projection de la direction de son aimantation (aligné selon l'axe facile) sur la direction du champ magnétique appliqué, ce qui correspond à la projection de l'axe facile (parallèle aux directions $\langle 110 \rangle$ du GaP) sur la direction du champ magnétique appliqué. À la fig. 6.4, l'aimantation rémanente m_{ri} en fonction de la direction du champ magnétique appliqué, exprimée par $\theta_H \cos \varphi_H$ et $\theta_H \sin \varphi_H$, est calculée pour les six directions $\langle 110 \rangle$ du GaP qui sont numérotées de (1) à (6) (voir la fig. 6.3).

La dépendance angulaire de l'aimantation rémanente M_r de l'échantillon GMP650 a été mesurée à $T = 180$ K. Une cartographie de l'aimantation rémanente mesurée expérimentalement en fonction de la direction du champ magnétique appliqué est présentée à la fig. 6.5 (cercles bleus).

La modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide de l'éq. (6.1). Lors de la modélisation, les coefficients c_i sont initialement utilisés comme paramètres d'ajustement pour modéliser la dépendance angulaire de M_r . Il a été supposé que les coefficients c_3 à

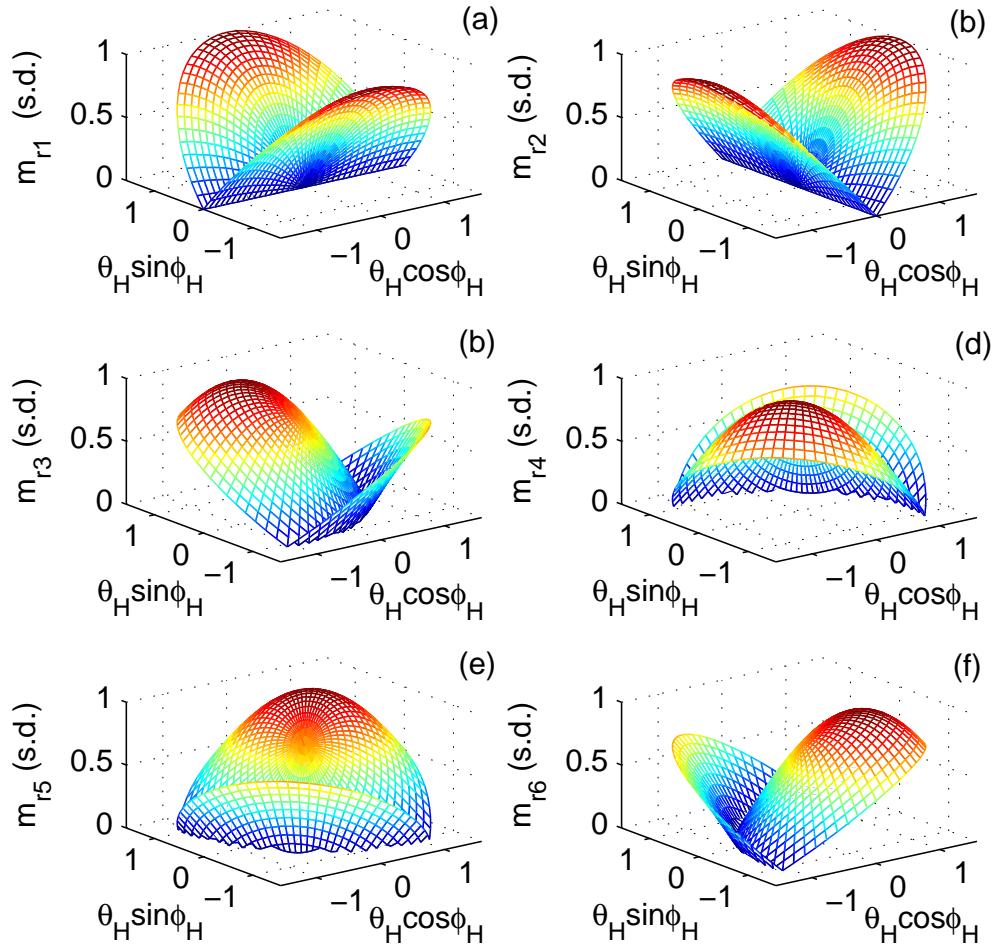


FIGURE 6.4 Projection de la direction de l'aimantation du MnP lorsque celle-ci est alignée selon l'axe facile (qui correspond aux directions $\langle 110 \rangle$ du GaP) sur la direction du champ aimantant (exprimée par $\theta_H \cos \varphi_H$ et $\theta_H \sin \varphi_H$). Chaque sous-figure représente $m_{ri} (\theta_H \cos \varphi_H, \theta_H \sin \varphi_H)$ correspondant à chacune des six directions représentées à la fig. 6.3(a) : (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5 et (f) 6.

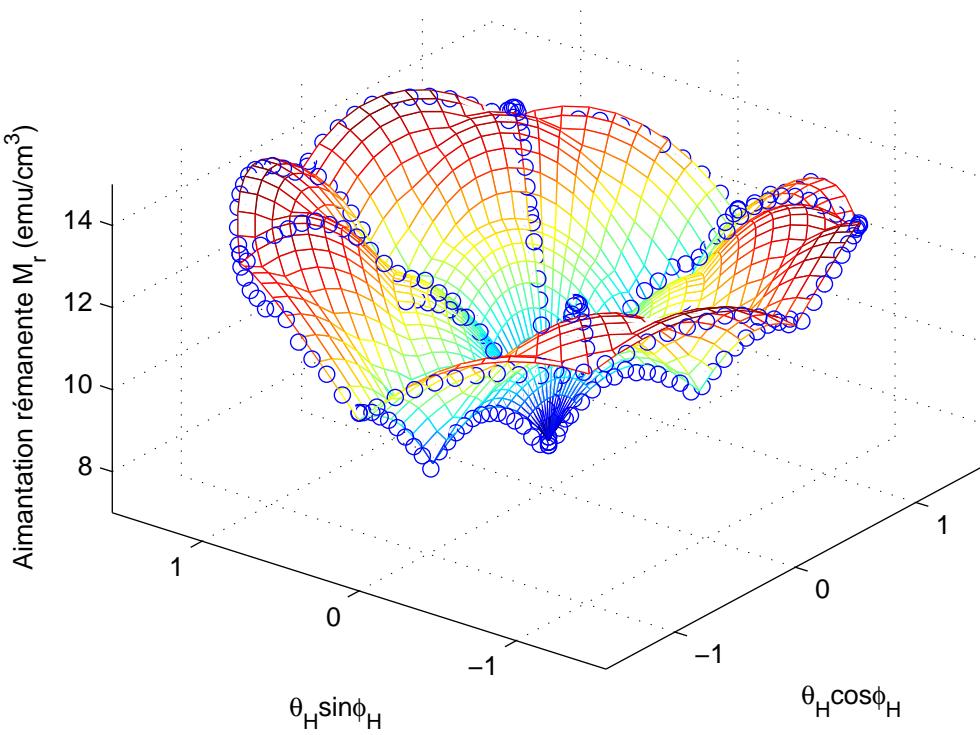


FIGURE 6.5 Cartographie angulaire de l'aimantation rémanente de l'échantillon GMP650 mesurée à $T = 180$ K (cercles bleus). La surface colorée représente le résultat du calcul effectué à l'aide de l'éq. (6.1). L'axe des x est exprimé en terme de $\theta_H \cos \varphi_H$ et l'axe des y en terme de $\theta_H \sin \varphi_H$.

c_6 sont égaux à cause de la symétrie du substrat. Ensuite, le paramètre M_{eff} est ajusté à l'amplitude observée. Pour les résultats obtenus à $T = 180$ K, des valeurs de $c_1 = 0.289$, $c_2 = 0.215$, $c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = 0.124$ et $M_{\text{eff}} = 21.3$ emu/cm³ ont été obtenues. Le résultat est représenté par la surface colorée de la fig. 6.5. L'erreur maximale sur la valeur de l'aimantation mesurée expérimentalement est approximativement $\pm 10\%$. Nous pouvons donc considérer que l'erreur sur les valeurs de c_1 à c_6 et M_{eff} est du même ordre.

En comparant les valeurs des coefficients c_1 à c_6 obtenues par la dépendance angulaire de l'aimantation avec les résultats obtenus par la spectroscopie FMR (fig. 6.6), des résultats similaires sont obtenus. Nous avons donc deux techniques expérimentales qui permettent d'avoir une très bonne estimation de la quantité de nanoagrégats pour les différentes orientations cristallographiques. Notons que ces résultats concordent assez bien avec ceux obtenus par XRD [27], où l'erreur est approximativement $\pm 10\%$.

D'après la fig. 6.1(a), l'aimantation M_{max} à $T = 180$ K, lorsque H_0 est parallèle à la

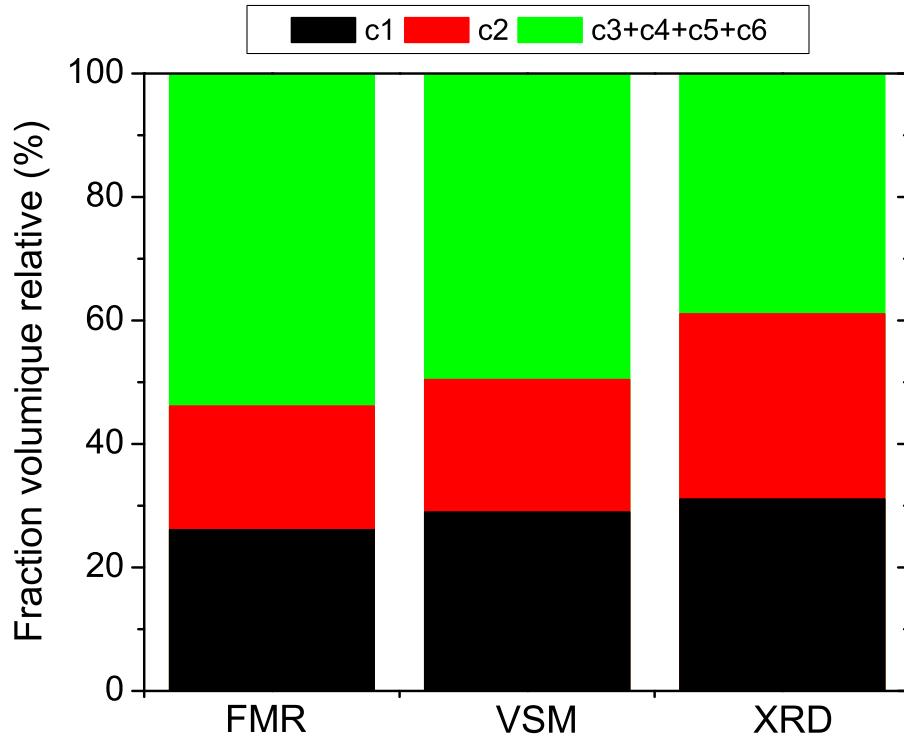


FIGURE 6.6 Comparaison de la fraction volumique de nanoagrégats de MnP pour chaque orientation de l'axe facile magnétique obtenue en fonction de trois méthodes expérimentales : FMR, VSM et XRD.

direction $[1\bar{1}0]$ du GaP, est de 21.5 emu/cm³, ce qui est approximativement la même valeur que celle de M_{eff} (21.3 emu/cm³), que nous venons de déterminer. Compte tenu de l'erreur sur la méthode de mesure de l'aimantation ($\pm 10 \%$), nous obtenons donc un bon accord. Ceci indique également que les nanoagrégats sont presque saturés pour $H_0 = 22$ kOe.

Le fait que le modèle utilisé concorde remarquablement bien avec les données expérimentales supporte les hypothèses selon lesquelles les nanoagrégats sont des monodomains uniformes. Effectivement, la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente observée serait très différente dans le cas où les nanoagrégats seraient multidomains ou si l'aimantation serait non uniforme. Finalement, il est important de souligner que cette méthode permet de trouver l'aimantation à saturation effective M_{eff} , qui est proportionnelle à l'aimantation à saturation (ou spontanée) M_s des nanoagrégats dans l'hypothèse où tous les nanoagrégats sont ferromagnétiques.

6.3 Dépendance en température de l'aimantation

La dépendance en température de l'aimantation rémanente a tout d'abord été mesurée à l'aide de la procédure expérimentale suivante. L'échantillon a été chauffé à une température de 320 K. Un champ magnétique de 22 kOe (1.75 MA/m) a ensuite été appliqué dans la direction [110] du GaP. Par après, l'échantillon a été refroidi jusqu'à la température de l'azote liquide (77 K), le champ magnétique a été retiré puis l'aimantation rémanente de l'échantillon a été mesurée. L'azote liquide a graduellement été remplacé par un flux d'azote dont la température était de 105 K. L'aimantation rémanente de l'échantillon a ensuite été mesurée en augmentant la température.

En utilisant la méthodologie développée à la sous-section précédente, nous pouvons déduire l'aimantation à saturation effective M_{eff} à partir de celle de l'aimantation rémanente M_r [éq. (6.1)]. Cette méthode suppose que tous les nanoagrégats sont ferromagnétiques (aucun nanoagrégat superparamagnétique). Rappelons que $M_{\text{eff}} = M_s(V_{\text{fm}}/V_e)$ où M_s est l'aimantation à saturation (ou spontanée) d'un nanoagrégat de MnP, $V_{\text{fm}} = V_n - V_{\text{spm}}$ est le volume occupé par les nanoagrégats ferromagnétiques, V_{spm} est le volume occupé par les nanoagrégats superparamagnétiques, V_n est le volume occupé par tous les nanoagrégats et V_e est le volume total de l'épicouche.

La valeur du rapport V_n/V_e peut donc être estimée en supposant que l'aimantation spontanée M_s des nanoagrégats de MnP est égale à celle du MnP massif pour une température donnée. En utilisant la valeur de M_{eff} mesurée à $T = 105$ K, où tous les nanoagrégats devraient être ferromagnétiques, i.e. $V_{\text{fm}} = V_n$, une valeur de 0.057 a été déterminée pour le ratio V_n/V_e .

En comparaison, la fraction volumique occupée par les nanoagrégats de l'échantillon GMP650 est de 0.073 ± 0.03 d'après l'analyse TEM. Malgré la grande incertitude sur la valeur obtenue par TEM, l'ordre de grandeur est le même, ce qui augmente notre confiance dans notre méthodologie. Mentionnons tout de même qu'il aurait été surprenant d'obtenir des valeurs identiques avec les deux méthodes pour les raisons suivantes : 1) le volume magnétique des nanoagrégats de MnP pourrait être plus faible que le volume déterminé par TEM (par exemple, à cause de la présence d'une couche non ferromagnétique à la surface des nanoagrégats) ou 2) sachant qu'il y a du Mn_2P dans l'échantillon GMP650 (détecté par XRD [57]), la valeur de la fraction volumique déterminée par TEM inclut le volume total occupé par les nanoagrégats de MnP et du Mn_2P , alors que la méthode par VSM n'inclut que les nanoagrégats de MnP.

Étant donné qu'il est attendu qu'une fraction significative de nanoagrégats deviennent superparamagnétiques lorsque la température est près de la température de Curie, nous ne

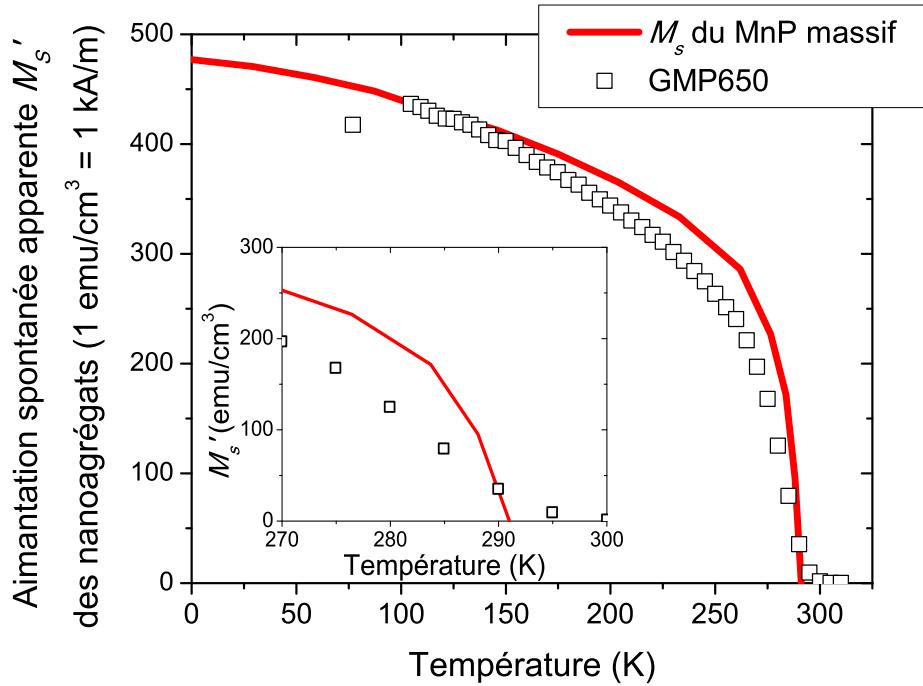


FIGURE 6.7 Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente M'_s des nanoagrégats de l'échantillon GMP650 (symboles carrés) et de l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge) selon la réf. [22]. L'encadré est un zoom autour de la température de Curie du MnP.

pouvons plus négliger V_{spm} lorsque nous analysons le comportement de l'aimantation pour une température près de T_C . Pour tenir compte du fait que V_{spm} n'est pas toujours négligeable, nous allons définir un nouveau paramètre, soit l'aimantation spontanée apparente M'_s des nanoagrégats, qui sera égale à $M_s (V_{\text{fm}}/V_n)$. Si tous les nanoagrégats sont ferromagnétiques ($V_{\text{spm}} = 0$ ou $V_{\text{fm}} = V_n$), alors l'aimantation spontanée apparente M'_s devient égale à l'aimantation spontanée M_s . Par contre, M'_s sera plus faible que M_s si une fraction non négligeable de nanoagrégats sont superparamagnétiques ($V_{\text{spm}} \neq 0$). À la fig. 6.7, la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente M'_s (symboles carrés), qui correspond à l'aimantation rémanente M_r divisée par $(V_n/V_e) \langle m_{ri} \rangle$, est présentée et comparée avec l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge) obtenue de la réf. [22]. Notons que l'aimantation spontanée du MnP fut obtenue par Huber et Ridgley en utilisant la méthode développée par Smith. [55] Celui-ci a montré que la courbe de la dépendance de l'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué, mesurée dans la direction de l'axe magnétique facile d'un monocristal massif, change brusquement de pente à une valeur de M égale à M_s ,

où le changement de pente signifie que l'aimantation de tous les domaines magnétiques est alignée avec le champ magnétique appliqué. Dans notre cas, il est pertinent de mentionner que la mesure de l'aimantation spontanée apparente se fait sans champ magnétique appliqué ($H_0 = 0$), ce qui élimine complètement la possibilité de la présence d'une aimantation induite, contrairement à la méthode développée par Smith.

D'après la fig. 6.7, l'aimantation spontanée M_s de l'échantillon GMP650 possède une aimantation spontanée plus faible à 77 K qu'à 105 K (à ces températures, $M'_s = M_s$). Ce résultat est en accord avec ceux rapportés antérieurement [18], où il a été rapporté que l'aimantation d'épicouches de GaP:MnP mesurée en fonction de la température ($H_0 = 1$ kOe) est maximale à une température de 111 K. La raison de ce comportement n'est pas encore claire mais la présence d'un changement de phase magnétique du MnP est une hypothèse à considérer. Dans l'encadré de la fig. 6.7, l'aimantation spontanée apparente devient nulle vers 295-300 K, ce qui est relativement près de la température de Curie rapportée dans la littérature pour le MnP massif (291 K). Nous remarquons également que la diminution de M'_s des nanoagrégats de MnP avec la température est moins abrupte que la diminution de M_s du MnP massif, ce qui est en accord avec l'hypothèse que les nanoagrégats deviennent superparamagnétiques lorsque la température s'approche de la température de Curie.

L'aimantation de l'échantillon GMP650 a aussi été mesurée en fonction de la température avec un champ magnétique appliqué ($H_0 = 50$ Oe) pour confirmer la présence de nanoagrégats superparamagnétiques. Deux mesures ont été effectuées. Une première mesure où l'échantillon a tout d'abord été chauffé à 320 K, suivi de l'application d'un champ magnétique de 50 Oe. L'échantillon a ensuite été refroidi jusqu'à une température de 255 K (toujours avec le champ de 50 Oe). L'aimantation a ensuite été mesurée en augmentant graduellement la température (cercles rouges sur la fig. 6.8). Une deuxième mesure a été effectuée en chauffant l'échantillon à 320 K, puis en refroidissant l'échantillon jusqu'à 255 K sans appliquer de champ magnétique. Un champ magnétique de 50 Oe a ensuite été appliqué et l'aimantation a été mesurée en chauffant graduellement l'échantillon (triangles bleus sur la fig. 6.8). Les résultats sont comparés avec la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente rapportée à fig. 6.7 (carrés noirs sur la fig. 6.8).

Lorsqu'un champ magnétique $H_0 = 50$ Oe est appliqué lors du refroidissement (cercles rouges sur la fig. 6.8), l'aimantation M mesurée à $T = 255$ K pour $H_0 = 50$ Oe est égale à l'aimantation spontanée apparente M'_s . Par contre, au fur et à mesure que la température augmente, l'aimantation spontanée apparente (mesurée avec $H_0 = 0$) diminue à une température plus faible (environ 10 K de différence) que l'aimantation mesurée avec $H_0 = 50$ Oe. Lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique appliqué lors du refroidissement, l'aimantation mesurée à $T = 255$ K et $H_0 = 50$ Oe est nulle (triangles bleus sur la fig. 6.8). Lorsque que la température

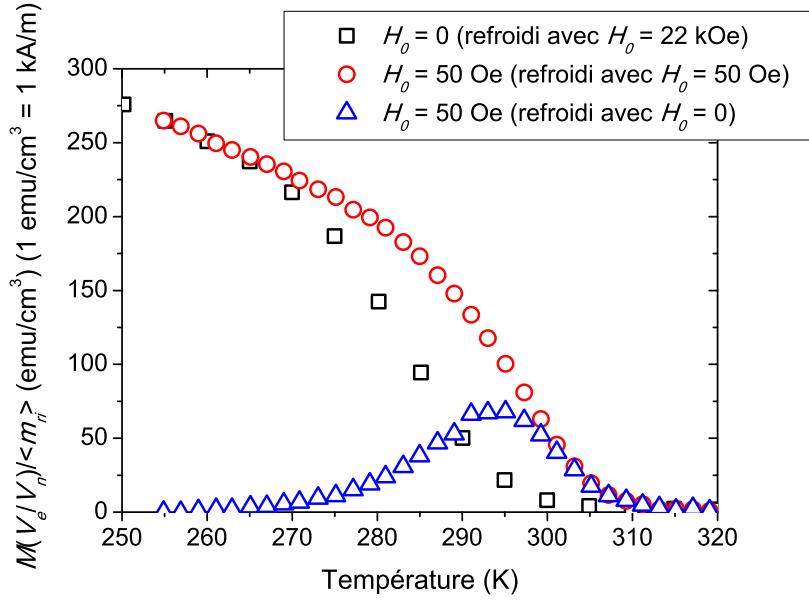


FIGURE 6.8 Dépendance en température de l'aimantation M de l'échantillon GMP650 divisée par $(V_n/V_e) \langle m_{ri} \rangle$ pour trois expériences différentes : 1) $H_0 = 0$ (refroidi avec $H_0 = 22$ kOe), 2) $H_0 = 50$ Oe (refroidi avec $H_0 = 50$ Oe) et 3) $H_0 = 50$ Oe (refroidi avec $H_0 = 0$).

augmente, l'aimantation mesurée augmente graduellement pour atteindre un maximum vers $T = 294$ K. Ensuite, l'aimantation diminue et devient égale à l'aimantation mesurée avec un champ magnétique appliqué lors du refroidissement.

Ce comportement peut s'expliquer par la présence de nanoagrégats superparamagnétiques. En effet, lorsqu'il n'y a pas de champ appliqué pendant le refroidissement, l'aimantation de chaque nanoagrégat s'aligne dans l'une des deux directions faciles. Comme il y a un grand nombre d'agrégats dans l'échantillon GMP650, l'aimantation totale de l'échantillon GMP650 s'annule. En appliquant un champ magnétique très faible, puis en augmentant la température, l'aimantation totale de l'échantillon GMP650 va augmenter graduellement puis atteindre un maximum lorsque l'énergie thermique $k_B T$ sera égale à la barrière d'énergie moyenne Δu_{moy} que doit surmonter l'aimantation d'un nanoagrégat pour que l'aimantation s'aligne avec le champ magnétique appliqué. Cette température s'appelle la température de blocage T_b dont nous avons discuté brièvement au chap. 3. Ces mesures démontrent donc clairement qu'il y une fraction significative de nanoagrégats superparamagnétiques lorsque T s'approche de T_C .

D'après la fig. 6.8, la température de blocage est approximativement de 294 K. De plus, lorsqu'il y a un faible champ magnétique appliqué (50 Oe), l'aimantation devient nulle vers 310 K. Ceci suggère que les nanoagrégats de MnP dans l'échantillon GMP650 possèdent une

température de Curie ≈ 20 K plus élevée que la température de Curie du MnP massif. Nous reviendrons sur cet aspect au chap. 7, où nous pourrons comparer la réponse magnétique d'échantillons de GaP:MnP ayant différentes distributions de taille de nanoagrégats. Par contre, il est intéressant de rappeler, comme nous l'avons mentionné au chap. 2, que Huber et Ridgley ont obtenu, d'une part, une température de Curie $T_C = 291$ K à l'aide de l'aimantation spontanée. [22] D'autre part, à partir de mesures obtenues dans le régime paramagnétique, la température de Curie paramagnétique $\theta_C = 312$ K a également été obtenue par extrapolation de la loi de Curie-Weiss à $1/\chi = 0$. Une différence de plus de 20 K est observée entre les deux valeurs. Il semble que le comportement des nanoagrégats de MnP soit plus près de celui prévu par la théorie du champ moléculaire, selon laquelle $T_C = \theta_C$, comparativement au MnP massif, qui s'en écarte significativement.

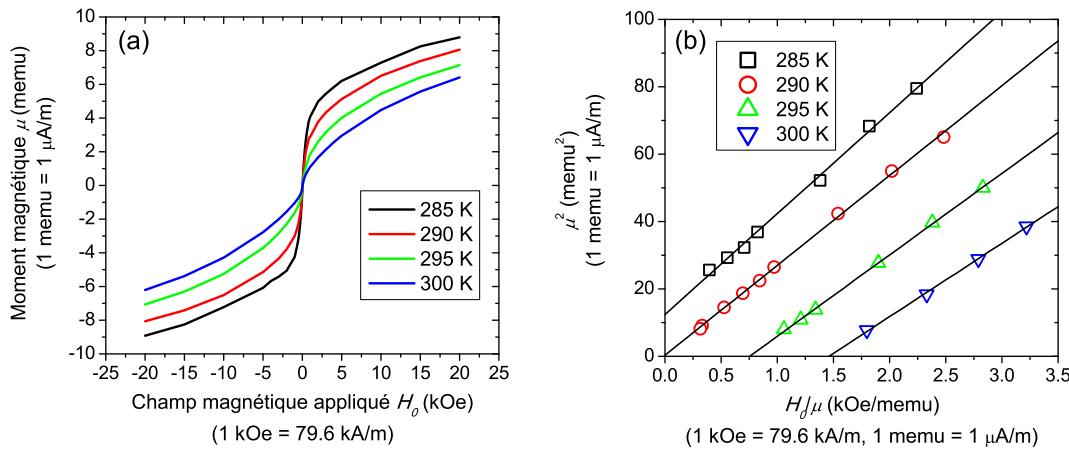


FIGURE 6.9 (a) Courbes d'hystérésis de la poudre de MnP commerciale mesurée à différentes températures autour de T_C . (b) M^2 en fonction de H_0/M pour les différentes températures.

Il est également intéressant de noter qu'une température de Curie plus élevée a été rapportée par Moreno *et al.* [16, 52] dans le cas d'échantillons composés de nanoagrégats de MnAs encastrés dans une matrice de GaAs en comparaison avec le MnAs massif (≈ 12 K d'augmentation). Ces mêmes auteurs ont suggéré que la présence de contraintes mécaniques sur les nanoagrégats de MnAs par la matrice de GaAs, menant à la déformation de la maille cristalline des nanoagrégats de MnAs, expliquerait cette augmentation [61], ce qui est supporté par des calculs théoriques. [62] Il est donc intéressant de noter que les mesures XRD indiquent que les agrégats de MnP dans les épicouches de GaP:MnP présentent une déformation selon l'axe-*c* du MnP. [57] Moreno *et al.* ont également suggéré que la présence de Ga dans les nanoagrégats de MnAs pourrait augmenter la température de Curie. En effet, le composé MnGa possède une température de Curie de plus de 400 K. La température de

Curie des nanoagrégats $\text{MnAs}_{1-x}\text{Ga}_x$ (330 K) serait donc entre la température de Curie du MnAs (318 K) et de celle du MnGa. Toutefois, notons que des mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Parallel electron energy-loss spectroscopy, PEELS) indiquent que le contenu en Ga dans les nanoagrégats de MnP des épicouches de GaP:MnP est de moins de 0.5 % [18], ce qui nous permet d'éliminer cette possibilité.

À titre comparatif, la température de Curie de la poudre commerciale de MnP a été déterminée en utilisant la méthode développée par Arrott. [63] Selon cette méthode, la courbe d'hystérésis est mesurée à des températures autour de la température de Curie T_C . Les données sont ensuite analysées en traçant M^2 en fonction de H_0/M , ce qui permet d'obtenir des droites. La température de Curie correspond à la température dont la droite passe par l'origine. D'après la fig. 6.9, la température de Curie de la poudre commerciale de MnP est ≈ 290 K, ce qui est en accord avec la température de Curie du MnP rapportée dans la littérature (291 K).

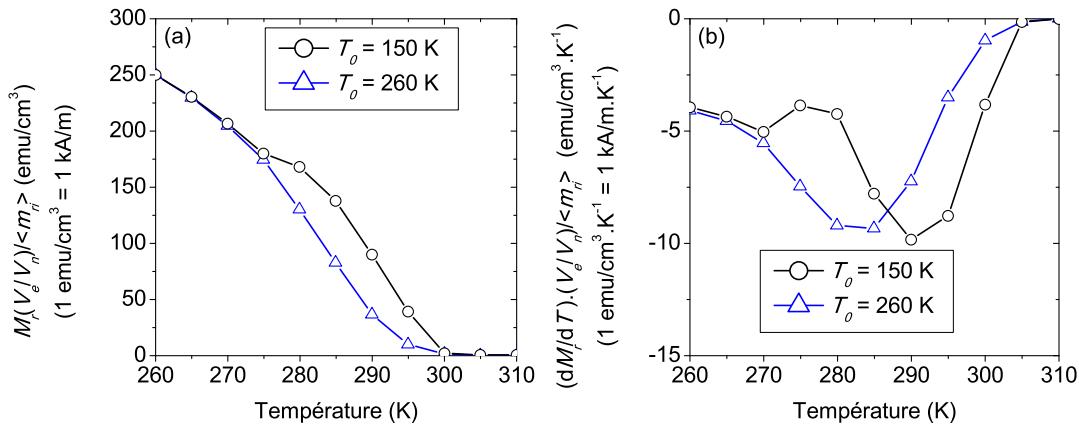


FIGURE 6.10 (a) Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente de l'échantillon GMP650 selon deux températures de refroidissement T_0 : 150 K (cercles noirs) et 260 K (triangles bleus). (b) Dérivée de l'aimantation spontanée apparente $M_r (V_n/V_e) \langle m_{ri} \rangle$ en fonction de la température pour les deux températures de refroidissement.

Les mesures expérimentales ont également démontré que la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente de l'échantillon GMP650 dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. La dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente a donc été mesurée en utilisant la procédure expérimentale expliquée au début de la sous-section mais en refroidissant l'échantillon jusqu'à des températures T_0 de 150 K et 260 K, au lieu de 77 K.

Lorsque l'échantillon est refroidi jusqu'à une température de 260 K [triangles bleus sur la

fig. 6.10(a)], le même comportement de l'aimantation spontanée apparente en fonction de la température est obtenu que précédemment, où l'échantillon avait été refroidi jusqu'à 77 K. Toutefois, si l'échantillon est refroidi jusqu'à 150 K, alors le comportement de l'aimantation spontanée apparente avec l'augmentation de la température diffère lorsque la température dépasse 275 K [cercles noirs sur la fig. 6.10(a)].

Deux minimums sont observés dans la dérivée de l'aimantation spontanée apparente par rapport à la température [fig. 6.10(b)]. Ce comportement atypique de l'aimantation spontanée apparente est reproductible mais avec une intensité variable.

Ce phénomène peut être attribué à la nature intrinsèque du MnP. En effet, le MnP possède une transition de phase méconnue à $T = 282$ K. Celle-ci peut être observée dans des conditions très particulière, c'est-à-dire lorsque le champ magnétique appliquée est très faible (< 5 Oe), et également, elle dépend de l'histoire thermique du MnP. [24, 64]

6.4 Dépendance de l'aimantation en fonction de l'intensité du champ magnétique

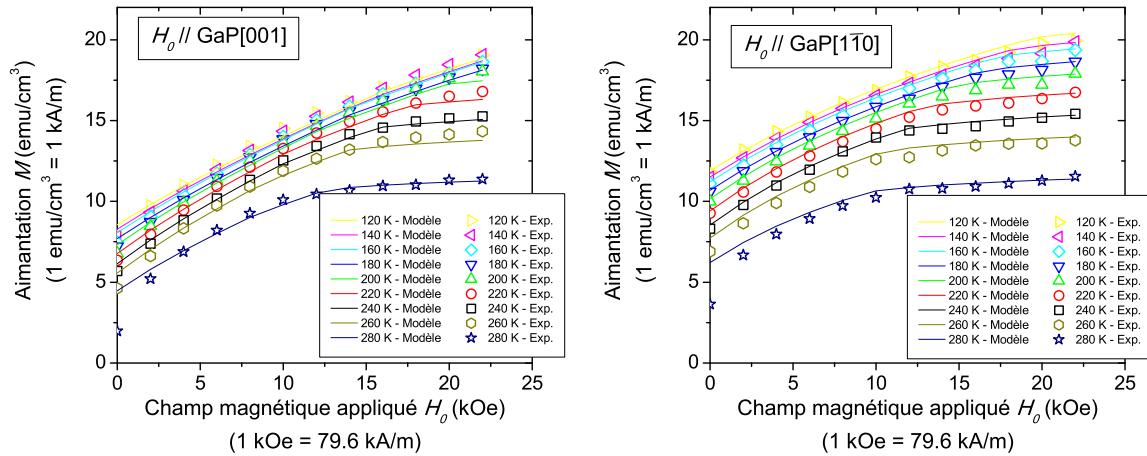


FIGURE 6.11 Dépendance de l'aimantation de l'échantillon GMP650 en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué H_0 pour la branche supérieure de la courbe d'hystéresis obtenue à différentes températures $T = 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260$ et 280 K. H_0 est appliqué dans la direction [001] du GaP et dans la direction [1̄10] du GaP. Les résultats expérimentaux sont représentés par les symboles. Les lignes représentent la modélisation de l'aimantation obtenue à l'aide de l'éq. (6.2).

Dans cette section, la dépendance de l'aimantation en fonction de l'intensité du champ

magnétique pour la branche supérieure de la courbe d'hystérésis (premier quadrant) est présentée pour différentes températures $T = 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260$ et 280 K (fig. 6.11). L'aimantation de l'échantillon GMP650 a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué à partir du champ maximal du VSM (22 kOe), puis en diminuant le champ magnétique jusqu'à ce que celui-ci soit nul. Le champ magnétique H_0 a été appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon (direction [001] du GaP) et parallèlement à la surface (direction [1̄10] du GaP).

Les résultats expérimentaux ont pu être modélisés à l'aide de l'éq. (6.2), où pour une valeur de H_0 donnée, l'aimantation $M(H_0)$ d'une éprouvette de GaP:MnP s'écrit

$$M(H_0) = M_{\text{eff}} \sum_{i=1}^{18} a_i m_i(H_0), \quad (6.2)$$

où a_i sont les coefficients de proportionnalité de chaque orientation cristallographique déterminés à l'aide des mesures FMR (voir la fig. 5.24), et $m_i(H_0)$ est l'aimantation normalisée d'un nanoagrégat orienté selon O_i .

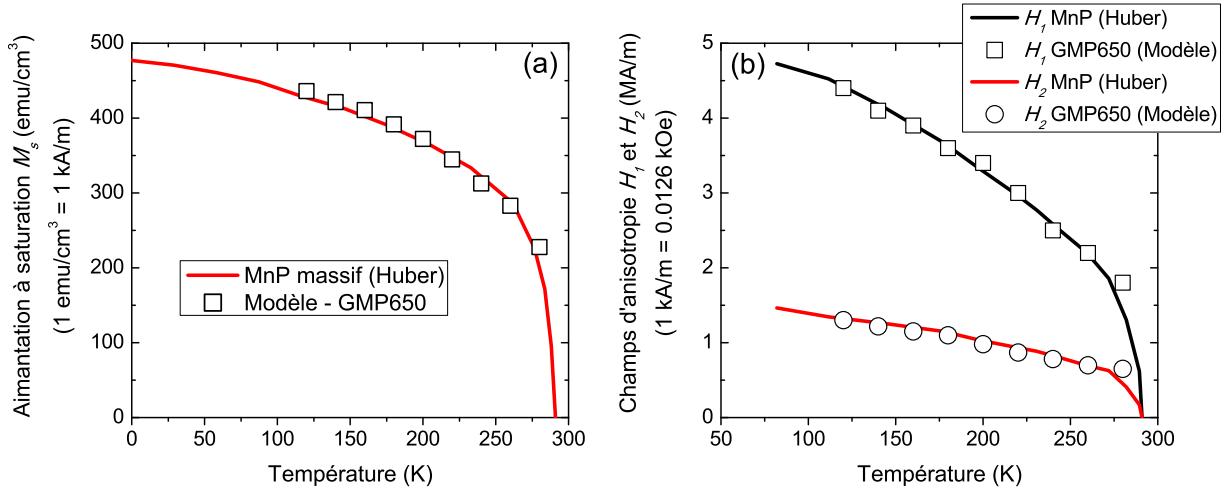


FIGURE 6.12 Dépendance en température de (a) l'aimantation à saturation M_s du MnP massif (ligne rouge) et (b) des champs d'anisotropie H_1 (ligne noire) et H_2 (ligne rouge) du MnP massif d'après la réf. [22]. Les symboles correspondent aux valeurs de M_s , H_1 et H_2 utilisées pour la modélisation de l'aimantation de l'échantillon GMP650 présentée à la fig. 6.11.

Les paramètres du MnP massif disponibles dans la réf. [22] ont été utilisés pour la

modélisation. À la fig. 6.12, les symboles correspondent aux valeurs de M_s , H_1 et H_2 utilisées pour la modélisation de l'aimantation de l'échantillon GMP650 présentée à la fig. 6.11.

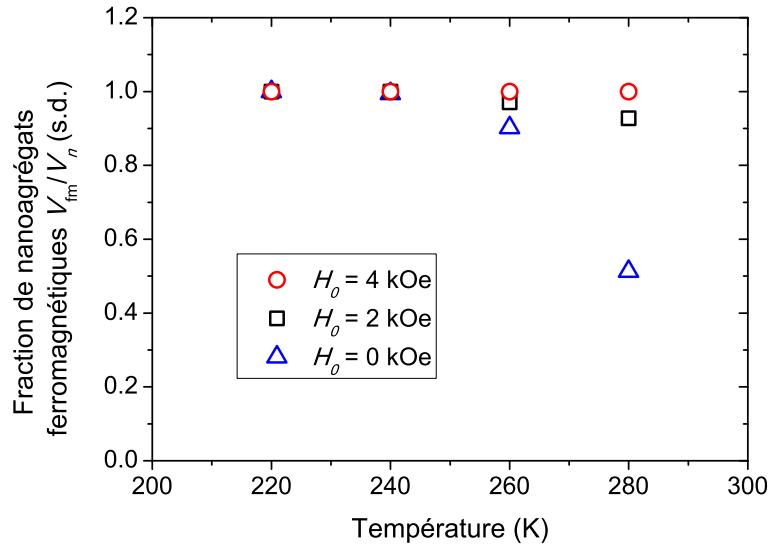


FIGURE 6.13 Fraction des nanoagrégats qui sont ferromagnétiques en fonction de la température et du champ magnétique appliqué.

D'après les résultats de la fig. 6.11, la modélisation reproduit de façon satisfaisante les données expérimentales sauf pour des températures plus élevées que 260 K et des champs magnétiques plus faibles que 4 kOe. Ce désaccord entre le modèle et l'expérience peut s'expliquer par le fait qu'à ces valeurs de températures et champ magnétiques, $V_{fm} \neq V_n$, i.e. qu'il y a une fraction non négligeable de nanoagrégats qui sont superparamagnétiques. En effet, d'après l'éq. (3.15), plus la température est élevée et plus le champ magnétique est faible, plus le volume de transition superparamagnétique-ferromagnétique est élevé. Si nous considérons que la contribution des nanoagrégats superparamagnétiques à l'aimantation totale est nulle, alors la différence entre le modèle et l'expérience permet donc d'obtenir la fraction de nanoagrégats qui sont ferromagnétiques pour une température et un champ magnétique donnés (voir la fig. 6.13).

Pour modéliser correctement l'aimantation pour $H_0 < 4 \text{ kOe}$ et $T > 260 \text{ K}$, il faut donc être en mesure de connaître la valeur de V_{fm} en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Pour ce faire, il faut déterminer la barrière d'énergie Δu minimum entre les deux positions stables de l'aimantation pour chaque orientation cristallographique Oi en fonction de la température T et du champ magnétique appliqué H_0 . De plus, il faut connaître la distribution de taille (ou volume) magnétique des nanoagrégats. En utilisant

l'éq. (3.15), nous pouvons alors obtenir $V_{\text{fm}}(T, H_0)$. Il est à noter que ce calcul n'est pas très compliqué en principe mais peut être long à réaliser en pratique.

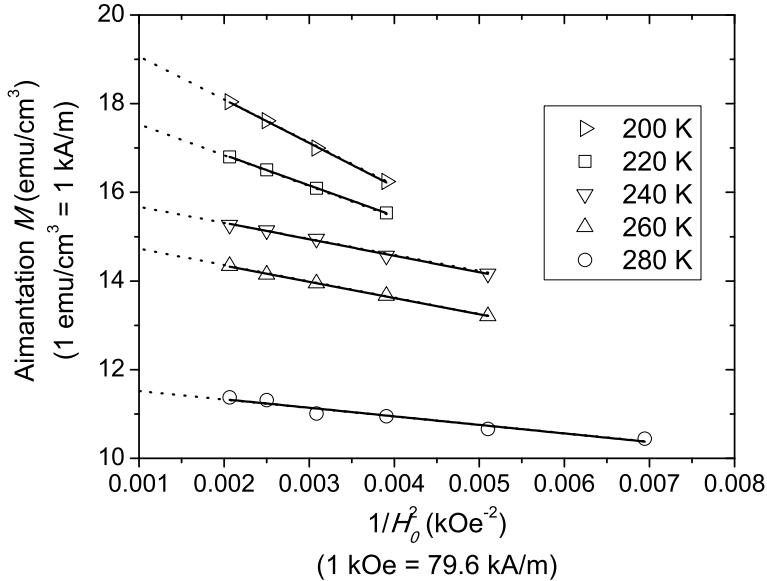


FIGURE 6.14 Dépendance de l'aimantation de l'échantillon GMP650 en fonction de $1/H_0^2$ près de la saturation où H_0 est appliqué dans la direction [001] du GaP et pour $T = 200, 220, 240, 260$ et 280 K. Les résultats expérimentaux sont représentés par les symboles. Les lignes représentent une régression linéaire des données [éq. (3.56)].

Rappelons que, lors de l'approche à la saturation, l'aimantation devrait suivre une loi du type $\Delta M \propto 1/H_0^2$ [voir l'éq. (3.56)] si les processus d'aimantation sont cohérents. Pour augmenter notre confiance dans la validité du modèle que nous utilisons, nous allons donc vérifier que l'approche à saturation de l'aimantation des nanoagrégats de MnP varie bien selon H_0^{-2} . À la fig. 6.14, la dépendance de l'aimantation à haut champ en fonction de $1/H_0^2$ (H_0 appliqué dans la direction [001] du GaP) est présentée pour $T = 200, 220, 240, 260$ et 280 K. Notons que pour les températures plus basses ($T < 200$ K), le champ magnétique requis pour mesurer l'aimantation dans la région où celle-ci dépend linéairement avec $1/H_0^2$ se situe près du champ maximal produit par le VSM (22 kOe), ce qui explique pourquoi seuls les résultats où $T \geq 200$ K sont présentés à la fig. 6.14.

Les résultats montrent qu'une rotation cohérente de l'aimantation représente bien le comportement de l'aimantation près de la saturation, ce qui augmente notre confiance dans le modèle que nous avons développé jusqu'à maintenant.

6.5 Renversement de l'aimantation et champ coercitif

Le champ coercitif H_c d'un matériau ferromagnétique dépend des mécanismes de renversement de l'aimantation. Au chap. 3, deux mécanismes possibles de renversement de l'aimantation d'un monodomaine ferromagnétique de forme ellipsoïdale (sans défauts) ont été présentés : le renversement cohérent de l'aimantation et le renversement de l'aimantation par *curling* (incohérent). D'après l'analyse des dimensions critiques de nanoagrégats de MnP effectuée au chap. 3, il est justifié d'analyser tout d'abord les résultats en supposant que l'aimantation des nanoagrégats se renverse de façon cohérente.

Dans cette section, la modélisation de la courbe d'hystérésis complète est tout d'abord présentée. Ensuite, la dépendance angulaire et la dépendance en température du champ coercitif mesurées par VSM sont présentées. Les résultats sont analysés et discutés par rapport au modèle de rotation cohérente de l'aimantation.

6.5.1 Modélisation complète de la courbe d'hystérésis

En utilisant la densité d'énergie magnétique $U = U_Z + U_{\text{an}}$ [voir les éq. (3.1), (3.5) et (3.10)] et en supposant que le mécanisme de renversement de l'aimantation est une rotation cohérente des spins à l'intérieur du nanoagrégat, la courbe d'hystérésis complète de l'échantillon GMP650 peut être calculée en utilisant l'éq. (3.55) où $m(\varphi_{ci}, \theta_{ci}, \psi_{ci})$ est calculé numériquement pour chaque orientation O_i (voir la sect. 3.3).

La courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 mesurée à $T = 180$ K avec le champ magnétique appliqué dans la direction [001] du GaP (perpendiculaire au plan de l'échantillon) est présentée à la fig. 6.15 (symboles). Nous allons modéliser cette courbe d'hystérésis en utilisant l'éq. (3.55). Cette configuration a été choisie pour des raisons pratiques. En effet, à cause de la symétrie des orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP par rapport au GaP, nous pouvons séparer tous les nanoagrégats en quatre groupes où les nanoagrégats d'un groupe possèdent la même courbe d'hystérésis (ceci suppose que tous les nanoagrégats possèdent le même volume et que nous négligeons les fluctuations thermiques). Les quatre groupes sont définis avec les orientations cristallographiques des nanoagrégats, soit 1) O_1, O_4, O_7 et O_{10} [fig. 6.16(a)], 2) $O_2, O_3, O_5, O_6, O_8, O_9, O_{11}$ et O_{12} [fig. 6.16(b)], 3) O_{13} et O_{14} [fig. 6.16(c)] et 4) O_{15}, O_{16}, O_{17} et O_{18} [fig. 6.16(d)] (voir les tab. 5.2, 5.3 et 5.4 pour la correspondance entre les orientations O_i et les directions cristallographiques du GaP).

Nous remarquons que les nanoagrégats orientés selon $O_1, O_4, O_7, O_{10}, O_{13}$ et O_{14} (axe- c des nanoagrégats de MnP orientés dans les directions [110] et [1̄10] du GaP) possèdent un champ coercitif nul à cause de leur orientation cristallographique par rapport à la direction du champ magnétique appliqué H_0 . De plus, nous allons négliger la contribution des

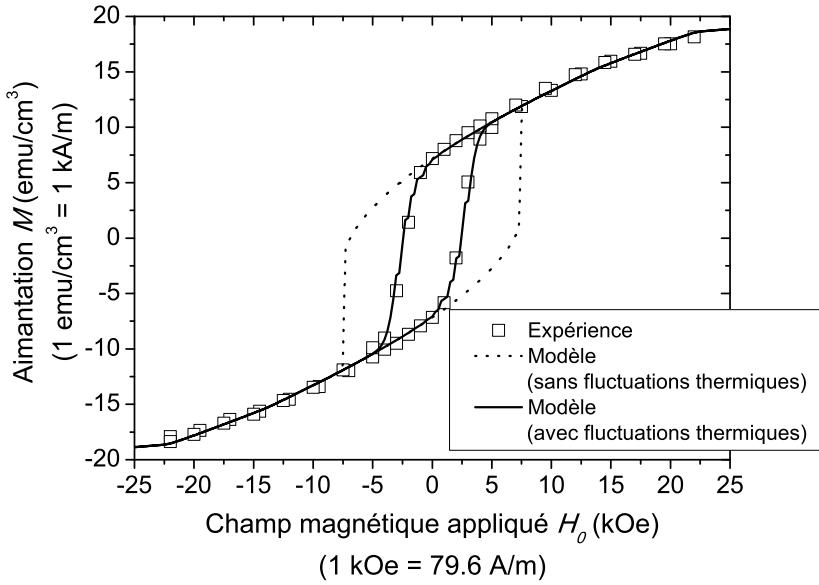


FIGURE 6.15 Hystérésis complète de l'échantillon GMP650 mesurée à 180 K avec un champ magnétique perpendiculaire au plan de l'échantillon (direction [001] du GaP) (symboles). Une première modélisation a été réalisée à l'aide de l'éq. (3.55), en utilisant $M_s = 385$ emu/cm³, $H_1 = 3.6 \times 10^6$, $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m et $V_n/V_e = 0.057$, sans inclure les fluctuations thermiques (ligne pointillée). La deuxième modélisation a été réalisée en incluant les fluctuations thermiques (ligne pleine).

nanoagrégats orientés selon O15, O16, O17 et O18, ceux-ci représentent entre 0 et 4 % du total des nanoagrégats (voir le chap. 5), ce qui est plus faible que l'incertitude sur les valeurs expérimentales de l'aimantation. Le champ coercitif mesuré sur la courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 (symboles sur la fig. 6.15) est donc originaire des nanoagrégats orientés O2, O3, O5, O6, O8, O9, O11 et O12 [fig. 6.16(b)].

La courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 a tout d'abord été calculée à l'aide de l'éq. (3.55) en négligeant les fluctuations thermiques. Les paramètres du MnP massif à $T = 180$ K ont été utilisées, soit $M_s = 385$ emu/cm³, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ et $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m. Les paramètres géométriques déterminés plus tôt ont été utilisés, soit $V_n/V_e = 0.057$, tandis que la fraction volumique occupée par les nanoagrégats selon chaque orientation cristallographique est obtenue à partir de la fig. 5.24. La ligne pointillée sur la fig. 6.15 est alors obtenue. Le modèle reproduit bien les données expérimentales pour la branche supérieure de la courbe d'hystérésis (champ magnétique infini qui diminue jusqu'à zéro). Par contre, lorsque que le champ magnétique devient négatif, le modèle ne reproduit pas de façon satisfaisante la partie irréversible de la courbe d'hystérésis. En effet, le modèle donne un champ coercitif $H_{c0} = 6.9$ kOe, alors qu'à partir des résultats expérimentaux, un champ coercitif de 2.3 kOe est

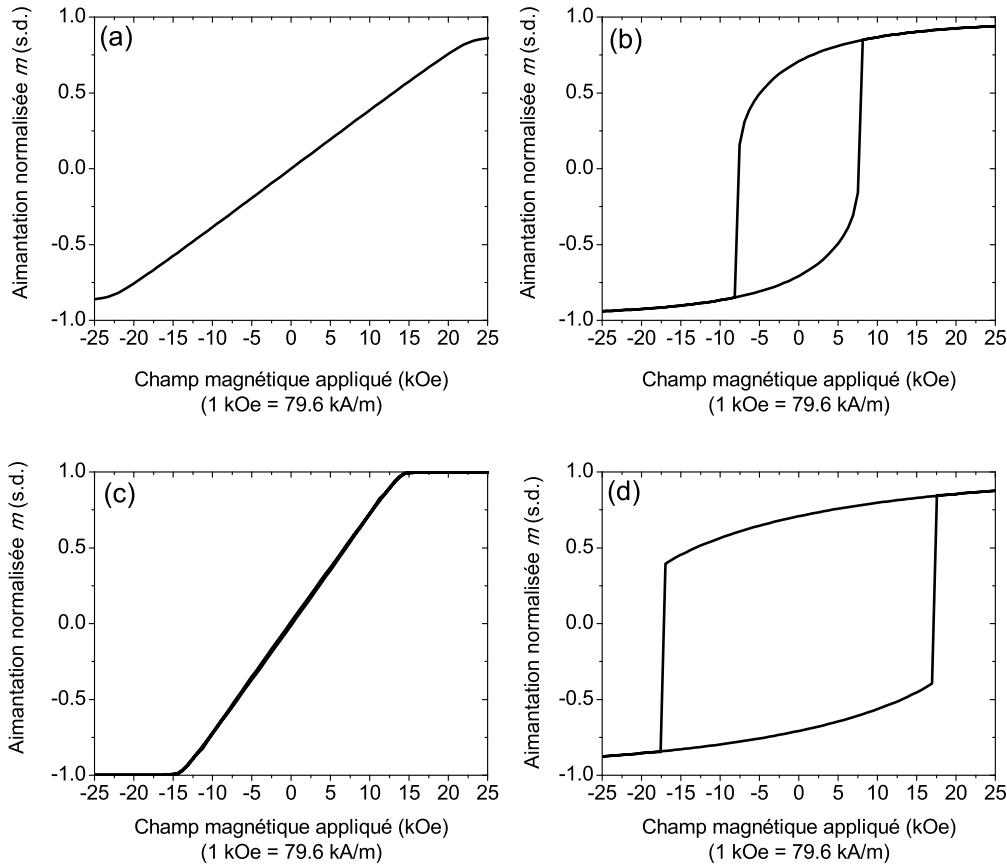


FIGURE 6.16 Courbes d'hystérésis à $T = 180$ K d'un nanoagrégat monodomaine de MnP ayant un volume infini pour chaque orientation cristallographique O_i . Le champ magnétique H_0 est appliqué dans la direction [001] du GaP ($\theta_H = 0^\circ$, $\varphi_H = 0^\circ$). Les paramètres du MnP massif à $T = 180$ K ont été utilisées, soit $M_s = 385$ emu/cm³, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ et $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m. (a) O1, O4, O7 et O10, (b) O2,O3,O5, O6, O8, O9, O11 et O12, (c) O13 et O14 et (d) O15, O16, O17 et O18.

obtenu, soit approximativement 33 % de la valeur calculée.

Une raison qui peut expliquer cette différence est que le fait que le modèle n'inclut pas les fluctuations thermiques. En effet, nous avons vu au chap. 3 que les fluctuations thermiques peuvent permettre à l'aimantation d'un nanoagrégat de passer d'un minimum local à un autre de la surface d'énergie magnétique lorsque le volume du nanoagrégat est suffisamment petit. Les fluctuations thermiques peuvent donc diminuer la valeur du champ coercitif d'un nanoagrégat. Comme nous l'avons vu au chap. 3, pour déterminer le champ coercitif d'un nanoagrégat en présence de fluctuations thermiques, il faut calculer la hauteur de la barrière ΔU entre les deux minima locaux de la surface d'énergie en fonction du champ magnétique appliqué H_0 . Le champ coercitif correspond au champ magnétique H_0 lorsque $\Delta U(H_0) = U_t$, où $U_t = 30k_B T/V$ est la densité d'énergie thermique (voir la fig. 6.17). La dépendance de ΔU en fonction de H_0 , pour des nanoagrégats orientés selon O2, O3, O5, O6, O8, O9, O11 ou O12, est présentée à la fig. 6.17 (ligne pleine), où les paramètres suivants ont été utilisés pour les calculs : $\varphi_H = \theta_H = 0^\circ$, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m et $M_s = 385$ kA/m.

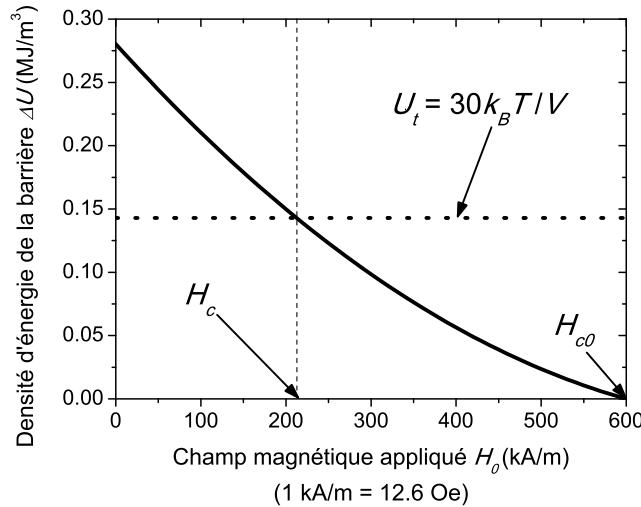


FIGURE 6.17 Densité d'énergie de la barrière ΔU (ligne pleine) en fonction du champ appliqué H_0 pour des nanoagrégats orientés selon O2, O3, O5, O6, O8, O9, O11 ou O12 où les paramètres suivants ont été utilisés pour les calculs : $\varphi_H = \theta_H = 0^\circ$, $H_1 = 3.6 \times 10^6$ A/m, $H_2 = 1.1 \times 10^6$ A/m et $M_s = 385$ kA/m. La densité de l'énergie thermique $U_t = 30k_B T/V$ est calculée pour $V = 525$ nm³ et $T = 180$ K (ligne pointillée).

Comme nous avons une distribution de taille de nanoagrégats, nous pouvons supposer qu'il y aura une distribution de champ coercitif h_c des nanoagrégats. Heureusement, la configuration de mesure choisie facilite de façon importante les calculs. En effet, d'après la

fig. 6.16, la partie irréversible de la courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP650 est seulement due aux nanoagrégats orientés selon O₂, O₃, O₅, O₆, O₈, O₉, O₁₁ et O₁₂. Pour les autres orientations, le champ coercitif h_c d'un nanoagrégat est nul. De plus, tous les nanoagrégats correspondant aux orientations O₂, O₃, O₅, O₆, O₈, O₉, O₁₁ et O₁₂ possèdent la même courbe d'hystérésis (et le même champ coercitif) dans la configuration de mesure choisie en supposant que les agrégats possèdent un volume infini. Nous n'avons donc qu'à déterminer une seule distribution de valeurs de h_c pour modéliser la courbe d'hystérésis expérimentale. En utilisant la distribution gaussienne de valeurs de h_c présentée à la fig. 6.18, nous avons pu modéliser avec succès la courbe d'hystérésis expérimentale (ligne pleine sur la fig. 6.15).

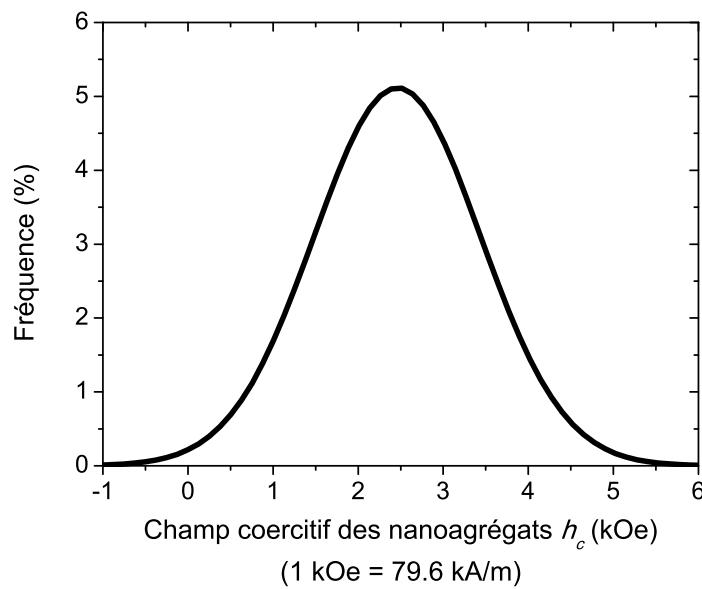


FIGURE 6.18 Distribution du champ coercitif des nanoagrégats utilisée pour modéliser la courbe d'hystérésis de la fig. 6.15.

À partir de la distribution du champ coercitif h_c des nanoagrégats, nous pouvons donc, en supposant que le renversement de l'aimantation des nanoagrégats est cohérent, déterminer la distribution de volume correspondante en utilisant la dépendance de ΔU en fonction de H_0 (fig. 6.17). En supposant que les nanoagrégats sont de forme sphérique, nous trouvons alors une distribution de taille (diamètre) correspondante de type gaussien ayant un diamètre moyen de 10 nm et un écart-type de 1 nm, ce qui ne correspond pas du tout avec la distribution de taille obtenue par TEM où un diamètre moyen de 24 nm et un écart-type de 6 nm ont été obtenus pour l'échantillon GMP650. Ceci pourrait laisser croire que le *volume magnétique* est beaucoup plus faible (facteur 10) que celui obtenu par TEM. Toutefois, ce n'est pas le cas car la fraction volumique occupée par les nanoagrégats déterminée par TEM

(≈ 0.073) et VSM (≈ 0.057) est similaire. Il est donc plus juste d'affirmer que la barrière d'énergie pour activer le mécanisme de renversement de l'aimantation est beaucoup plus faible que la barrière d'énergie dans le cas où le mécanisme de renversement de l'aimantation est cohérent, ce qui suggère donc que le processus complet d'aimantation d'un nanoagrégat est une combinaison de processus cohérents et incohérents. Plus spécifiquement, la situation suivante est la plus probable. Si l'intensité du champ magnétique est balayée de $H_0 = \infty$ à $H_0 = -\infty$, alors les processus d'aimantation d'un agrégat de MnP seraient cohérents pour $\infty < H_0 < -h_c$ et $-h_c < H_0 < -\infty$, où h_c est le champ coercitif du nanoagrégat de MnP, et seraient incohérents lorsque $H_0 = h_c$. Cette conclusion n'est pas surprenante compte tenu du fait que les résultats rapportés dans la littérature montrent que la valeur expérimentale du champ coercitif est presque toujours comprise entre 10 et 40 % de la valeur théorique calculée par le modèle de renversement cohérent. [34] Dans le cas de matériaux possédant une grande anisotropie magnétocristalline, la présence de défauts, comme par exemple, des impuretés ou des dislocations, peut provoquer le renversement hâtif (incohérent) de l'aimantation comparativement à un renversement cohérent. [38] L'ajout de ce type de défauts dans un modèle micromagnétique est toutefois extrêmement difficile à réaliser et ne sera pas considéré dans cette thèse. Nous pouvons toutefois conclure que, pour un balayage du champ magnétique appliqué à partir de $H_0 = \infty$ jusqu'à $H_0 = -\infty$, l'aimantation d'un nanoagrégat de MnP peut être considérée comme un macrospin pour toutes les valeurs de H_0 , sauf à $H_0 = h_c$.

6.5.2 Dépendance angulaire du champ coercitif

La dépendance angulaire du champ coercitif H_c de l'échantillon GMP650 a été mesurée en fonction de la direction du champ magnétique appliqué H_0 . Les mesures ont été effectuées à une température de 180 K pour deux configurations, H_{OOP45} et H_{IP} (voir la fig. 5.1). Les résultats sont présentés à la fig. 6.19.

Les résultats montrent que le champ coercitif possède une forte dépendance angulaire et atteint des maximums locaux lorsque le champ magnétique est appliqué dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP, ce qui correspond aux directions de l'axe-*c* (facile) des nanoagrégats de MnP. Nous pouvons montrer, à partir de l'énergie magnétique, que le champ coercitif h_c d'un macrospin est maximal lorsque le champ magnétique est appliqué dans l'une des deux directions faciles. Il n'est donc pas surprenant d'observer de tels résultats étant donné que nous pouvons considérer les nanoagrégats de MnP comme des macrospins, sauf lors du renversement de l'aimantation des nanoagrégats.

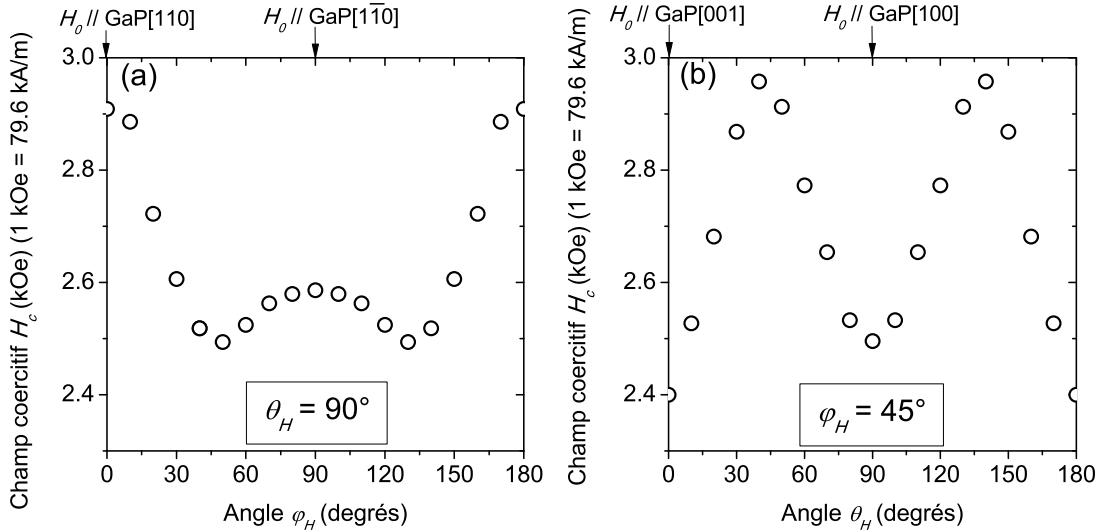


FIGURE 6.19 Dépendance angulaire du champ coercitif H_c de l'échantillon GMP650 mesurée à $T = 180$ K dans les configurations (a) H_{IP} et (b) H_{OOP45} .

6.5.3 Dépendance en température du champ coercitif

La dépendance en température du champ coercitif de l'échantillon GMP650 a été mesurée lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction [001] du GaP. D'après les résultats qui sont présentés à la fig. 6.20, à mesure que la température augmente, le champ coercitif augmente pour atteindre un maximum autour de 168 K, puis devient nul vers 295-300 K, en accord avec la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente (fig. 6.7) et avec l'hypothèse que les nanoagrégats deviennent superparamagnétiques lorsque la température s'approche de la température de Curie.

Le comportement du champ coercitif avec la température pour des températures faibles ($\lesssim 168$ K) est *a priori* difficile à expliquer. Par contre, nous avons vu plus tôt que la dépendance de l'aimantation avec la température possède un comportement également difficile à expliquer pour $T \lesssim 105$ K. Nous avions proposé, étant donné que le MnP possède un diagramme de phase très riche, qu'une transition de phase magnétique soit à l'origine du comportement magnétique des nanoagrégats de MnP en fonction de la température, ce qui pourrait alors être très bien le cas aussi pour la dépendance en température de la coercivité.

6.6 Synthèse

Dans ce chapitre, l'aimantation de l'échantillon GMP650 a été mesurée en fonction de plusieurs paramètres : l'angle et l'intensité du champ magnétique appliquée et la température.

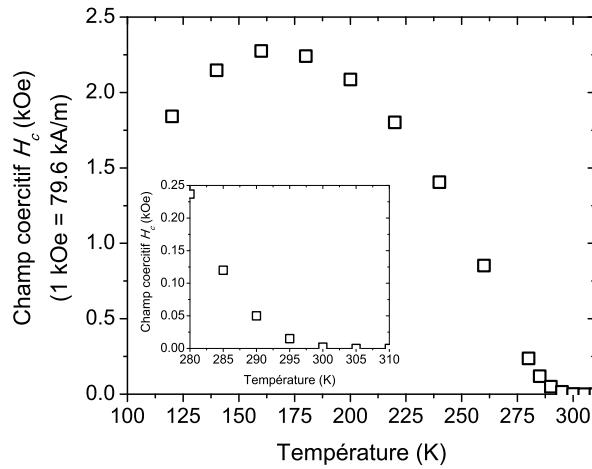


FIGURE 6.20 Dépendance en température du champ coercitif de l'échantillon GMP650 lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction [001] du GaP. L'encadré est un zoom autour de la température de Curie.

Grâce à ces mesures, nous avons pu corroborer les résultats obtenus avec la spectroscopie de résonance ferromagnétique, ce qui permet d'expliquer le lien entre les propriétés magnétiques avec les propriétés structurales et géométriques de l'échantillon GMP650. De plus, la magnétométrie a permis d'obtenir de l'information par rapport à l'influence de la température sur le comportement magnétique quasi-statique des nanoagrégats de MnP.

Tout d'abord, la mesure de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente a permis de déterminer la fraction volumique relative de nanoagrégats selon chaque orientation de l'axe facile du MnP. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par les mesures FMR. En comparant l'aimantation à saturation effective de l'échantillon GMP650 à $T = 105$ K avec l'aimantation spontanée du MnP massif à $T = 105$ K, la fraction volumique occupée par le MnP dans l'échantillon GMP650 a pu être déterminée. La valeur obtenue pour V_n/V_e , soit 0.057, est légèrement plus faible que celle obtenue par TEM (0.073), mais demeure consistante en considérant les incertitudes expérimentales. La valeur plus élevée obtenue avec les mesures TEM pourrait s'expliquer par le fait que cette procédure estime le volume total de tous les nanoagrégats alors que l'approche par magnétométrie ne considère que le volume magnétique des agrégats de MnP.

La dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente montre que celle-ci devient nulle près de 295-300 K, ce qui est relativement près de la température de Curie du MnP massif (291 K). Toutefois, la dépendance en température de l'aimantation avec un faible champ magnétique appliqué (50 Oe) indique que les nanoagrégats deviennent superpa-

ramagnétiques vers 294 K et suggère que la température de Curie des nanoagrégats de MnP est de plus de 310 K, soit approximativement 20 K de plus que le MnP massif, ce qui augmente le niveau de complexité de l'analyse des résultats. Les résultats montrent également que les nanoagrégats de MnP possèdent des propriétés magnétiques (aimantation, champ coercitif) qui contiennent plusieurs particularités en fonction de la température et qui sont difficiles à expliquer. Par contre, une de ses particularités semble liée à une phase peu connue du MnP qui apparaît à $T = 282$ K lorsque $H_0 < 5$ Oe.

En utilisant la valeur des champs d'anisotropie du MnP massif, nous avons modélisé l'aimantation de l'échantillon GMP650 en fonction du champ magnétique appliqué (premier quadrant) en supposant que les processus d'aimantation sont dominés par une rotation cohérente de l'aimantation, ce qui a également été vérifié avec les lois d'approche à la saturation où $\Delta M \propto 1/H_0^2$. Nous avons alors pu estimer la fraction de nanoagrégats dans un état superparamagnétique en fonction de la température ($\approx 50\%$ des nanoagrégats sont superparamagnétiques à $T = 280$ K et $H_0 = 0$).

La courbe d'hystérésis complète de l'échantillon GMP650 a pu être modélisée en utilisant une distribution de valeur de champ coercitif h_c des nanoagrégats. En supposant un renversement de l'aimantation par rotation cohérente de l'aimantation et en incluant l'effet de la température T avec l'éq. (3.15), nous avons pu déterminer une distribution de valeur de h_c . Cependant, la valeur moyenne de la barrière d'énergie Δu correspondante est approximativement 10 fois plus faible que celle calculée en utilisant le volume moyen des nanoagrégats obtenu par TEM et la valeur des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 du MnP massif. Ceci indique que le mécanisme de renversement de l'aimantation ne correspond pas à une rotation cohérente de l'aimantation. Par contre, nous pouvons conclure que les nanoagrégats peuvent être considérés comme des macrospins sur toute la plage de valeur de H_0 sauf lorsque $H_0 = h_c$.

Chapitre 7

Ajustement des propriétés magnétiques

7.1 Introduction

La possibilité de pouvoir ajuster les propriétés magnétiques des matériaux granulaires SC:FM est intéressante pour le développement de dispositifs nouveaux ou améliorés. Dans ce contexte, la compréhension du lien entre les propriétés structurales et géométriques des matériaux granulaires SC:FM et leurs propriétés magnétiques est donc requise. Dans le cas des épicoques de GaP:MnP étudiées dans cette thèse, les propriétés structurales et géométriques sont intimement reliées aux paramètres de croissance des épicoques, ce qui justifie de vérifier l'effet de certains paramètres de croissance sur les propriétés magnétiques des épicoques de GaP:MnP.

Les expériences de FMR, les mesures de magnétométrie ainsi que l'analyse des résultats effectuée aux chap. 5 et 6 ont permis de justifier le fait d'ignorer l'interaction dipolaire entre les nanoagrégats. Ceci étant dû à la très grande anisotropie magnétocristalline du MnP et la faible fraction volumique ($\approx 5\%$) occupée par les nanoagrégats dans les épicoques de GaP:MnP. Les propriétés magnétiques globales (ou effectives) des épicoques de GaP:MnP dépendent alors principalement de la distribution des orientations cristallographiques des nanoagrégats. Dans le but de concevoir une épouche de GaP:MnP ayant les propriétés magnétiques désirées, le contrôle de l'orientation cristallographique des nanoagrégats devient donc crucial. De plus, les propriétés magnétiques individuelles des nanoagrégats peuvent aussi être modifiées à partir d'autres paramètres structuraux. Par exemple, une taille d'agrégat plus petite implique une coercivité plus faible des nanoagrégats [voir l'éq. (3.15)] et donc de l'épouche de GaP:MnP.

Jusqu'à maintenant, des résultats obtenus à partir d'épicoques de GaP:MnP fabriquées dans les mêmes conditions de croissance ont été présentés afin d'illustrer et de valider la méthodologie développée pour ce type d'étude. Dans ce chapitre, cette méthodologie est utilisée afin de vérifier l'effet de certains paramètres de croissance sur les propriétés magnétiques effectives des épicoques du GaP:MnP. Plus spécifiquement, l'effet de la température de crois-

sance et l'effet de l'orientation cristallographique du substrat sur les propriétés magnétiques des épicouches de GaP:MnP sont présentés, analysés puis discutés. L'effet des autres paramètres de croissance, c'est-à-dire, le temps de dépôt, la pression du réacteur et les débits des sources de Mn, P et Ga, n'est pas discuté dans ce chapitre. Toutefois, mentionnons que l'effet du débit de Mn sur les propriétés magnétiques des épicouches de GaP:MnP a déjà été mesuré et les résultats ont démontré que la fraction volumique occupée par les nanoagrégats de MnP et l'aimantation effective M_{eff} augmentent de façon quasi-linéaire avec la valeur du débit de Mn. [18]

7.2 Température de croissance

Une variation de la température a pour effet de modifier le paramètre de maille d'un matériau cristallin. Chaque matériau cristallin possède un coefficient d'expansion thermique qui reflète la modification de leur paramètre de maille avec la température. D'après les données disponibles dans la littérature [65, 66], le MnP possède un coefficient d'expansion thermique approximativement deux fois plus élevé que celui du GaP à 320 K. Même si la valeur du coefficient d'expansion thermique du MnP n'est pas disponible pour des températures plus élevées que 320 K, il est raisonnable de postuler que l'accord entre les mailles du MnP et du GaP peut différer d'une température de croissance à l'autre, ce qui peut avoir pour effet de favoriser la croissance du MnP dans une orientation cristallographique particulière par rapport au GaP pour une certaine température de croissance T_s et dans une autre orientation pour une température de croissance différente.

Pour déterminer l'effet de la température de croissance sur les propriétés magnétiques effectives du GaP:MnP, trois échantillons ont été fabriqués à trois températures de croissance différentes : 600, 650 et 700°C. Les échantillons sont identifiés à l'aide des noms suivants : GMP600, GMP650 et GMP700 pour $T_s = 600, 650$ et 700°C respectivement. Pour une description complète des paramètres de croissance et des propriétés structurales et chimiques de ces échantillons, il est recommandé de consulter la sect. 2.3 . Notons que plusieurs échantillons ont été fabriqués pour $T_s = 600, 650$ et 700°C et le comportement magnétique de ceux-ci est sensiblement le même pour une température donnée.

7.2.1 Courbes d'hystérésis

La courbe d'hystérésis de chaque échantillon a été obtenue dans les mêmes conditions de mesure (voir la fig. 7.1), soit pour $T = 180$ K et H_0 parallèle à la direction [100] du GaP. D'après les résultats présentés, les valeurs de l'aimantation à champ maximal M_{max} , de l'ai-

mantation rémanente M_r et du champ coercitif H_c sont différentes pour les trois échantillons, ce qui indique que la température de croissance modifie les propriétés magnétiques des épicoches de GaP:MnP. Afin de comprendre comment la température influence les propriétés magnétiques, la méthodologie développée dans les chapitres précédents a été utilisée pour caractériser les échantillons.

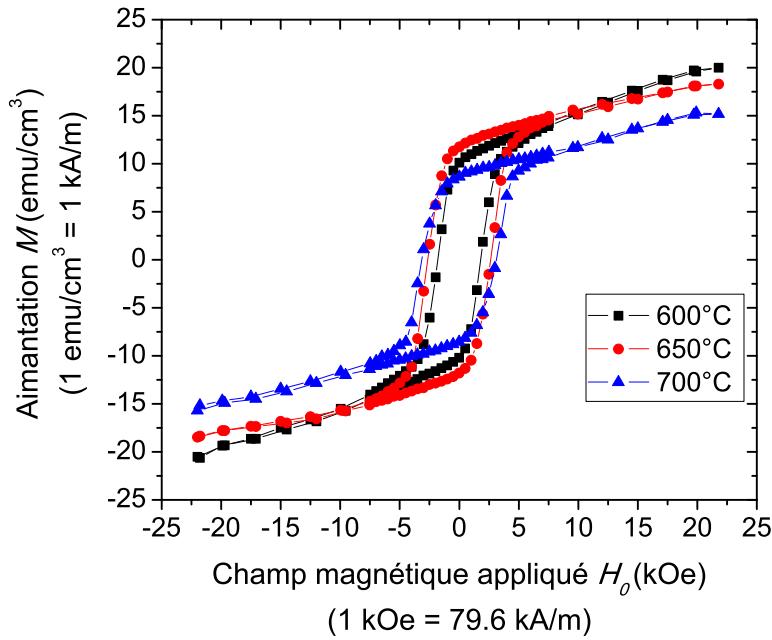


FIGURE 7.1 Courbes d'hystérésis obtenues à $T = 180$ K avec le champ magnétique appliqué dans la direction [100] du GaP pour les échantillons GMP600, GMP650 et GMP700.

Il est intéressant de noter que l'échantillon GMP700 possède du ferromagnétisme jusqu'à plus de 305 K. En effet, d'après la fig. 7.2, l'échantillon GMP700 possède une courbe d'hystérésis (champ coercitif et aimantation rémanente non nuls) qui indique clairement la présence de ferromagnétisme à $T = 305$ K. Nous reviendrons sur cet aspect plus loin.

7.2.2 Spectroscopie de résonance ferromagnétique

Des mesures de spectroscopie de résonance ferromagnétiques (FMR) dépendante en angle ont été effectuées sur les trois échantillons à $T = 292$ K et $f_0 = 37.6$ GHz. À la fig. 7.3, des cartographies FMR en fonction de l'intensité du champ magnétique et de l'angle du champ magnétique ont été obtenues dans la configuration H_{OOP90} pour les échantillons GMP600, GMP650 et GMP700. L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$.

D'après les résultats présentés à fig. 7.3, la position et la largeur à mi-hauteur des pics de

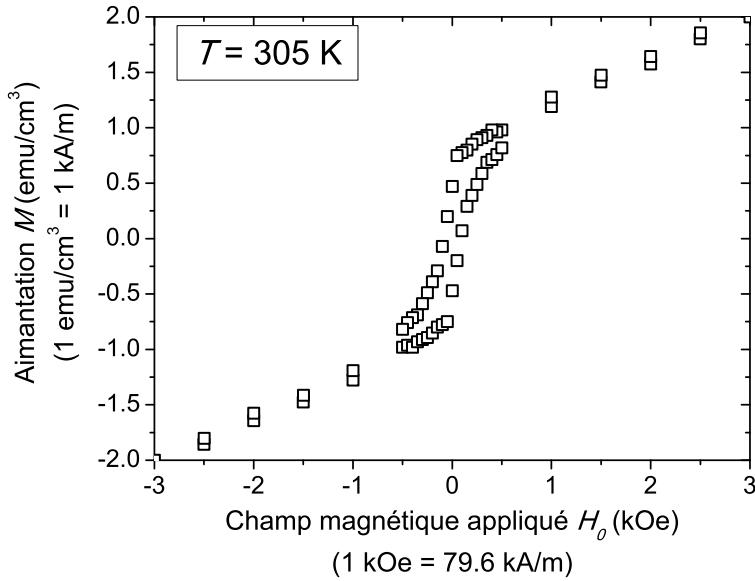


FIGURE 7.2 Courbe d'hystérésis de l'échantillon GMP700 mesurée à $T = 305$ K avec le champ magnétique appliqué H_0 dans la direction [110] du GaP.

résonance sont approximativement les mêmes pour les trois échantillons. Ces observations suggèrent que les nanoagrégats de MnP des trois échantillons possèdent une anisotropie magnétique similaire, ce qui implique que les nanoagrégats sont orientées dans les mêmes directions cristallographiques avec une dispersion similaire autour de chaque direction cristallographique.

Par contre, le rapport de l'aire des pics de résonance les uns par rapport aux autres est différent pour chaque échantillon, ce qui indique que la fraction volumique de nanoagrégats selon chaque orientation cristallographique est différente en fonction de la température de croissance. La température de croissance semble donc avoir un effet important sur la texture du matériau, et par conséquent, sur les propriétés magnétiques.

7.2.3 Orientation cristallographique et champs d'anisotropie des nanoagrégats de MnP

La dépendance angulaire du champ de résonance H_{res} (non présentée) a été obtenue à partir des résultats présentés à la fig. 7.3 ($T = 292$ K et $f_0 = 37.6$ GHz) pour les trois échantillons. Les résultats sont similaires pour les trois échantillons pour des champs magnétiques élevés ($\gtrsim 10$ kOe) mais sont différents pour des champs magnétiques faibles ($\lesssim 10$ kOe). En effet, à la fig. 7.4, le champ de résonance H_{res} , mesuré lorsque H_0 est parallèle à l'axe-*c* à partir du

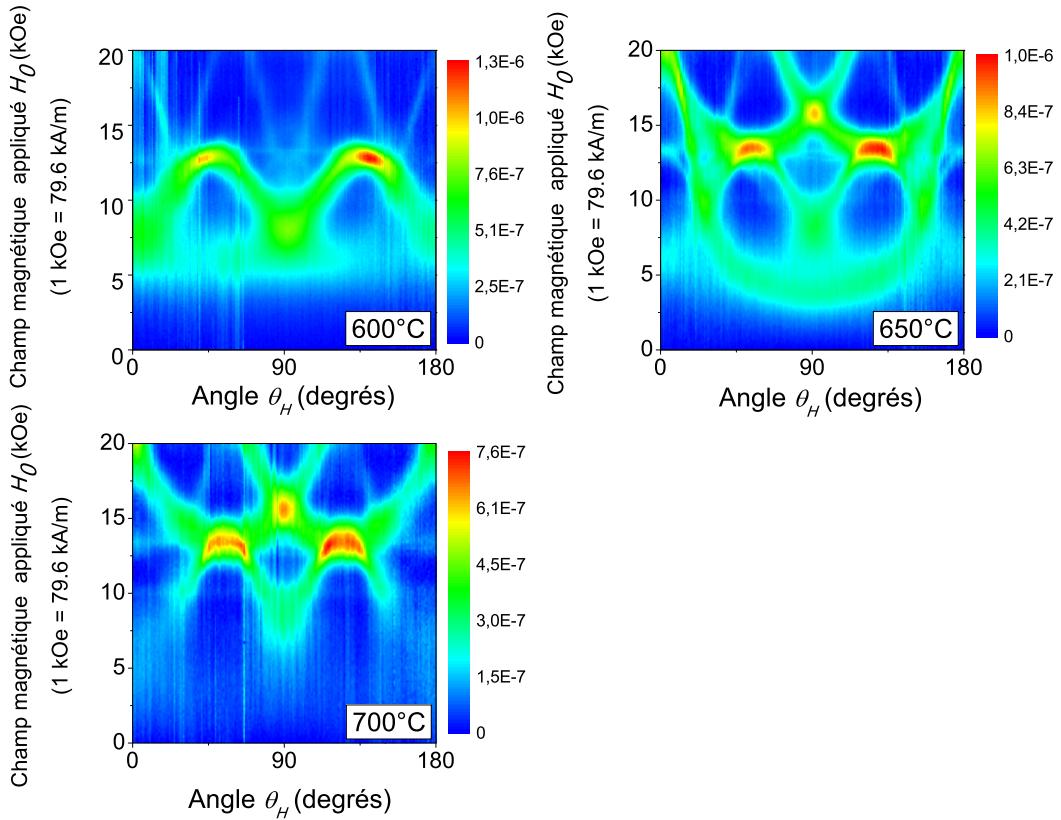


FIGURE 7.3 Cartographies FMR en deux dimensions en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué et de l'angle du champ magnétique pour des éprouvettes de GaP:MnP crues à $T_s = 600^\circ\text{C}$, 650°C et 700°C (GMP600, GMP650 et GMP700 respectivement). Les mesures ont été effectuées à $T = 292\text{ K}$ et $f_0 = 37.6\text{ GHz}$ dans la configuration H_{OOP90} (voir la fig. 5.1). L'intensité en couleur correspond à $1/Q_S = \eta\chi''$.

pic de résonance O7 (voir le tab. 7.2), est présenté en fonction de la température de croissance de chaque échantillon. D'après la fig. 7.4, H_{res} augmente considérablement quand la température de croissance diminue. Nous avons déjà discuté aux chap. 3, 5 et 6 du fait qu'à champs faibles et lorsque T est près de T_C , il y a une fraction significative de nanoagrégats qui sont superparamagnétiques. Ceci a pour conséquence que le champ d'anisotropie mesuré par FMR est plus faible que si tous les nanoagrégats étaient ferromagnétiques. [54] Sachant que le diamètre moyen des agrégats est plus faible pour une température de croissance plus faible, alors il est attendu que la proportion d'agrégats superparamagnétiques soit plus grande et que le champ d'anisotropie apparent soit plus faible pour une température de croissance plus faible (voir la sect. 3.3). En effet, à $f_0 = 37.6$ GHz, un champ d'anisotropie nul correspond à un champ de résonance $H_{\text{res}0} = 13.4$ kOe, ce qui est en accord avec les résultats de la fig. 7.4, c'est-à-dire, que la différence entre $H_{\text{res}0}$ et H_{res} est plus faible pour une température de croissance plus faible.

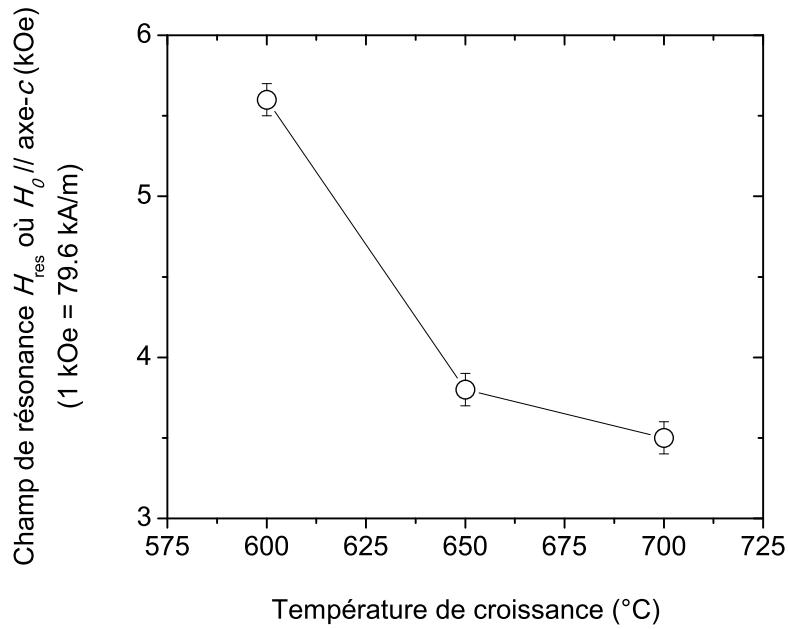


FIGURE 7.4 Champ de résonance H_{res} , mesuré à partir du pic de résonance O7 (voir les tab. 5.3 et 7.1) à $T = 292$ K et $f_0 = 37.6$ GHz, en fonction de la température de croissance lorsque H_0 est parallèle l'axe-*c* (cercles) du MnP.

Pour déterminer la valeur des champs d'anisotropie H_1 et H_2 , la dépendance angulaire du champ de résonance du pic de résonance O7 dans la configuration H_{OOP90} a été modélisée pour chaque échantillon. Le pic O7 a été choisi car, dans cette configuration, les champs de résonance sont relativement élevés (> 13 kOe), diminuant ainsi la quantité de nanoagrégats

superparamagnétiques présents. Des valeurs $\varphi_c = 0^\circ$, $\theta_c = 56^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$ ont été utilisées pour les échantillons GMP650 et GMP700, tandis que des valeurs $\varphi_c = 0^\circ$, $\theta_c = 58^\circ$ et $\psi_c = 0^\circ$ ont été utilisées pour les échantillons GMP600, en accord avec les valeurs mesurées par XRD. [57] Les valeurs de l'échantillon GMP600 sont probablement différentes à cause de la présence de défauts d'empilement qui apparaissent à partir de 150 nm de l'interface de l'épicouche et du substrat (voir la fig. 2.5).

TABLEAU 7.1 Valeurs des champs d'anisotropie utilisées pour la modélisation de la dépendance angulaire des champs de résonance des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700.

| Échantillon | H_1 (MA/m) | H_2 (MA/m) | H_2/H_1 |
|-------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| GMP600 | 1.25 ± 0.03 | $0.43 \times \pm 0.02$ | 0.34 ± 0.01 |
| GMP650 | 1.25 ± 0.03 | $0.47 \times \pm 0.02$ | 0.37 ± 0.01 |
| GMP700 | 1.29 ± 0.03 | $0.49 \times \pm 0.02$ | 0.38 ± 0.01 |

Les valeurs de H_1 et H_2 obtenues (voir le tab. 7.1) suggèrent que les épicoches de GaP:MnP possèdent une anisotropie magnétique légèrement plus faible pour une température de croissance plus faible. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a encore une très petite fraction non négligeable d'agrégats superparamagnétiques à $T = 292$ K et $H_0 \approx 13$ kOe dans l'échantillon GMP600, ce qui expliquerait pourquoi la valeur de H_2 un peu plus faible que celle des échantillons GMP650 et GMP700.

En supposant que les valeurs de H_1 et H_2 sont les mêmes pour tous les nanoagrégats de MnP pour une température donnée, les valeurs de φ_c , θ_c et ψ_c , correspondant aux orientations cristallographiques, ont été déterminées en modélisant la dépendance angulaire des champs de résonance, comme il a été présenté au chap. 5. La modélisation a été effectuée à l'aide des données du tab. 7.1. Les valeurs déterminées pour les échantillons GMP650 et GMP700 sont quasi-identiques (à l'intérieur de l'erreur expérimentale, soit $\approx \pm 2^\circ$). Dans le cas de l'échantillon GMP600, les orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP dont l'axe- b est aligné dans les directions $\langle 111 \rangle$ du GaP (O1 - O12) sont décalées de quelques degrés (voir le tab. 7.2). La présence de défauts d'empilement est susceptible d'être la cause de ce décalage. Pour les orientations où l'axe- b est aligné selon les directions $\langle 001 \rangle$ du GaP (O13 - O18), les mêmes orientations sont obtenues pour les trois échantillons. En effet, d'après les résultats obtenus sur des échantillons de GaP:MnP de différentes épaisseurs [27], les nanoagrégats ayant leur axe- b dans les directions $\langle 001 \rangle$ du GaP sont présents presque exclusivement dans les premiers 100 nm de l'épicouche à partir de l'interface entre l'épicouche

et le substrat. Sachant que les défauts d'empilement dans le GMP600 apparaissent à partir de 150 nm de l'interface de l'épicouche et du substrat, ceux-ci n'affectent pas l'orientation des nanoagrégats dont l'axe-*b* est aligné dans les directions $\langle 001 \rangle$ du GaP.

TABLEAU 7.2 Orientations cristallographiques des nanoagrégats de MnP des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 exprimées selon les angles φ_c , θ_c et ψ_c (exprimées en degrés) du système de coordonnées de la fig. 5.9. L'erreur sur les valeurs est $\approx \pm 2^\circ$.

| Orientation | φ_c | θ_c | ψ_c | φ_c | θ_c | ψ_c |
|-------------|-------------|------------------|----------|-------------|------------|----------|
| | | (GMP650, GMP700) | | | (GMP600) | |
| O1 | 0 | 56 | 0 | 0 | 58 | 0 |
| O2 | 0 | 55 | 60 | 0 | 49 | 55 |
| O3 | 0 | 55 | 120 | 0 | 49 | 125 |
| O4 | 0 | 124 | 0 | 0 | 121 | 0 |
| O5 | 0 | 125 | 60 | 0 | 131 | 55 |
| O6 | 0 | 125 | 120 | 0 | 131 | 125 |
| O7 | 90 | 57 | 0 | 90 | 58 | 0 |
| O8 | 90 | 55 | 60 | 90 | 49 | 55 |
| O9 | 90 | 55 | 120 | 90 | 49 | 125 |
| O10 | 90 | 123 | 0 | 90 | 122 | 0 |
| O11 | 90 | 125 | 60 | 90 | 131 | 55 |
| O12 | 90 | 125 | 120 | 90 | 131 | 125 |
| O13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| O14 | 0 | 0 | 90 | 0 | 0 | 90 |
| O15 | 45 | 90 | 45 | 45 | 90 | 45 |
| O16 | 45 | 90 | 135 | 45 | 90 | 135 |
| O17 | 135 | 90 | 45 | 135 | 90 | 45 |
| O18 | 135 | 90 | 135 | 135 | 90 | 135 |

7.2.4 Dispersion angulaire autour d'une orientation cristallographique spécifique

La largeur à mi-hauteur du pic de résonance correspondant à la somme des pics O7, O8 et O9 (voir le tab. 7.2) a été mesurée à $\theta_H = 55^\circ$ et $H_{\text{res}} = 13.5$ kOe dans la configuration $H_{\text{OOP}90}$ (H_0 parallèle à l'axe-*b* du MnP) pour les trois températures de croissance. D'après les résultats présentés à la fig. 7.5, la largeur à mi-hauteur augmente avec la température de croissance, ce qui indique que la dispersion angulaire des axes cristallins du MnP pour une orientation donnée est plus grande pour une température de croissance plus élevée. Ceci est en accord avec ce qui a été observé pour des couches minces de MnP crues par MOVPE sur

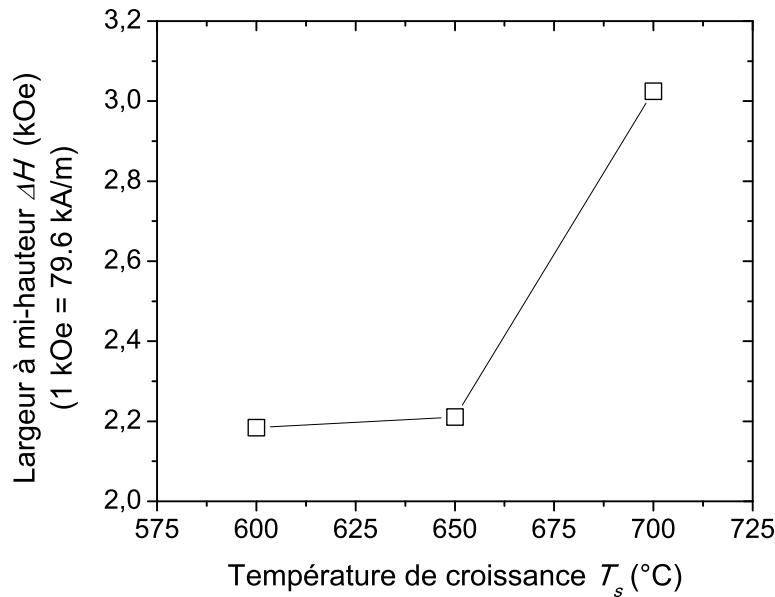


FIGURE 7.5 Dépendance en fonction de la température de croissance de la largeur à mi-hauteur pour le pic de résonance apparaissant à $\theta_H = 55^\circ$ et $H_{\text{res}} = 13.5$ kOe dans la fig. 7.3.

un substrat de GaP(001) pour différentes températures de croissance. [67] En effet, d'après les résultats obtenus sur les couches minces de MnP, pour une température de croissance basse (550°C), le MnP est beaucoup plus texturé cristallographiquement, alors qu'à une température de croissance plus élevée (750°C), le MnP l'est beaucoup moins.

7.2.5 Distribution de la fraction volumique de nanoagrégats parmi les orientations cristallographiques

En utilisant l'aire des pics de résonance FMR, il a été démontré au chap. 5 qu'il était possible d'obtenir la fraction volumique relative de nanoagrégats selon chaque orientation cristallographique du MnP. À l'aide des spectres FMR obtenus dans la configuration H_{OOP90} (présentés à la fig. 7.3), et des spectres FMR obtenus dans les configurations H_{OOP0} , H_{OOP45} et H_{IP} (non présentés), la fraction volumique relative a été déterminée pour chaque orientation pour les trois températures de croissance. Les résultats sont présentés à la fig. 7.6.

La distribution des nanoagrégats parmi les différentes orientations varie considérablement en fonction de la température de croissance, ce qui a été confirmé par les résultats XRD. [27] L'observation des différentes distributions est la raison principale qui explique les différentes propriétés magnétiques observées (fig. 7.1) entre les épiconduites de GaP:MnP fabriquées à

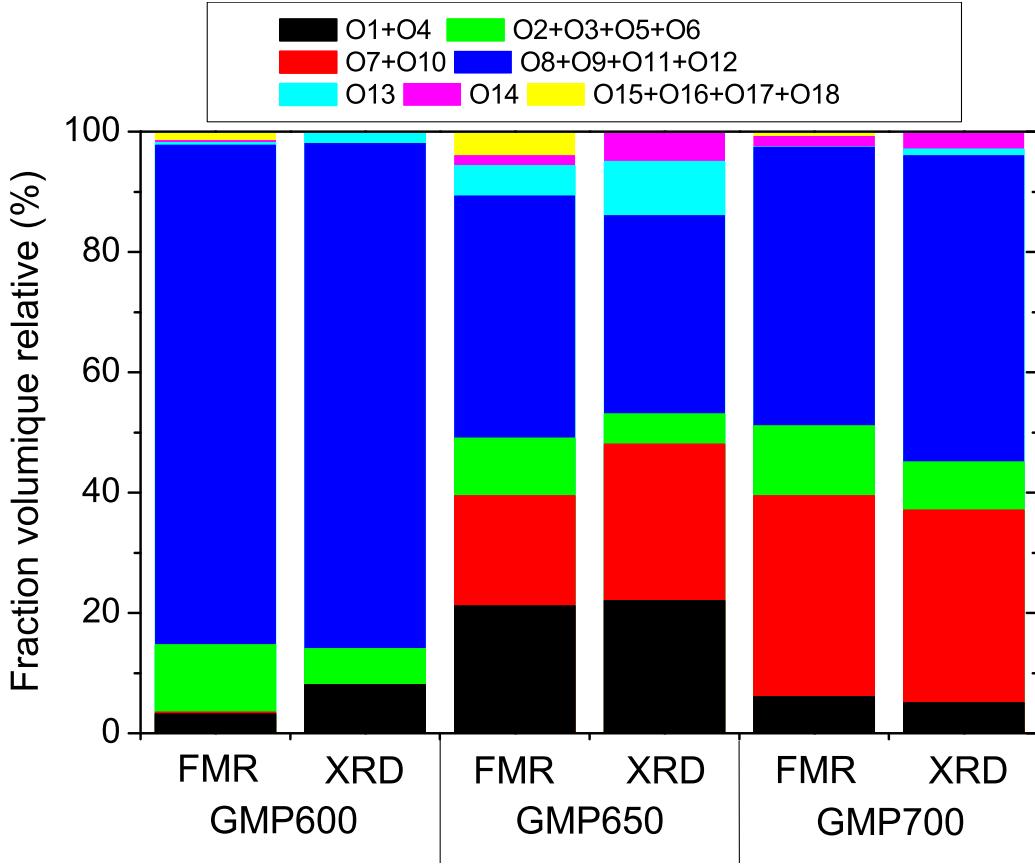


FIGURE 7.6 Fraction volumique occupée par les nanoagrégats obtenue pour chaque orientation des nanoagrégats à partir de l'aire des spectres FMR obtenus à 37.6 GHz pour les trois températures de croissance. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par XRD (tirés de la réf. [27]).

différentes températures de croissance. Il est toutefois difficile d'établir la raison qui explique la relation entre les distributions observées et la température de croissance. Malgré tout, notons que les données montrent que la fraction volumique relative des orientations O7 et O10 augmente avec la température. De plus, les agrégats ayant leur axe-*b* orienté selon les directions $\langle 001 \rangle$ du GaP ont une présence beaucoup plus forte à $T_s = 650^\circ\text{C}$, comparativement aux autres températures.

Pour valider les résultats obtenus par FMR, la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente a été mesurée et analysée à l'aide de la méthode décrite au chap. 6. À la fig. 7.7, la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente par rapport à φ_H (configuration H_{IP}) est présentée, ce qui correspond à la configuration où le champ aimantant est toujours dans le plan de l'échantillon. La fraction volumique relative pour chaque orientation de l'axe facile a pu être déterminée et comparée aux résultats obtenus par FMR et par XRD (voir la fig. 7.8).

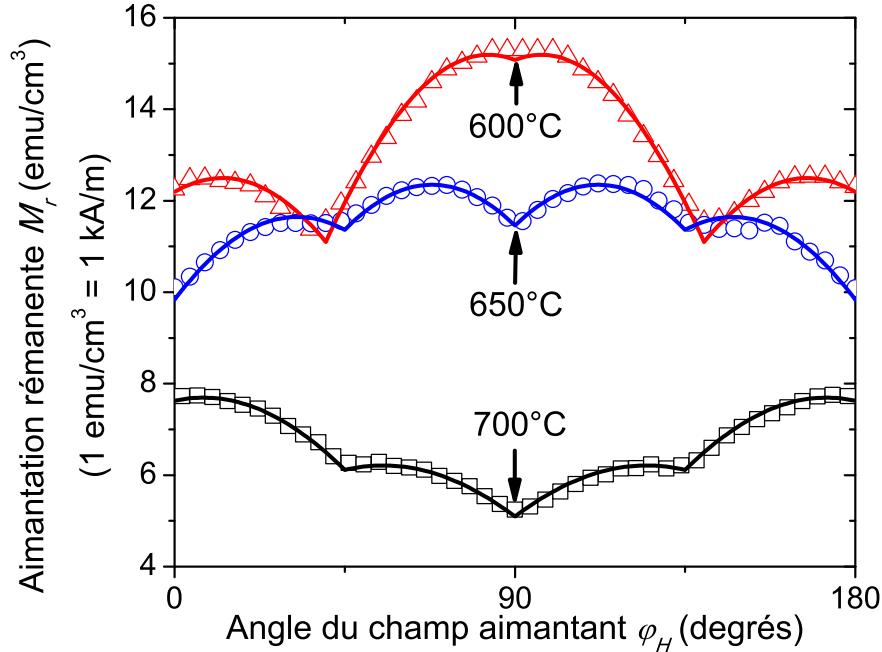


FIGURE 7.7 Dépendance angulaire de l'aimantation rémanente de GMP600, GMP650 et GMP700 en fonction de φ_H . Les mesures ont été effectuées à $T = 180$ K dans la configuration H_{IP} (voir la fig. 5.1).

Les résultats obtenus par les trois méthodes sont similaires malgré quelques différences. Étant donné que le niveau d'incertitude des trois méthodes est similaires ($\pm 10\%$), l'utilisation des trois méthodes permet d'éliminer les valeurs erronées d'une méthode donnée. Par exemple, la fraction volumique occupée par les orientations O7, O10 et O14 dans l'échantillon GMP600 est de 6.5 % selon la méthode par VSM alors qu'elle est de moins de 1 % selon les deux autres méthodes, ce qui suggère que la méthode par VSM surestime la valeur de la fraction volumique occupée par les orientations O7, O10 et O14. Comme nous pouvons le constater, le modèle ne reproduit pas tout à fait bien l'aimantation rémanente de l'échantillon GMP600 autour de 90° (voir la fig. 7.7). Ce problème pourrait être causé par un décalage dans les valeurs expérimentales.

La modélisation de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente a également permis de déterminer l'aimantation à saturation effective M_{eff} pour chaque température de croissance. D'après le tab. 7.3, la valeur de M_{eff} diminue avec T_s . En supposant que l'aimantation à saturation M_s des nanoagrégats de MnP est la même que celle du MnP massif à $T = 180$ K, nous pouvons déduire la fraction volumique (V_n/V_e) occupée par les nanoagrégats

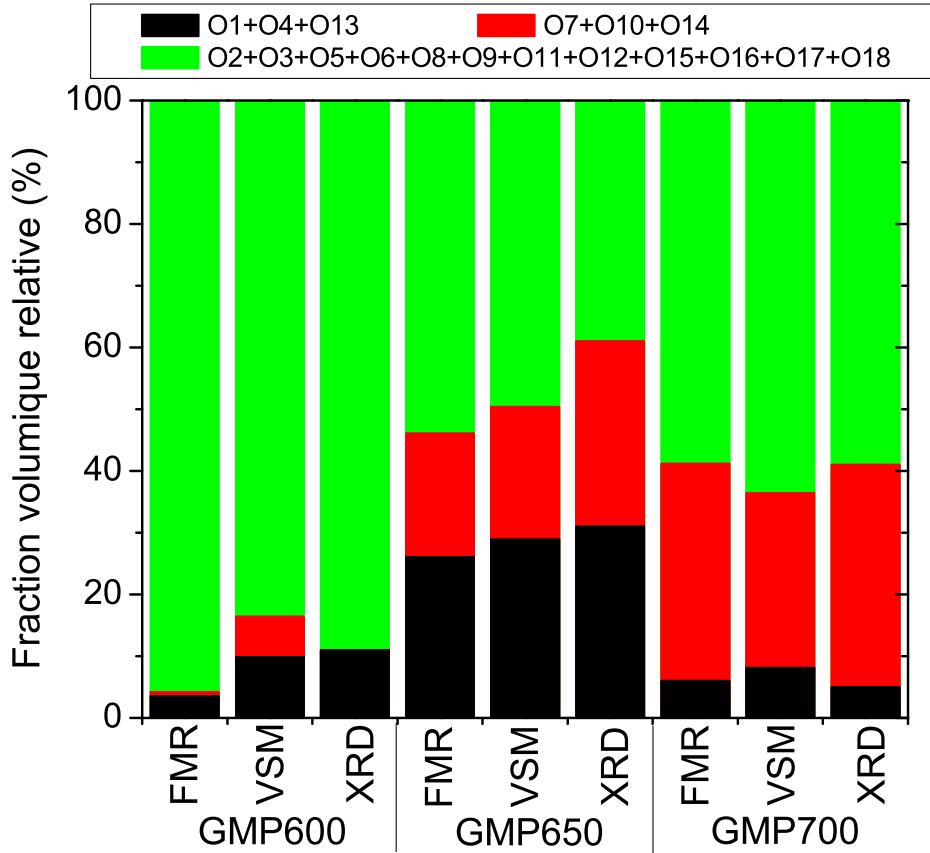


FIGURE 7.8 Comparaison des résultats obtenus par FMR, VSM et XRD. Les résultats obtenus par XRD sont tirés de la réf. [27]. Chaque colonne représente la fraction volumique relative associée à chaque orientation de l'axe facile pour une température de croissance donnée et une méthodologie donnée.

de MnP. Les résultats (présentés dans le tab. 7.3) indiquent que (V_n/V_e) diminue lorsque T_s augmente.

En comparaison, les valeurs obtenues par TEM sont présentées. Il est attendu que la fraction volumique déterminée par VSM devrait être égale ou plus faible que la fraction volumique déterminée par TEM. En effet, la possibilité qu'une couche non ferromagnétique soit présente à la surface des nanoagrégats de MnP est à considérer, ce qui aurait pour effet de diminuer le volume magnétique apparent des nanoagrégats. Pour les échantillons GMP650 et GMP700, les valeurs obtenues par VSM sont effectivement plus faibles que les valeurs obtenues par TEM. Par contre, la différence observée entre les deux méthodes n'est pas surprenante compte tenu de l'incertitude relativement grande sur les valeurs obtenues par TEM (voir le chap. 2) et du fait que nous avons supposé que l'aimantation à saturation des nanoagrégats de MnP est la même que celle du MnP massif. Dans le cas de l'échantillon

GMP600, la fraction volumique obtenue par les mesures TEM est approximativement 50 % plus faible que celle obtenue par les mesures VSM. Ceci semble confirmer l'incertitude relativement grande sur la valeur obtenue à partir des mesures TEM. En effet, la fraction volumique obtenue à partir des images TEM est déterminée à partir d'un très petit volume de l'épicouche ($\approx 0.1 \mu\text{m}^3$), alors que la fraction volumique obtenue à partir de la méthode par VSM est déterminée à partir d'un volume beaucoup plus grand ($\approx 1 \times 10^6 \mu\text{m}^3$), ce qui réduit l'erreur statistique. De plus, notons qu'à cause de la présence de défauts cristallins dans l'échantillon GMP650 (voir la fig. 2.5), il est beaucoup plus difficile d'observer les nanoagrégats sur l'image TEM, ce qui fait en sorte qu'une quantité significative de nanoagrégats n'est probablement pas prise en compte dans le calcul de la fraction volumique.

TABLEAU 7.3 Aimantation effective à $T = 180$ K et fraction volumique obtenues par VSM pour chaque échantillon. La valeur de la fraction volumique obtenue par VSM est comparée avec celle obtenue par TEM.

| Échantillon | Aimantation effective à $T = 180$ K (emu/cm ³) | Fraction volumique de MnP (VSM) | Fraction volumique de nanoagrégats (TEM) |
|-------------|---|---------------------------------|--|
| GMP600 | 26.6 | 0.069 | 0.046 |
| GMP650 | 21.3 | 0.057 | 0.078 |
| GMP700 | 12.7 | 0.033 | 0.037 |

7.2.6 Dépendance en température de l'aimantation rémanente

L'aimantation rémanente M_r des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 a été mesurée, à champ nul, en fonction de la température avec un champ magnétique aimantant qui a été préalablement appliqué dans la direction [001] du GaP. En divisant l'aimantation rémanente M_r par $(V_n/V_e) \langle m_{ri} \rangle$, où les valeurs de (V_n/V_e) sont celles obtenues par VSM, nous obtenons l'aimantation spontanée apparente M'_s des nanoagrégats (voir la sect. 6.3 pour plus de détails). À la fig. 7.9, l'aimantation spontanée apparente M'_s des nanoagrégats est présentée en fonction de la température et comparée avec la dépendance en température de l'aimantation spontanée du MnP massif rapportée dans la réf. [22].

D'après la fig. 7.9, plus la température de croissance est faible, plus la valeur de M'_s des nanoagrégats diminue rapidement au fur et à mesure que la température augmente. Dans le cas de l'échantillon GMP700, l'aimantation spontanée apparente est non nulle jusqu'à $T = 310\text{-}315$ K, ce qui suggère que la température de Curie des nanoagrégats de MnP est

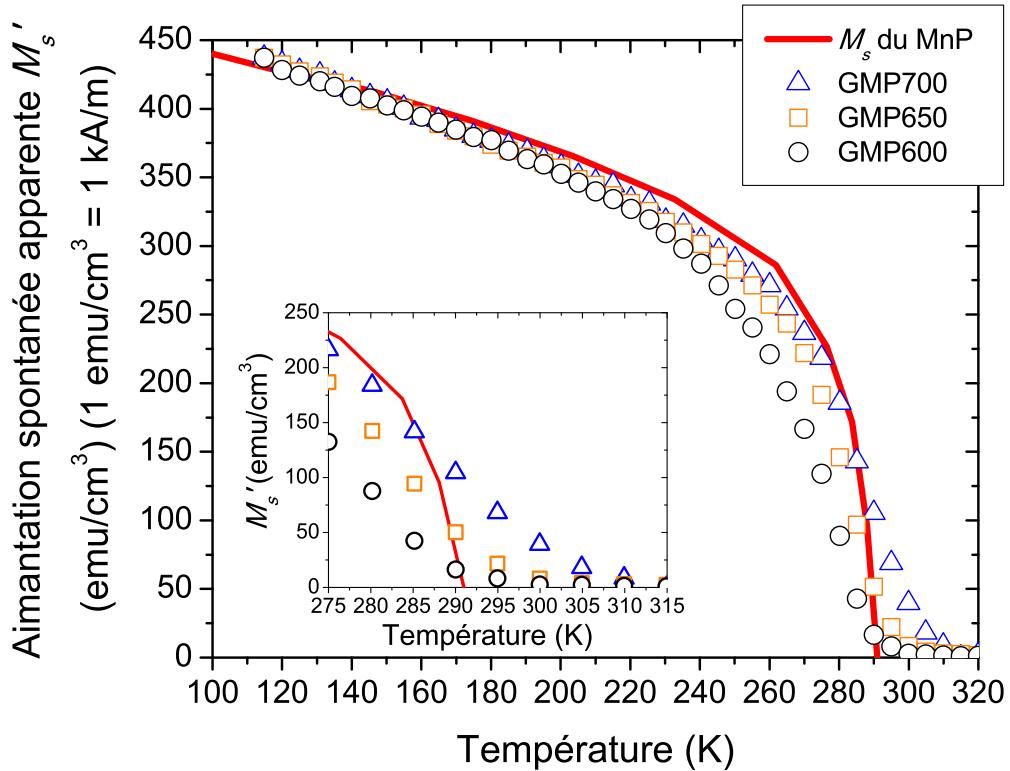


FIGURE 7.9 Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente M'_s , obtenue à partir de l'aimantation rémanente (pas de champ magnétique appliqué), des nanoagrégats des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 (symboles) et de l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge). L'encadré est un zoom autour de la température de Curie du MnP.

supérieure à celle du MnP massif d'au moins 20 K.

Pour expliquer la dépendance de l'aimantation spontanée apparente M'_s en fonction de la température, rappelons que nous avons présenté jusqu'à maintenant plusieurs résultats qui indiquent la présence d'une fraction significative de nanoagrégats superparamagnétiques lorsque T s'approche de T_C , en accord avec l'analyse dimensionnelle effectuée au chap. 3. De plus, l'analyse des images TEM indique que plus la température de croissance est faible, plus le diamètre moyen des nanoagrégats de MnP est petit, ce qui suggère que la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques devrait être plus grande pour des échantillons crus à une température de croissance faible. Ceci est consistant avec les résultats de la fig. 7.9, i.e. que lorsque la température augmente, l'aimantation des échantillons de GaP:MnP diminue plus rapidement pour une température de croissance plus faible.

Pour modéliser la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente,

l'équation suivante, définie à la sect. 3.3, est utilisée,

$$M'_s(T) = M_s(T) [V_{\text{fm}}(T) / V_n], \quad (7.1)$$

D'après l'éq. (7.1), pour calculer M'_s en fonction de T , il faut connaître M_s et V_{fm} en fonction de la température.

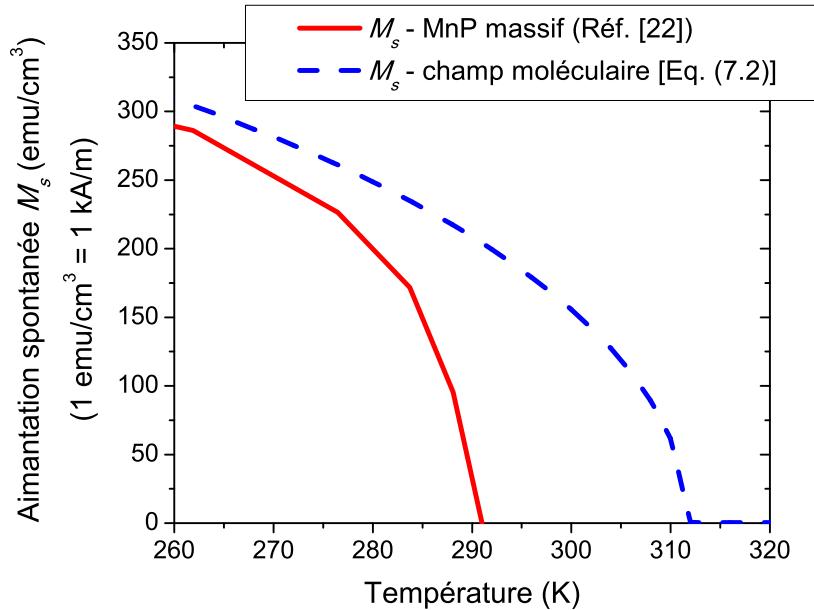


FIGURE 7.10 Dépendance en température de l'aimantation spontanée du MnP massif selon la réf. [22] et de l'aimantation spontanée calculée avec l'éq. (7.2) en supposant la présence d'un champ moléculaire.

Sachant que nous avons présenté plusieurs mesures expérimentales qui démontrent que les nanoagrégats de MnP possèdent une température de Curie plus élevée que celle du MnP massif (≈ 20 K de plus), nous ne pouvons donc pas utiliser la dépendance en température de l'aimantation spontanée du MnP massif mesurée par Huber et Ridgley où $T_C = 291$ K [voir la fig. 2.3(a)]. Nous avons donc supposé que la dépendance en température de l'aimantation spontanée des nanoagrégats de MnP peut être estimée en utilisant la théorie du champ moléculaire de Weiss, qui postule la présence d'un champ moléculaire $H_m = \lambda M_s$, où λ est un paramètre phénoménologique. [32, 37] Dans ce cas, l'expression qui permet de calculer l'aimantation M_s s'écrit,

$$M_s = n\mu_m B_J(x), \quad (7.2)$$

où $x = \mu_m \mu_0 (H_0 + \lambda M_s) / (k_B T)$, J est le nombre quantique décrivant le moment angulaire total de l'ion Mn et $\mu_m = gJ\mu_B$.

Pour les calculs, nous avons utilisé une valeur $\mu_m = 1.29\mu_B$ (tiré de la réf. [22]) et $g = 2$ (d'après les résultats FMR du chap. 5), ce qui donne $J = 0.645$. Le nombre d'ions de Mn par volume n est égal à $4.05 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Pour déterminer la valeur de λ , nous avons supposé que la température de Curie des nanoagrégats de MnP est de 312 K (température de Curie paramagnétique du MnP massif déterminée dans la réf. [22]), ce qui correspond à utiliser une valeur $\lambda = 695$ dans l'éq. (7.2). La dépendance en température de l'aimantation spontanée calculé avec l'éq. (7.2) est présentée à la fig. 7.10.

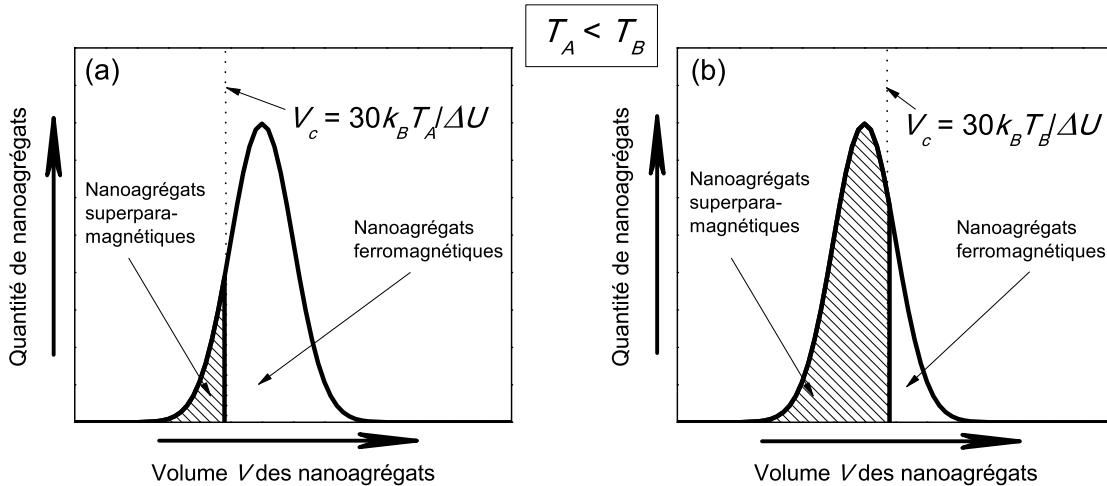


FIGURE 7.11 Illustration de la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques en présence d'une distribution de volume pour des températures (a) T_A et (b) T_B où $T_A < T_B$.

Rappelons que V_{fm} se calcule avec l'expression suivante,

$$V_{fm}(T) = V_n \int f(V) u[V - V_c(T)] dV, \quad (7.3)$$

où $f(V)$ est une fonction représentant une distribution de volume, $u[V - V_c(T)]$ est une fonction échelon et $V_c(T)$ est le volume de la transition superparamagnétique-ferromagnétique.

D'après l'éq. (3.15), nous trouvons $V_c = 30k_B T / \Delta U$. À titre d'exemple pédagogique, nous présentons à la fig. 7.11, l'effet de la température sur la quantité de nanoagrégats superparamagnétiques en présence d'une distribution de valeurs de V .

Pour calculer V_c , nous avons supposé que, lors d'un renversement de l'aimantation d'un nanoagrégat, l'aimantation passe par la plus petite barrière d'énergie, ce qui signifie que $\Delta U = K_2$ ($H_0 = 0$). La dépendance en température de K_2 a été calculée sachant que $K_2 = \mu_0 H_2 M_s / 2$. Pour $T < 280$ K, les valeurs de H_1 , H_2 et M_s du MnP massif ont été utilisées (fig. 6.12). Pour $T > 280$ K, les valeurs de H_1 et H_2 déterminées par FMR ont été utilisées (voir la fig. 5.16) tandis que les valeurs de M_{\max} déterminées par VSM ont été utilisées pour M_s . Une valeur de $\tau = 100$ s a été utilisée.

TABLEAU 7.4 Valeurs du diamètre moyen et écart-type utilisées pour modéliser la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700.

| Échantillon | Diamètre moyen (nm) | Écart-type (nm) |
|-------------|---------------------|-----------------|
| GMP600 | 13.0 | 2.6 |
| GMP650 | 14.3 | 3.0 |
| GMP700 | 15.8 | 3.8 |

Nous avons supposé que la fonction de distribution du volume des nanoagrégats $f(V)$ est une fonction *log-normale*, en accord avec les mesures TEM (voir la sect. 2.3). Nous avons également supposé que le renversement de l'aimantation des nanoagrégats est cohérent. En utilisant trois distributions de type *log-normale*, dont les paramètres sont présentés dans le tab. 7.4, et la dépendance en température modifiée de l'aimantation spontanée de la fig. 7.10, la dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 a pu être modélisée de façon satisfaisante [voir la fig. 7.12(a)]. La dépendance en température de la fraction de nanoagrégats ferromagnétiques (V_{fm}/V_n) utilisée pour la modélisation de l'aimantation spontanée apparente des trois échantillons est présentée à la fig. 7.12(b) (lignes). Celle-ci est comparée avec les valeurs expérimentales obtenues à partir des courbes d'hystérésis des trois échantillons (non présentées) en utilisant la méthodologie développée à la sect. 6.4. D'après les résultats présentés à la fig. 7.12(b), la modélisation reproduit relativement bien les valeurs expérimentales, ce qui augmente notre confiance du modèle utilisé.

Les différences observées entre le modèle et l'expérience indiquent que les paramètres utilisés pour la modélisation ne sont pas tout à fait bien optimisés. En effet, il est difficile

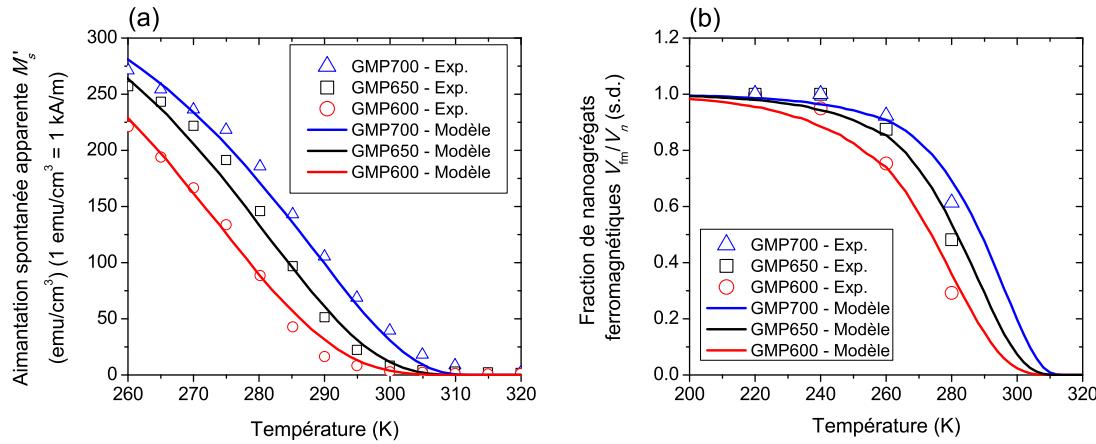


FIGURE 7.12 (a) Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente M'_s des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 (symboles). Les lignes représentent la modélisation calculée à l'aide de l'éq. (7.1) en utilisant l'aimantation spontanée de la fig. 7.10 et les paramètres du tab. 7.4. (b) Dépendance en température de la fraction volumique de nanoagrégats ferromagnétiques V_{fm} calculée avec l'éq. (7.3) (lignes). Les symboles correspondent à la fraction volumique V_{fm} déterminée à partir des courbes d'hystérosis des échantillons.

d'optimiser un paramètre comme la dépendance en température de l'aimantation spontanée (fig. 7.10). Malgré tout, le succès du modèle montre que les fluctuations thermiques combinées à la taille des nanoagrégats sont responsables de la différence observée entre la dépendance en température de l'aimantation rémanente (ou de l'aimantation spontanée apparente) des échantillons crus à des températures différentes. Les valeurs de diamètres utilisées (tab. 7.4), toujours dans le cadre du modèle du macrospin, sont approximativement deux fois plus faibles que celles déterminées par TEM, ce qui est en accord avec la valeur du diamètre utilisée pour modéliser la courbe d'hystérosis de l'échantillon GMP650 à $T = 180\text{K}$ (voir le chap. 6).

7.2.7 Variation de la coercivité avec la température de croissance

Le champ coercitif H_c des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 a été mesuré en fonction de la température avec le champ magnétique appliqué dans la direction [001] du GaP (perpendiculaire au plan de l'échantillon). Un champ magnétique de 22 kOe a tout d'abord été appliqué, puis celui-ci a été balayé jusqu'à -22 kOe. Le champ coercitif correspond à la valeur du champ magnétique appliquée pour lequel $M = 0$. Le temps de mesure est le même pour chaque mesure du champ coercitif. Les résultats sont présentés à la fig. 7.13.

Les échantillons possèdent un champ coercitif qui a une dépendance similaire avec la

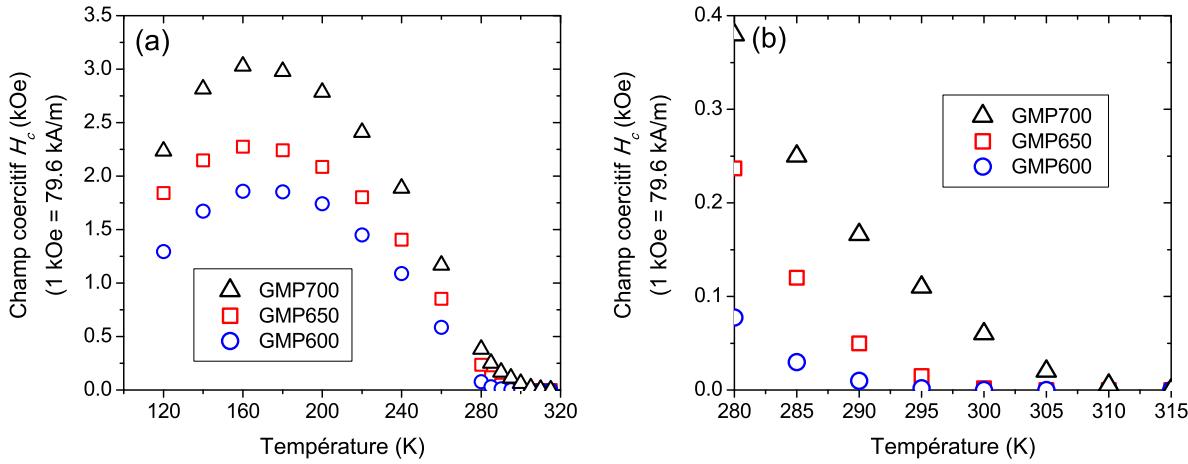


FIGURE 7.13 Dépendance du champ coercitif en fonction de la température des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 avec un champ magnétique appliqué dans la direction [001] du GaP : (a) sur une large plage de température et (b) près de la température de Curie.

température avec un maximum autour de 170 K, ce qui suggère que ce comportement est dû aux propriétés intrinsèques du MnP (comme par exemple, une transition de phase). Par contre, la valeur absolue du champ coercitif est plus faible pour une température de croissance plus faible, et donc, pour une taille de nanoagrégats plus faible. Ceci est donc consistant avec les résultats précédents.

Au chap. 6, nous avons pu modéliser le champ coercitif de l'échantillon GMP650 en supposant un renversement de l'aimantation par rotation cohérente mais en supposant un diamètre moyen un peu plus de deux fois plus faible que celui déterminé par TEM. Nous allons malgré tout analyser les résultats de la fig. 7.13 en supposant un renversement de l'aimantation par rotation cohérente. D'après les réf. [34, 68], la dépendance en température du champ coercitif d'un monodomaine ferromagnétique dont le renversement de l'aimantation s'effectue par rotation cohérente varie selon $V^{-1/2}$. Nous avons donc

$$H_c = H_{c0} \left(1 - \sqrt{\frac{C}{V}} \right) = H_{c0} \left(1 - \sqrt{C \frac{6}{\pi d^3}} \right), \quad (7.4)$$

où H_{c0} est le champ coercitif déterminé par le modèle de macrospin lorsque les fluctuations thermiques ne sont pas incluses, C est une constante, V est le volume moyen des nanoagrégats et d est le diamètre moyen en considérant que les nanoagrégats sont de forme sphérique.

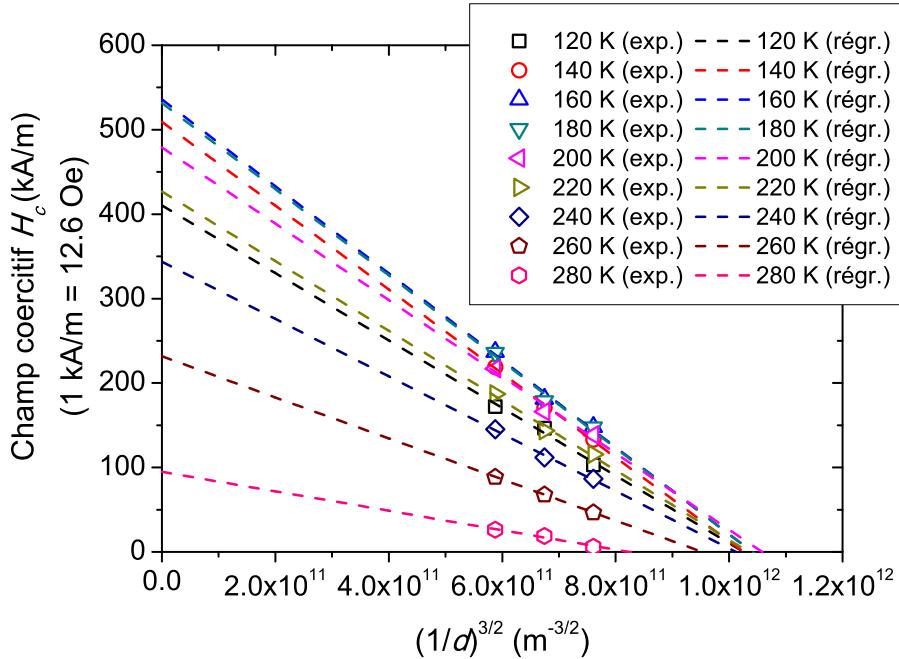


FIGURE 7.14 Champ coercitif mesuré avec un champ magnétique appliqué dans la direction [001] du GaP en fonction de $(1/d)^{3/2}$ pour $T = 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260$ et 280 K (symboles). Les lignes hachurées représentent une régression linéaire des données effectuée à l'aide de la méthode des moindres carrés.

D'après l'éq. (7.4), la coercivité varie de façon linéaire en fonction de $(1/d)^{3/2}$. Le champ coercitif mesuré expérimentalement a donc été tracé en fonction de $(1/d)^{3/2}$ pour chaque température (fig. 7.14) où d correspond à 12, 13 et 14.25 nm pour les échantillons GMP600, GMP650 et GMP700 respectivement. L'ordonnée à l'origine correspond à H_{c0} (champ coercitif pour un volume infini) tandis que le diamètre lorsque $H_c = 0$ correspond au diamètre critique d_c de la transition superparamagnétique-ferromagnétique.

À la fig. 7.15, la dépendance de H_{c0} et du diamètre critique d_c en fonction de la température est présentée. D'après les résultats, H_{c0} est maximal près de 168 K en accord avec les résultats présentés jusqu'à maintenant. Le diamètre critique d_c est relativement constant sur presque toute la plage de température et augmente brusquement lorsque la température s'approche de la température de Curie. L'analyse dimensionnelle effectuée au chap. 3 a prédit un comportement semblable du diamètre critique avec la température (fig. 3.3).

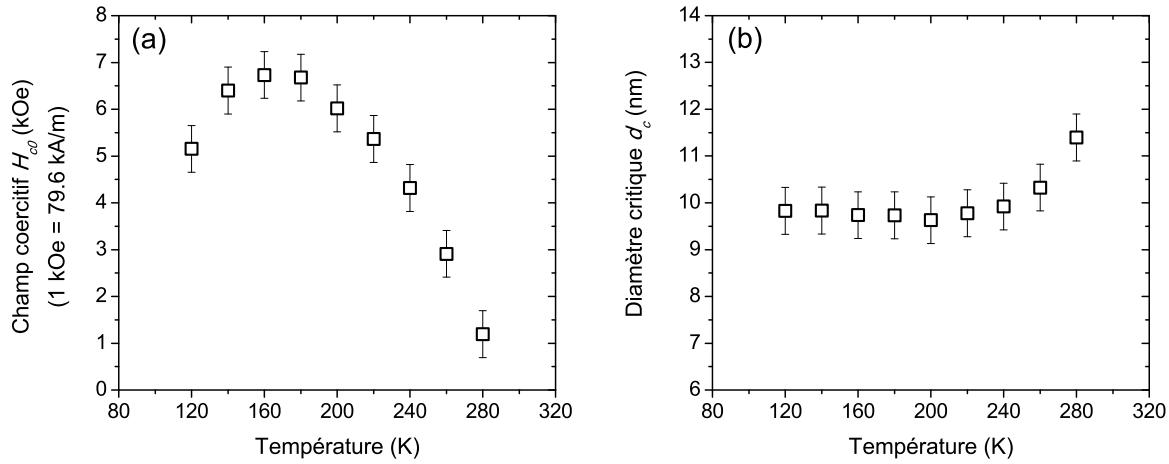


FIGURE 7.15 Dépendance en température (a) du H_{c0} et (b) du diamètre critique d_c déterminée à partir des résultats de la fig. 7.14 et de l'éq. (7.4).

7.3 Orientation cristallographique du substrat

Pour vérifier l'effet de l'orientation cristallographique du substrat de GaP sur les propriétés magnétiques des épiconduites de GaP:MnP, un substrat de GaP orienté (110) a été utilisé pour faire croître des structures de GaP:MnP. Les propriétés magnétiques d'une épiconduite de GaP:MnP sur GaP(110), que nous appellerons GMP110, ont été mesurées et sont présentées dans cette section. Les paramètres de croissance de l'échantillon GMP110 sont les mêmes que ceux utilisés pour l'échantillon GMP650 (voir la sect. 2.3 pour plus de détails). Les propriétés magnétiques de l'échantillon GMP110 seront donc comparées avec celles de l'échantillon GMP650.

Étant donné que le substrat de GaP(110) utilisé possède des pertes électromagnétiques considérables dans les fréquences micro-ondes, la caractérisation par FMR n'a pas pu être effectuée. Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'aide du VSM seulement.

Nous avons vu au chap. 6 qu'en modélisant la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente des échantillons, nous pouvions obtenir la distribution de nanoagrégats parmi les orientations cristallographiques de l'axe facile (axe-*c*) des nanoagrégats de MnP. D'après les résultats obtenus à partir des échantillons GMP600, GMP650 et GMP700, l'axe-*c* (facile) des nanoagrégats de MnP est approximativement orienté dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP. Il est alors raisonnable de postuler que l'axe-*c* des nanoagrégats de MnP de l'échantillon GMP110 est également orienté dans les directions $\langle 110 \rangle$ du GaP. La fig. 7.16 illustre les

directions $\langle 110 \rangle$ du GaP par rapport à l'échantillon GMP110 et le système de coordonnées utilisé pour décrire la direction de l'aimantation et du champ magnétique par rapport au substrat de GaP(110).

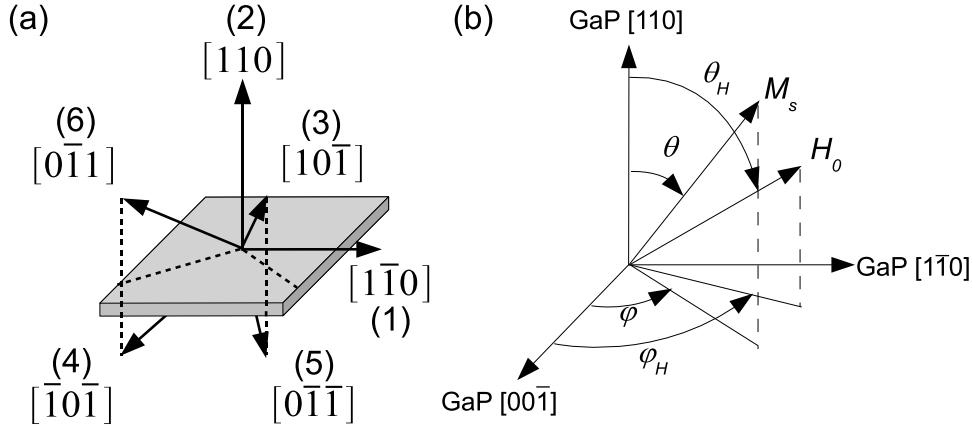


FIGURE 7.16 (a) Représentation des directions $\langle 110 \rangle$ du GaP de l'échantillon GMP110 fabriqué sur un substrat GaP(110). (b) La direction du champ magnétique appliqué H_0 et la direction de l'aimantation M_s d'un nanoagrégat sont décrites par les angles θ_H , φ_H et θ , φ respectivement.

L'aimantation rémanente en fonction de l'angle du champ aimantant a été mesurée à $T = 180$ K selon plusieurs directions cristallographiques du substrat GaP(110). Les résultats expérimentaux (cercles bleus) sont présentés à la fig. 7.17.

Les résultats expérimentaux ont été modélisés à l'aide de l'éq. (6.1) où l'aimantation rémanente $m_{r,i}$ a été calculée pour chaque orientation cristallographique Oi_{facile} de l'axe facile des nanoagrégats de MnP (axe-*c*). Une procédure d'essais et erreurs a été utilisée pour effectuer la modélisation. La dépendance angulaire de l'aimantation a été modélisée en ajustant tout d'abord les paramètres c_i . Il a été supposé que les coefficients c_3 à c_6 sont égaux à cause de la symétrie du substrat. Par après, les angles θ et φ décrivant les directions de l'aimantation (ou des axes faciles) du MnP ont été ajustées. Plusieurs itérations ont ensuite été réalisées pour ajuster les paramètres c_i , θ et φ . Finalement, l'amplitude a été ajustée à l'aide du paramètre M_{eff} .

Des valeurs $c_1 = 0.152$, $c_2 = 0$, $c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = 0.212$ et $M_{\text{eff}} = 16.7$ emu/cm³ ont été obtenues. La grande majorité des nanoagrégats ont donc leur axe facile aligné parmi les directions (3), (4), (5) et (6) (voir la fig. 7.16). De plus, notons qu'il y a peu ou pas de nanoagrégats dont leur axe-*c* est orienté dans la direction (2), c'est-à-dire, avec l'axe-*c*

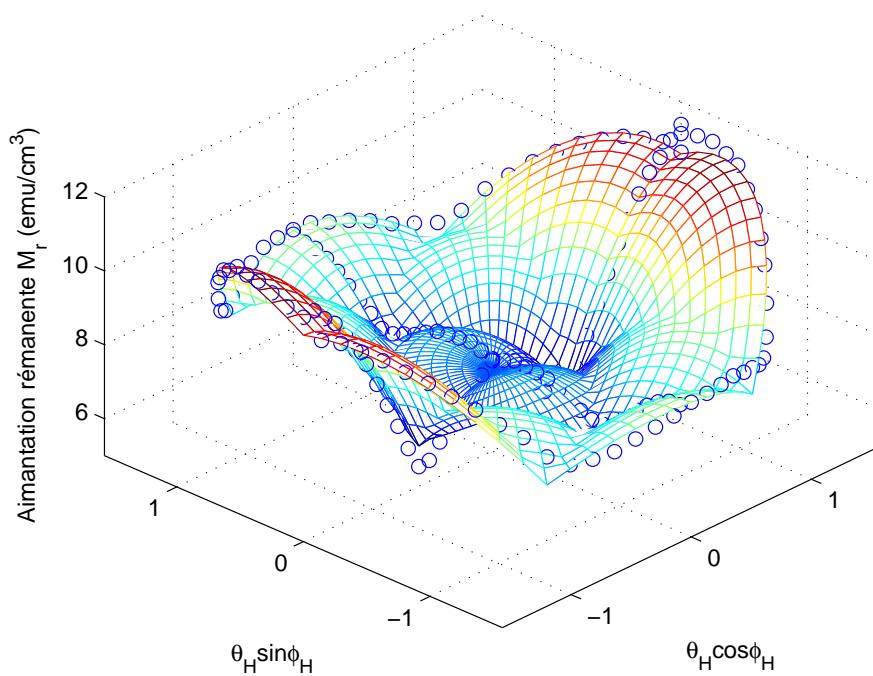


FIGURE 7.17 Aimantation rémanente mesurée expérimentalement en fonction de la direction du champ magnétique appliqué à $T = 180$ K (cercles bleus). L'éq. (6.1) a permis de modéliser l'aimantation rémanente en utilisant les paramètres $c_1 = 0.152$, $c_2 = 0$, $c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = 0.212$ et $M_{\text{eff}} = 16.7$ emu/cm³ ou kA/m (surface colorée).

orienté dans la direction de croissance de l'échantillon.

Dans le tab. 7.5, les angles θ et ϕ utilisés pour décrire les orientations de l'axe facile (ou de l'aimantation) des nanoagrégats de MnP par rapport au cristal de GaP sont présentés. Ces angles correspondent approximativement aux directions $\langle 110 \rangle$ du GaP à $\pm 10^\circ$. Ces résultats concordent avec les résultats obtenus par XRD sur l'échantillon GMP110. [27]

Il est difficile de comparer la distribution des nanoagrégats parmi les échantillons GMP650 et GMP110 car les directions cristallographiques de l'axe-*c* du MnP par rapport à la direction de croissance des épicouches sont différentes. Par contre, la valeur M_{eff} de l'échantillon GMP110 (16.7 emu/cm³) est plus faible que celle de l'échantillon GMP650 (21.3 emu/cm³). Le rapport de la valeur de M_{eff} de l'échantillon GMP110 sur celle de l'échantillon GMP650 indique que la fraction volumique occupée par les nanoagrégats de MnP dans l'échantillon GMP110 correspond approximativement à 79% de la valeur obtenue de l'échantillon GMP650. La fraction volumique occupée par les nanoagrégats de MnP dans l'échantillon GMP110 est donc de $0.057 \times 0.79 = 0.045$, légèrement supérieure à la valeur trouvée par TEM (voir le

TABLEAU 7.5 Directions de l'aimantation des nanoagrégats de MnP pour $H_0 = 0$, ou de l'axe- c (facile) du MnP, utilisées pour la modélisation de la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente M_r de l'échantillon GMP110 (fig. 7.17) et les directions cristallographiques du GaP approximatives correspondantes.

| Orientation | θ (deg) | φ (deg) | Direction du GaP |
|-------------|----------------|-----------------|------------------|
| O1 | 90 | 90 | [1̄10] |
| O2 | 0 | 0 | [110] |
| O3 | 60 | 25 | [10̄1] |
| O4 | 60 | 145 | [̄10̄1] |
| O5 | 120 | 25 | [0̄1̄1] |
| O6 | 120 | 145 | [01̄1] |

tab. 2.2).

En conclusion, l'orientation cristallographique du substrat de GaP modifie les propriétés magnétiques du GaP:MnP, notamment en changeant la direction cristallographique de l'axe- c du MnP par rapport à la direction de croissance de l'épicouche. Également, pour les mêmes conditions de croissance, la fraction volumique occupée par le MnP dans une épicouche crue sur GaP(110) est approximativement 20 % plus faible que dans une épicouche crue sur GaP(001).

7.4 Synthèse

Dans ce chapitre, la méthodologie développée aux chap. 5 et 6 a été utilisée pour déterminer l'effet de la température et de l'orientation du substrat lors de la croissance sur les propriétés magnétiques du GaP:MnP. Ce type d'étude est particulièrement pertinent dans l'éventualité où nous voulons ajuster les propriétés magnétiques des épicoques de GaP:MnP. Notamment, les mesures magnétiques montrent que l'échantillon crû à 700°C possède une hystéresis claire à $T = 305$ K, ce qui indique que sa température de Curie est d'au moins 305 K, soit au moins 15 K de plus que la température de Curie du MnP.

L'analyse de la dépendance angulaire du champ de résonance obtenue par FMR montre que la température de croissance peut modifier légèrement l'orientation cristallographique des nanoagrégats de MnP, probablement à cause de l'apparition de défauts cristallins dans la matrice de GaP. La largeur à mi-hauteur des pics FMR augmente avec la température de croissance, ce qui indique que la dispersion angulaire des axes cristallins du MnP autour d'une orientation donnée est plus grande pour des températures de croissance plus élevées.

La distribution des nanoagrégats parmi les orientations cristallographiques du MnP varie de façon importante avec la température de croissance. La température de croissance est donc un paramètre prometteur pour ajuster les propriétés magnétiques des épicouches de GaP:MnP.

La dépendance en température de l'aimantation rémanente a été modélisée pour les trois températures de croissance étudiées. Pour réussir à modéliser les résultats expérimentaux, nous avons supposé que la température de Curie des nanoagrégats de MnP est supérieure (≈ 20 K) à celle du MnP massif et que la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques, qui dépend de la température de mesure, dépend également de l'échantillon. Nous avons déterminé un diamètre moyen des nanoagrégats approximativement deux fois plus petit que celui obtenu par TEM, ce qui est consistant avec les résultats du chap. 6.

Les mesures expérimentales montrent que la coercivité diminue lorsque la température de croissance diminue, ce qui s'explique par le fait que la taille des nanoagrégats est plus faible pour une température de croissance plus faible. La dépendance du champ coercitif avec la température ne dépend pas de la température de croissance des échantillons, ce qui suggère que les propriétés magnétiques intrinsèques du MnP (comme par exemple, une transition de phase) sont responsables de ce comportement.

L'utilisation d'un substrat de GaP orienté (110) permet d'obtenir des épicouches de GaP:MnP avec des propriétés magnétiques similaires mais où la maille cristallographique des nanoagrégats de MnP est orientée différemment par rapport au plan de l'échantillon. L'orientation cristallographique du substrat est donc un autre moyen potentiel pour ajuster les propriétés magnétiques du GaP:MnP par rapport à la forme de l'épicouche.

Chapitre 8

CONCLUSION

8.1 Synthèse des résultats

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la compréhension des propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques cristallographiquement orientés et encastrés dans une éprouvette semi-conductrice. D'une part, une méthodologie expérimentale, basée sur la caractérisation par magnétométrie statique et par résonance ferromagnétique, a été développée. D'autre part, un modèle phénoménologique des propriétés magnétiques d'épicouches SC:FM a été élaboré pour interpréter le comportement magnétique du système GaP:MnP. Ce système a été choisi car le GaP, grâce à sa bande interdite large, est un semi-conducteur intéressant pour le développement de dispositifs magnéto-optiques intégrés fonctionnant dans le spectre du visible. La méthodologie développée a permis de mettre en lumière l'impact de la structure cristalline et des paramètres géométriques sur les propriétés magnétiques des matériaux granulaires SC:FM. En particulier, nos conclusions sur la nature, la taille et la texture cristallographique des agrégats sont en accord avec les résultats des caractérisations chimiques et structurales. Il a aussi été démontré que les propriétés magnétiques des nanoagrégats de MnP diffèrent des propriétés du MnP massif. Enfin, nous avons pu mettre en évidence l'effet de la température de croissance et de l'orientation du substrat sur la texture cristallographique des épouilles de GaP:MnP.

Il est important de mentionner que le développement du procédé de croissance et la caractérisation structurale et chimique du GaP:MnP ont été effectués en parallèle avec la caractérisation magnétique. Tout au cours de la réalisation de cette thèse, il y a eu une interaction dynamique constante entre l'auteur et le doctorant S. Lambert-Milot, responsable de la croissance et de la caractérisation structurale et chimique du GaP:MnP.

Deux techniques de caractérisation complémentaires ont été utilisées pour mesurer le comportement magnétique : la spectroscopie de résonance ferromagnétique (FMR) et la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). La caractérisation expérimentale a été effectuée en fonction de plusieurs paramètres, comme la température des échantillons, la fréquence de la radiation hyperfréquence, l'angle et l'intensité du champ magnétique appliqué, afin de mieux discriminer la meilleure interprétation physique parmi celles qui sont possibles.

Un spectromètre de résonance ferromagnétique ultra-sensible a donc été mis en place par l'auteur afin de sonder les propriétés magnétiques dans les hyperfréquences. Une cellule à effet Peltier nous a permis d'étudier la résonance ferromagnétique sur une plage de température au voisinage de la température ambiante (autour de la température de Curie). Également, une méthodologie basée sur la magnétométrie a été développée à l'aide d'un VSM afin de caractériser le comportement magnétique quasi-statique et compléter les mesures FMR.

Les résultats obtenus par FMR ont démontré que les épicoques de GaP:MnP possèdent une forte anisotropie magnétique. Un modèle, basé sur la contribution magnétique à l'énergie libre de Helmholtz, a permis d'expliquer la dépendance angulaire des champs de résonance observés par FMR en utilisant une anisotropie magnétocristalline triaxiale et cristallographiquement orientée par rapport à la matrice de GaP. Ce résultat indique donc que les nanoagrégats de MnP sont cristallographiquement orientés selon certaines directions par rapport à la matrice de GaP, ce qui a aussi été confirmé par des mesures de figures de pôle XRD. Nous avons démontré que l'interaction dipolaire entre les agrégats est négligeable, ce qui implique que les propriétés magnétiques globales du GaP:MnP proviennent essentiellement de la somme des propriétés magnétiques individuelles des nanoagrégats de MnP. La distribution des orientations cristallographiques des nanoagrégats est donc un paramètre qui influence de façon importante les propriétés magnétiques globales des épicoques de GaP:MnP.

Nos résultats suggèrent aussi que l'anisotropie magnétique des nanoagrégats de MnP est différente de l'anisotropie magnétocristalline du MnP massif. En particulier, la comparaison du rapport des champs d'anisotropie H_2/H_1 obtenu à partir du GaP:MnP avec celui du MnP massif suggère la présence d'une contribution supplémentaire à l'anisotropie magnétocristalline des nanoagrégats. Des calculs ont pu démontrer que l'effet de forme des agrégats est faible et que l'interaction dipolaire entre les agrégats est négligeable. Nous avons donc proposé que l'anisotropie supplémentaire soit d'origine magnéto-élastique ou induite à la surface des nanoagrégats.

Il a aussi été démontré que la dispersion angulaire des nanoagrégats autour d'une orientation cristallographique donnée est une contribution importante à la largeur à mi-hauteur des pics de résonance. Nous avons ainsi trouvé que la température de croissance augmente la dispersion angulaire. De plus, comme l'aire des pics de résonance est proportionnelle au volume du matériel ferromagnétique, alors la fraction volumique occupée par les nanoagrégats pour chaque orientation cristallographique du MnP a pu être déterminée. Nous avons alors démontré que la température de croissance et l'orientation cristallographique du substrat influencent significativement la distribution des nanoagrégats de MnP parmi les orientations cristallographiques. De plus, pour tous les échantillons étudiés, les résultats indiquent que

lorsque la température est près de T_C , il y a une fraction élevée de nanoagrégats qui deviennent superparamagnétiques. Cette fraction varie selon la température de croissance des échantillons en accord avec la dépendance de la distribution de taille des nanoagrégats avec la température de croissance.

Finalement, la dépendance en température des champs d'anisotropie, étudiée sur un domaine restreint autour de la température ambiante, suggère que l'ordre ferromagnétique des nanoagrégats de MnP est plus fort que celui du MnP massif. De plus, les résultats indiquent que lorsque la température est près de T_C , il y a une fraction élevée de nanoagrégats qui deviennent superparamagnétiques. Il est à noter que notre spectromètre FMR est limité à des températures d'opération autour de l'ambiante. Or, la présence d'une température de blocage superparamagnétique au voisinage de la température de Curie, elle-même avoisinant la température ambiante, complexifie considérablement l'analyse des résultats. Nous avons donc complété notre étude par des mesures magnétométriques sur une plus grande plage de température.

L'étude des propriétés magnétiques des épiconduites de GaP:MnP à l'aide de la magnétométrie a permis de corroborer les résultats obtenus par FMR. Notamment, nous avons modélisé la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente à des températures beaucoup plus basses que la température de Curie, ce qui nous a permis d'obtenir la distribution de nanoagrégats parmi les orientations de l'axe-*c* du MnP et la fraction volumique occupée par la nanoagrégat dans l'épicouche pour différentes orientations cristallographiques du substrat de GaP.

La dépendance de l'aimantation en fonction de la température au voisinage de la température ambiante a clairement démontré qu'une fraction importante de nanoagrégats deviennent superparamagnétiques lorsque la température s'approche de T_C . En modélisant la dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures, nous avons pu déterminer la fraction de nanoagrégats superparamagnétiques en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. En supposant que les nanoagrégats de MnP possèdent une température de Curie plus élevée que celle du MnP massif, la dépendance en température de l'aimantation rémanente a pu être modélisée pour des échantillons ayant différentes distributions de taille de nanoagrégats, démontrant ainsi l'impact de la taille des nanoagrégats sur les propriétés magnétiques.

L'approche à la saturation, pour diverses températures, obéit à une loi du type $1/H_0^2$, en accord avec l'hypothèse que les agrégats sont monodomains et s'aimantent par rotation cohérente de l'aimantation. En supposant que le renversement de l'aimantation s'effectue aussi par rotation cohérente et en utilisant une distribution de valeurs du champ coercitif des nanoagrégats, nous avons modélisé la courbe d'hystéresis complète d'un échantillon de GaP:MnP. Toutefois, le diamètre moyen des nanoagrégats utilisé pour la modélisation est

approximativement deux fois plus petit que celui déterminé par TEM, ce qui indique que le renversement de l'aimantation des nanoagrégats ne s'effectue pas strictement par une rotation cohérente des macrospins.

Les mesures de l'aimantation et du champ coercitif en fonction de la température ont démontré plusieurs particularités. Étant donné que ces particularités ont été observées pour tous les échantillons étudiés, nous avons proposé qu'elles soient dues aux propriétés magnétiques intrinsèques du MnP, comme par exemple, une transition de phase magnétique.

8.2 Discussion des contributions principales

Méthodologie expérimentale et modèle phénoménologique

La combinaison des méthodes de caractérisation utilisées pour caractériser le GaP:MnP (TEM, XRD, FMR et VSM) a permis d'établir le lien entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques de façon précise et sans ambiguïté. Ceci a permis de démontrer que : (1) la dépendance angulaire du champ de résonance des pics de résonance FMR permet de déterminer l'orientation cristallographique des nanoagrégats par rapport à la matrice hôte, (2) la largeur à mi-hauteur des pics de résonance FMR permet de mesurer la dispersion des axes cristallins des nanoagrégats autour d'une orientation cristallographique préférentielle, (3) l'aire des pics de résonance permet d'obtenir la fraction volumique de nanoagrégats pour chaque orientation cristallographique et (4) la dépendance angulaire de l'aimantation rémanente (aussi appelée *dispersion angulaire de l'anisotropie*) permet d'obtenir la fraction volumique de nanoagrégats pour chaque orientation cristallographique de l'axe facile. Parmi ces contributions, la méthode de la dispersion angulaire de l'anisotropie est intéressante car elle permet d'avoir un accès rapide à la distribution de fraction volumique des nanoagrégats parmi les orientations cristallographiques. En conséquence, l'effet des paramètres de croissance sur la texture cristallographiques des échantillons et leurs propriétés magnétiques peut être mesuré beaucoup plus rapidement qu'avec les mesures FMR et/ou XRD. La méthode de la dispersion angulaire de l'anisotropie magnétique est maintenant une méthode bien établie au laboratoire de magnéto-électronique pour guider le développement de nouveaux échantillons.

La modélisation des résultats expérimentaux a requis l'élaboration d'un modèle phénoménologique suffisamment général pour décrire le comportement magnétique du GaP:MnP. Notamment, l'introduction des angles Euler s'est avérée nécessaire pour décrire l'orientation de l'anisotropie magnétocristalline des nanoagrégats de MnP. Également, le modèle permet de prendre en compte les interactions dipolaires entre les nanoagrégats ferromagnétiques, ce

qui, jusqu'à maintenant, avait été négligée dans la littérature dans les études des propriétés magnétiques des matériaux granulaires SC:FM. Le terme d'énergie relié à l'interaction dipolaire a été développé à partir du terme d'interaction dipolaire développé pour un ensemble de nanofils ferromagnétiques (voir l'annexe G). Celui-ci peut facilement être adapté à une grande variété d'ensemble de matériaux nanostructurés. Finalement, notre modèle a permis la modélisation complète de la courbe d'hystérésis d'une éprouvette granulaire SC:FM. La modélisation de la courbe d'hystérésis des matériaux magnétiques a toujours été un défi et les éprouvettes granulaires SC:FM sont des systèmes modèles de choix pour expérimenter et améliorer les modèles existants, particulièrement, pour étudier les mécanismes de renversement de l'aimantation de monodomains ferromagnétiques.

L'effet des paramètres de croissance sur les propriétés magnétiques

L'ajustement des propriétés magnétiques des matériaux granulaires SC:FM est désiré pour l'exploitation des fonctionnalités potentielles de ces matériaux. Leurs propriétés magnétiques sont reliées à la nature des inclusions ferromagnétiques et aux propriétés structurales et géométriques de la structure, qui elles, dépendent des paramètres de croissances des échantillons. Dans ce travail, nous avons montré que la température de croissance des échantillons et l'orientation cristallographique du substrat modifie l'anisotropie magnétique, l'aimantation à saturation effective et la coercivité des matériaux granulaires SC:FM. À l'aide de la méthodologie expérimentale développée, nous avons pu démontrer que l'anisotropie magnétique est fortement reliée à la texture cristallographique des échantillons (orientation cristallographique des nanoagrégats) et que la texture des échantillons dépend de la température de croissance des échantillons, ce qui a été confirmé par des mesures de diffraction des rayons X. Nous avons également démontré, à l'aide de notre méthodologie et des mesures TEM, que la température de croissance des échantillons modifie le champ coercitif et l'aimantation à saturation effective en modifiant la taille des nanoagrégats et la fraction volumique occupée par les nanoagrégats. Nous savons maintenant que la température de croissance des échantillons et l'orientation cristallographique du substrat peuvent être utilisées pour ajuster les propriétés magnétiques de ces éprouvettes granulaires SC:FM.

Regard neuf sur le MnP

Le MnP est un matériau complexe qui démontre des phases variées en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. Toutes les études rapportées dans la littérature présentent des propriétés magnétiques du MnP qui ont été obtenues à l'aide de monocristaux (ou polycristaux) macroscopiques et donc, qui sont composés d'une grande quantité de domaines magnétiques. L'approche utilisée dans cette thèse nous permet d'étudier le MnP sous la forme d'un ensemble de monocristaux magnétiques monodomains sans interaction

magnétique. Dans ces conditions, l'aimantation rémanente des échantillons nous permet de déterminer l'aimantation spontanée du MnP sans champ magnétique externe appliqué. Des propriétés magnétiques significativement différentes ont été observées pour les agrégats comparativement au matériau massif, notamment une température de Curie plus élevée (plus de 310 K au lieu de 291 K) et une anisotropie magnétique plus élevée autour de la température de Curie. Nous avons proposé qu'une contribution magnéto-élastique (déformation de la maille cristalline du MnP) pourrait expliquer l'ordre ferromagnétique plus fort dans les nanoagrégats de MnP comparativement au MnP massif.

8.3 Travaux futurs

Nous présentons ici certaines pistes de recherche en lien direct avec la continuité des travaux présentés dans cette thèse et nous présentons quelques réflexions sur les avenues de recherche prometteuses à considérer dans le domaine des matériaux granulaires SC:FM.

Amélioration du modèle

Bien que la modélisation du comportement quasi-statique de l'aimantation d'un échantillon de GaP:MnP a été réalisée avec succès, il reste des points à clarifier sur la nature des mécanismes de renversement de l'aimantation des nanoagrégats. En ce sens, la modélisation de la dépendance angulaire du champ coercitif pourrait apporter de l'information pertinente étant donné que les différents mécanismes de renversement de l'aimantation n'ont pas la même dépendance angulaire.

Pour éclaircir l'origine de la différence entre les champs d'anisotropie des nanoagrégats et du MnP massif, il faudrait pouvoir estimer la valeur de la contribution magnéto-élastique à l'anisotropie magnétique. Toutefois, pour ce faire, les valeurs des coefficients magnéto-élastiques du MnP doivent être connues, ce qui n'est pas le cas présentement. Également, il faudrait dériver en bonne et due forme un terme pour décrire l'anisotropie de surface d'un monocristal orthorhombique afin de pouvoir estimer la valeur de cette contribution. Dans la littérature, le terme d'anisotropie de surface généralement utilisé a été dérivé à partir d'une maille cubique.

Nous avons pu modéliser avec succès le champ de résonance lorsque celui-ci est suffisamment élevé (pas de nanoagrégats superparamagnétiques). Pour modéliser le champ de résonance lorsque celui-ci est faible, il faudra inclure l'effet des fluctuations thermiques. De plus, même si nous avons démontré une bonne compréhension de la largeur à mi-hauteur et de l'aire des pics de résonance, ces deux paramètres n'ont pas été complètement modélisés. La modélisation complète de la susceptibilité dynamique pourrait nous fournir des indica-

tions sur la distribution de taille parmi les orientations cristallographiques préférentielles des nanoagrégats de MnP

Autres mesures expérimentales

Afin d'obtenir de l'information pour éclaircir le mécanisme de renversement de l'aimantation des nanoagrégats, les pistes d'explorations suivantes sont proposées. Les spectres de résonance ferromagnétique pourraient être mesurés en balayant le champ magnétique des valeurs positives à des valeurs négatives, ce qui permettrait d'observer le renversement de l'aimantation des nanoagrégats orientés selon une direction cristallographique préférentielle. L'analyse des courbes de renversement du premier ordre (first order reversal curves, FORC) est une autre avenue intéressante. [67, 69] Les FORC permettent d'obtenir une distribution statistique du champ coercitif d'un ensemble de nano-objets ferromagnétiques. Une troisième approche expérimentale intéressante est l'holographie électronique. [70] Cette technique permet de faire l'imagerie des lignes du champ magnétique produit par des nanostructures, ce qui permettrait d'observer la présence d'inhomogénéités qui pourrait causer le renversement de l'aimantation.

La réalisation de mesures de résonance ferromagnétiques à plus basses températures (entre 0 et 280 K) permettrait d'obtenir la dépendance en température de la différence entre l'anisotropie magnétique des nanoagrégats et du MnP massif sur une grande plage de température. Ceci pourrait donner des indications pour discriminer parmi les origines possibles de cette différence. Ces mesures, combinées à des mesures de magnétométrie à basses températures (0 - 100 K), permettrait aussi d'obtenir de l'information sur le diagramme complexe des phases magnétiques du MnP sous forme de nanoagrégats.

Ingénierie des propriétés magnétiques

Une étude systématique de l'effet des paramètres de croissance des échantillons sur leurs propriétés magnétiques est nécessaire pour pouvoir ajuster de façon contrôlée les propriétés magnétiques de ces matériaux granulaires SC:FM. L'influence des autres paramètres de croissance, comme le temps de dépôt et les débits des sources de Mn, Ga et P sur les propriétés magnétiques est également pertinente à étudier. Notons que des mesures TEM et XRD sur des échantillons de GaP:MnP de différentes épaisseurs indiquent que l'orientation cristallographique des nanoagrégats dépend de la distance des nanoagrégats avec l'interface de l'épicouche et du substrat, ce qui permet de modifier les propriétés magnétiques à partir de l'épaisseur de l'épicouche.

La croissance d'ilots monocristallins de MnP à la surface d'un substrat de GaP permettrait d'étudier des monodomains de MnP sans l'effet de la matrice, ce qui pourrait permettre de déterminer les effets magnéto-élastiques dues à la matrice hôte. En ce sens, l'étude des

propriétés magnétiques de couches minces polycristallines de MnP crues sur un substrat de GaP serait une première étape logique étant donné que des échantillons ont déjà été crus et leurs propriétés magnétiques ont été caractérisées de façon préliminaire.

Recherche de nouvelles fonctionnalités

Les matériaux granulaires SC:FM offrent un potentiel intéressant pour le développement de fonctionnalités. Plusieurs avenues de recherche sont à explorer. Notamment, il a été démontré que le GaP:MnP possède une constante de Verdet très élevée, ce qui permet d'observer un effet Faraday géant. [8]

Il serait également intéressant d'effectuer des mesures de magnétotransport DC dans une hétérostructure incluant du GaP:MnP. L'observation d'une magnétorésistance géante a été rapportée lors de l'injection d'un courant perpendiculaire dans une hétérostructure composée d'agrégats de Co encastrés dans une couche mince isolante (SiO_2) déposée sur un substrat de Si. [71] L'interface entre le substrat semi-conducteur et la couche mince a été identifiée comme étant la région qui donne naissance aux effets de magnétorésistance géante. Dans le cas du GaP:MnP, ce type de mesure est simple à réaliser car l'épicouche de GaP:MnP est déposée épitaxialement sur un substrat semi-conducteur de GaP. La variation de la concentration de porteurs (ou du type de porteurs) dans les épicoques de GaP:MnP et/ou le substrat de GaP pourrait donner lieu à des effets magnétorésistifs à l'interface entre le substrat et l'épicouche.

Des mesures de magnétotransport AC à basses fréquences dans le GaP:MnP seraient intéressantes à réaliser car elles pourraient mettre en valeur des comportements capacitifs dépendants avec le champ magnétique appliqué. En effet, comme la matrice de GaP est plutôt isolante et les nanoagrégats de MnP sont métalliques, nous avons un matériau du type Maxwell-Garnet où les inclusions sont métalliques et ferromagnétiques. Dans le même esprit, les propriétés diélectriques dans les hyperfréquences n'ont pas été mesurées et nous pouvons nous demander quel serait l'effet du champ magnétique sur les propriétés diélectriques. De plus, il est toujours possible que la combinaison d'inclusions ferromagnétiques métalliques et d'une matrice semi-conductrice possède un indice de fraction négatif dans les hyperfréquences.

L'effet de la lumière (dans l'infrarouge et le visible) sur les propriétés électriques et magnétiques a peu été exploré dans les matériaux granulaires SC:FM, à l'exception d'un article où un effet Hall anormal photo-induit a été rapporté dans le GaAs:MnAs. [72] Comme la matrice hôte est semi-conductrice, l'envoi de photons ayant suffisamment d'énergie devrait augmenter sensiblement la quantité de porteurs dans la matrice. Des mesures de magnétotransport, magnétométrie et/ou résonance ferromagnétique en présence de lumière pourraient permettre d'observer des effets photo-induits sur les propriétés de (magnéto-)transport

et magnétiques, qui seraient causés par la variation de la concentration de porteurs dans la matrice semi-conductrice.

L'effet magnétocalorique des nanoagrégats de MnP autour de la température de Curie serait pertinent à mesurer. Du point de vue technologique, le développement d'un matériau possédant des effets magnétocaloriques élevés près de la température de la pièce pourrait mener à des applications en refroidissement. Plusieurs groupes de recherche ont mesuré des effets magnétocaloriques géants dans le MnAs, un matériau similaire au MnP. [73–75] Ces effets géants sont expliqués par le fait que la transition ferromagnétique-paramagnétique du MnAs (318 K) est accompagnée d'une transition de phase cristalline (hexagonal-orthorhombique). Il est intéressant de noter que nous avons observé un comportement particulier de l'aimantation rémanente du GaP:MnP autour de 275–300 K, qui semble dû à une transition de phase méconnue du MnP qui apparaît à $T = 282$ K.

Matériaux granulaires SC:FM à haute température de Curie

Pour développer des dispositifs fonctionnant à la température de la pièce, il faut idéalement que la température de Curie soit plus de 200 K au-dessus de la température de la pièce, i.e., plus de 500 K. Le GaP:MnP n'est donc pas le matériau idéal.

Dans ce contexte, des épicoques granulaires GaSb:MnSb ont été fabriquées et une caractérisation préliminaire a été effectuée. Les résultats montrent que le GaSb:MnSb possède une température de Curie similaire à celle du MnSb massif (587 K) tandis que les nanoagrégats de MnSb sont orientés cristallographiquement en plus de posséder une grande anisotropie magnétocristalline comme le MnSb massif. Ces résultats encourageants incitent à continuer de développer des épicoques granulaires où des nanoagrégats de MnSb sont encastrés.

Une autre solution pour obtenir des épicoques granulaires SC:FM ayant une température de Curie élevée est la suivante. Des mesures XRD ont montré la présence de Mn_2P dans les échantillons de GaP:MnP fabriqués sur GaP(001) à haute température (700°C). [27] En remplaçant un atome de Mn du Mn_2P par un atome de Cobalt, nous obtenons le composé CoMnP. Ce composé est intéressant car il possède une température de Curie de 583 K, en plus de posséder une anisotropie magnétocristalline élevée. L'obtention d'épicouche de GaP:CoMnP serait technologiquement intéressant car il posséderait ainsi une température de Curie suffisamment élevée pour obtenir des fonctionnalités à la température de la pièce en plus d'être intégrable dans la technologie des couches minces semi-conductrices.

Références

- [1] D. Awschalom, D. Loss et N. Samarth, *Semiconductor spintronics and quantum computation*. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [2] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar et L. Chang, « Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors », *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 17, p. 2664 – 7, 1992.
- [3] T. Dietl, H. Ohno et F. Matsukura, « Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 63, no. 19, p. 195205 – 1, 2001.
- [4] V. Novak, K. Olejnik, J. Wunderlich, M. Cukr, K. Vyborny, A. Rushforth, K. Edmonds, R. Campion, B. Gallagher, J. Sinova et T. Jungwirth, « Curie point singularity in the temperature derivative of resistivity in (Ga,Mn)As », *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 7, p. 077201 – 1, 2008.
- [5] J. Coey et S. Chambers, « Oxide dilute magnetic semiconductors : Fact or fiction ? », *MRS Bulletin*, vol. 33, no. 11, p. 1053 – 8, 2008.
- [6] J. Shi, J. Kikkawa, R. Proksch, T. Schaffer, D. Awschalom, G. Medeiros-Ribeiro et P. Petroff, « Assembly of submicrometre ferromagnets in gallium arsenide semiconductors », *Nature*, vol. 377, no. 6551, p. 707 – 10, 1995.
- [7] H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. van Roy et K. Onodera, « Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 1, p. 97, 2000.
- [8] G. Monette, C. Lacroix, S. Lambert-Milot, V. Boucher, D. Ménard et S. Francoeur, « Giant magneto-optical Faraday effect in GaP epilayers containing MnP magnetic nanoclusters », *Journal of Applied Physics*, 2010. (Accepté pour publication).
- [9] M. Yokoyama, T. Ogawa, A. Nazmul et M. Tanaka, « Large magnetoresistance (> 600%) of a GaAs:MnAs granular thin film at room temperature », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08D502, 2006.
- [10] C. Michel, M. Elm, B. Goldlucke, S. Baranovskii, P. Thomas, W. Heimbrot et P. Klar, « Tailoring the magnetoresistance of MnAs/GaAs:Mn granular nanostructures », *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 22, p. 223119 – 1, 2008.
- [11] B. G. Streetman et S. Banerjee, *Solid state electronic devices, sixth edition*. Prentice Hall, 2006.

- [12] J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraeede, C. Van Hoof et G. Borghs, « Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 19, p. 2744, 1996.
- [13] P. Wellmann, J. Garcia, J.-L. Feng et P. Petroff, « Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 17, p. 2532 – 4, 1997.
- [14] K. Ando, A. Chiba et H. Tanoue, « Uniaxial magnetic anisotropy of submicron mnas ferromagnets in gaas semiconductors », *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 3, p. 387 – 9, 1998.
- [15] S. Hara et A. Kuramata, « Ferromagnetic nanoclusters hybridized in mn-incorporated gainas layers during metal-organic vapour phase epitaxial growth on inp layers under low growth temperature conditions », *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, p. 957 – 65, 2005.
- [16] M. Moreno, A. Trampert, L. Daueritz et K. Ploog, « MnAs nanoclusters embedded in GaAs : synthesis and properties », vol. 234, p. 16 – 21, 2004.
- [17] M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa et M. Tanaka, « Zinc-blende-type MnAs nanoclusters embedded in GaAs », vol. 97, p. 10 – 317, 2005.
- [18] S. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins, M. Garcia-Hernandez et A. de Andres, « Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001) », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 8, p. 083501, 2008.
- [19] I. Bucsa, R. Cochrane et S. Roorda, « Segregation and formation of MnP particles during rapid thermal annealing of Mn-implanted InP and GaP », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 1, p. 013914, 2009.
- [20] K. Adachi et S. Ogawa in *Landolt-Bornstein, Group III Crystal and Solid State Physics, Volume 27 Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements, Subvolume a, Pnictides and Chalcogenides I* (O. Madelung, éd.), Springer-Verlag, 2007.
- [21] A. G. Gurevich et G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*. CRC Press, Inc., 1996.
- [22] E. Huber et D. Ridgley, « Magnetic properties of a single crystal of manganese phosphide », *Phys. Rev.*, vol. 135, no. 4A, p. A1033–A1040, 1964.
- [23] J. Huber, E.E. et D. Ridgley, « Magnetic properties of a single crystal of manganese phosphide », *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 4, p. 1099 – 1100, 1963.

- [24] C. C. Becerra, « Evidence for a new magnetic phase in MnP at very low fields », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 12, no. 27, p. 5889–5895, 2000.
- [25] Y. Shapira, J. Oliveira, N.F., C. Becerra et S. Foner, « Phase transitions of MnP for a field parallel to the hard-magnetization direction : a possible new lifshitz point », *Physical Review B (Condensed Matter)*, vol. 29, no. 1, p. 361 – 73, 1984.
- [26] C. Becerra, H. Brumatto et J. Oliverira, N.F., « Line of multicritical lifshitz points in the phase diagram of MnP », *Physical Review B (Condensed Matter)*, vol. 54, no. 22, p. 15997 – 6002, 1996.
- [27] S. Lambert-Milot, S. Gaudet, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins et C. Lavoie, « Control on the crystallographic orientation of MnP magnetic nanoclusters embedded in a GaP epitaxial film », *J. Appl. Phys.*, 2010. (En préparation).
- [28] L. van der Pauw, « A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape », *Philips Research Reports*, vol. 13, no. 1, p. 1 – 9, 1958.
- [29] A. Evwaraye et H. Woodbury, « Electrical properties of manganese-doped gallium phosphide », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 4, p. 1595 – 8, 1976.
- [30] B. Cullity et C. Graham, *Introduction to magnetic materials Second Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [31] J. Osborn, « Demagnetizing factors of the general ellipsoid », *Physical Review*, vol. 67, p. 351 – 357, 1945.
- [32] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials : Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [33] H. Kronmüller in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials 2* (H. Kronmüller et S. Parkin, éds), John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [34] R. Skomski, *Simple models of magnetism*. Oxford university press, 2008.
- [35] L. Neel, « Influence of thermal fluctuations on the magnetization of very fine ferromagnetic particles », *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academie des Sciences*, vol. 228, p. 664 – 666, 1949.
- [36] C. Bean et J. Livingston, « Superparamagnetism », *Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 4, p. 120S–129S, 1959.
- [37] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism Second Edition*. Oxford University Press, 2002.
- [38] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism Second Edition*. Oxford University Press, 2000.

- [39] M. Sparks, *Ferromagnetic relaxation theory*. McGraw-Hill, Inc., 1964.
- [40] E. Meilikhov et R. Farzetdinova, « Ruderman-kittel-kasuya-yosida interaction of magnetic moments in nanosized systems », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 75, no. 5, p. 52402 – 1, 2007.
- [41] L.-P. Carignan, C. Lacroix, A. Ouimet, M. Ciureanu, A. Yelon et D. Ménard, « Magnetic anisotropy in arrays of Ni, CoFeB, and Ni/Cu nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 2, p. 023905, 2007.
- [42] A. Newell, W. Williams et D. Dunlop, « A generalization of the demagnetizing tensor for nonuniform magnetization », *Journal of Geophysical Research*, vol. 98, no. B6, p. 9551 – 5, 1993.
- [43] J. Griffiths, « Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals », *Nature*, vol. 158, p. 670 – 671, 1946.
- [44] S. Donovan, O. Klein, M. Dressel, K. Holczer et G. Grüner, « Microwave cavity perturbation technique, Part II : Experimental scheme », *International Journal of Infrared and Millimeters Waves*, vol. 14, no. 12, p. 2459, 1993.
- [45] J. O. Artman et P. E. Tannenwald, « Measurement of susceptibility tensor in ferrites », *Journal of Applied Physics*, vol. 26, no. 9, p. 1124–1132, 1955.
- [46] P. J. Petersan et S. M. Anlage, « Measurement of resonant frequency and quality factor of microwave resonators : Comparison of methods », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 6, p. 3392–3402, 1998.
- [47] J. Charles P. Poole, *Electron spin resonance : a comprehensive treatise on Experimental techniques, second edition*. Dover Publications, Inc., 1983.
- [48] J. Truedson, K. McKinstry, P. Kabos et C. Patton, « High-field effective linewidth and eddy current losses in moderate conductivity single-crystal M-type barium hexagonal ferrite disks at 10-60 GHz », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 4, p. 2705 – 18, 1993.
- [49] M. Farle, « Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers », *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 7, p. 755 – 826, 1998.
- [50] L.-P. Carignan, R. Cochrane et D. Menard, « Design of a compensated signal rod for low magnetic moment sample measurements with a vibrating sample magnetometer », *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 3, p. 035107 – 1, 2008.
- [51] L.-P. Carignan, M. Massicotte, R. Cochrane et D. Menard, « Concept of signal rod compensation for low magnetic moment sample measurements with a vibrating sample magnetometer », *Sensors Letters*, vol. 7, no. 3, p. 433, 2009.

- [52] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daweritz et K. Ploog, « Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 8, p. 4672 – 7, 2002.
- [53] H.-A. Krug von Nidda, T. Kurz, A. Loidl, T. Hartmann, P. Klar, W. Heimbrod, M. Lampalzer, K. Volz et W. Stolz, « Tuning the magnetic properties of GaAs:Mn/MnAs hybrids via the MnAs cluster shape », *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 18, no. 26, p. 6071 – 83, 2006.
- [54] R. de Biasi et T. Devezas, « Anisotropy field of small magnetic particles as measured by resonance », *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 4, p. 2466 – 9, 1978.
- [55] D. Smith, « Magnetization of a magnetite single crystal near the curie point », *Physical Review*, vol. 102, no. 4, p. 959 – 963, 1956.
- [56] S. Kunii, « Microwave resonance relations in anisotropic single crystal MnP having orthorhombic structure », *Science Reports of the Tohoku University, First Series*, vol. 61, no. 3, p. 144 – 52, 1978.
- [57] S. Lambert-Milot, *Synthèse et caractérisation structurale d'épicouches semi-conductrices granulaires : le cas de nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de phosphore de gallium*. Thèse doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2010. (En préparation).
- [58] M. Marysko, « Ferromagnetic resonance in a thin ferrite spheroid surrounded by dielectric », *Czechoslovak Journal of Physics, Section B*, vol. B37, no. 1, p. 73 – 85, 1987.
- [59] T. Suzuki, « The temperature dependence of electrical resistivity and thermoelectric power of single crystal MnP », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 25, no. 2, p. 646, 1968.
- [60] C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut et D. Ménard, « Adjusting the magnetic properties of semiconductor epilayers by the crystallographic orientation of embedded highly anisotropic magnetic nanoclusters », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07C119, 2009.
- [61] M. Moreno, B. Jenichen, L. Daweritz et K. Ploog, « Lattice distortion of mnas nanocrystals embedded in gaas : Effect on the magnetic properties », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 16, p. 161903 – 1, 2005.
- [62] A. Continenza, S. Picozzi, W. Geng et A. Freeman, « Coordination and chemical effects on the structural, electronic, and magnetic properties in mn pnictides », *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 8, p. 085204 – 1, 2001.
- [63] A. Arrott, « Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms », *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 6, p. 1394–1396, 1957.

- [64] T. Yamazaki, Y. Tabata, T. Waki, H. Nakamura, M. Matsuura et N. Aso, « Anomalous phase of MnP at very low field », *ArXiv e-prints*, 2009.
- [65] P. Deus, U. Voland et H. Schneider, « Thermal expansion of GnP within 20 to 300 K », *Physica Status Solidi A*, vol. 80, no. 1, p. 29 – 32, 1983.
- [66] N. Iwata, « Magnetic properties of MnP », *Journal of Science of the Hiroshima University, Series A (Physics and Chemistry)*, vol. 33, no. 1, p. 1 – 21, 1969.
- [67] N. Schmidt, « Rapport de stage estival », rap. tech., 2008.
- [68] I. S. Jacobs et C. P. Bean in *Magnetism III* (G. T. Rado et H. Suhl, éds), Academic Press Inc., New York, 1963.
- [69] F. Beron, L. Clime, M. Ciureanu, D. Menard, R. Cochrane et A. Yelon, « Magnetostatic interactions and coercivities of ferromagnetic soft nanowires in uniform length arrays », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 6, p. 2944 – 2954, 2008.
- [70] J. Thomas, E. Simpson, T. Kasama et R. Dunin-Borkowski, « Electron holography for the study of magnetic nanomaterials », *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 5, p. 665 – 674, 2008.
- [71] L. Lutsev, A. Stognij et N. Novitskii, « Giant magnetoresistance in semiconductor/granular film heterostructures with cobalt nanoparticles », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 80, no. 18, p. 184423, 2009.
- [72] T. Ogawa, Y. Shuto, K. Ueda et M. Tanaka, « Photo-induced anomalous hall effect in GaAs:MnAs granular films », vol. 21, p. 1041 – 5, 2004.
- [73] H. Wada et Y. Tanabe, « Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x », *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 20, p. 3302 – 4, 2001.
- [74] S. Gama, A. Coelho, A. Ariana de Campos, A. Carvalho, F. Gandra, P. von Ranke et N. de Oliveira, « Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs », *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 23, p. 237202 – 1, 2004.
- [75] A. De Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. Da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. Dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. Von Ranke et N. A. De Oliveira, « Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in Mn_{1-x}Fe_xAs », *Nature Materials*, vol. 5, no. 10, p. 802 – 804, 2006.
- [76] D. Ménard, *Modélisation de la magnétoimpédance géante dans les conducteurs magnétiques cylindriques*. Thèse doctorat, École Polytechnique de Montréal, 1999.
- [77] G. V. Skrotskii et L. V. Kurbatov in *Ferromagnetic resonance* (S. V. Vonsovskii, éd.), Pergamon Press, 1966.

- [78] L.-P. Carignan, « Communication privé ». .
- [79] M. J. Lancaster, *Passive Microwave Device Applications of High-Temperature Superconductors*. Cambridge University Press, 1997.

Annexe A

Expression de la matrice de rotation

Afin de faciliter la description spatiale des axes d'anisotropie, nous allons utiliser les angles d'Euler avec lesquelles nous pouvons décrire la position d'un système de coordonnées (axes orthonormaux) à l'aide de seulement trois angles (φ, θ, ψ) . Pour ce faire, il faut définir les matrices de rotation à utiliser pour décrire toutes les positions possibles du système de coordonnées.

La matrice de la première rotation s'écrit

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

la deuxième,

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

et la troisième,

$$\begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

En multipliant les matrices de rotation ensemble, nous obtenons alors la matrice de rotation totale I qui est égale à

$$\begin{pmatrix} \cos \psi \cos \theta \cos \varphi - \sin \psi \sin \varphi & \cos \psi \cos \theta \sin \varphi + \sin \psi \cos \varphi & -\cos \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \theta \cos \varphi - \cos \psi \sin \varphi & -\sin \psi \cos \theta \sin \varphi + \cos \psi \cos \varphi & \sin \psi \sin \theta \\ \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

La matrice I permet d'exprimer l'orientation d'un système de coordonnées x' , y' et z' par rapport au système original x , y et z , c'est-à-dire,

$$I \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Annexe B

Anisotropie biaxiale effective

Il est possible de démontrer qu'une anisotropie triaxiale est équivalente à une anisotropie biaxiale. [76] Prenons l'expression de l'énergie d'une anisotropie triaxiale. Celle-ci s'écrit

$$U = K_1 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + K_2 \cos^2 \theta + K_3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi. \quad (\text{B.1})$$

Sachant que $\sin^2 A + \cos^2 A = 1$, alors le troisième terme peut s'écrire $K_3 \sin^2 \theta (1 - \cos^2 \varphi)$. En utilisant une autre fois la même identité trigonométrique, le troisième terme devient $K_3(1 - \cos^2 \theta) - K_3 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$. L'éq. (B.1) s'écrit alors

$$U = \bar{K}_1 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \bar{K}_2 \cos^2 \theta + K_3, \quad (\text{B.2})$$

où $\bar{K}_1 = (K_1 - K_3)$ et $\bar{K}_2 = (K_2 - K_3)$. Le troisième terme de l'éq. (B.2) peut être ignoré car il ne dépend pas des angles θ and φ . Nous avons donc une anisotropie biaxiale dont les constantes d'anisotropie sont \bar{K}_1 et \bar{K}_2 .

Annexe C

Dérivation de l'équation de Smit-Suhl

Cette annexe présente les étapes détaillées de la dérivation de l'équation de Smit-Suhl. Cette dérivation a effectuée à partir des références [77] et [78].

Tout d'abord, il est préférable d'utiliser un système de coordonnées sphériques tel que présenté à la fig. C.1.

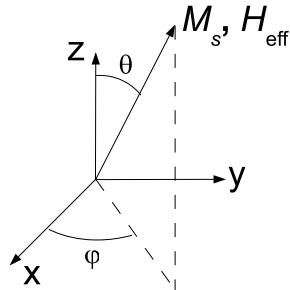


FIGURE C.1 Système de coordonnées sphériques utilisé.

En coordonnées cartésiennes, les vecteurs \vec{M}_s et \vec{H}_{eff} s'écrivent

$$\vec{M}_s = M_s (\sin \theta \cos \varphi \hat{x} + \sin \theta \sin \varphi \hat{y} + \cos \theta \hat{z}) \quad (\text{C.1})$$

et

$$\vec{H}_{\text{eff}} = H_x \hat{x} + H_y \hat{y} + H_z \hat{z}. \quad (\text{C.2})$$

Sachant que la longueur de \vec{M}_s est constante, i.e. que $d|M_s|/dt = 0$, alors nous avons

$$\frac{d\vec{M}_s}{dt} = \frac{\partial \vec{M}_s}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial \vec{M}_s}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (\text{C.3})$$

En utilisant l'éq. (C.3) et en insérant les éq. (C.1) et (C.2) dans l'éq. (3.38), puis en égalisant chaque composante M_i et H_i où $i = x, y, z$, nous trouvons que

$$\dot{\theta} = \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma \mu_0 H_\varphi \quad (\text{C.4})$$

et

$$\dot{\varphi} \sin \theta = \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\gamma \mu_0 H_\theta, \quad (\text{C.5})$$

où $H_\theta = H_x \cos \theta \cos \varphi + H_y \cos \theta \sin \varphi - H_z \sin \theta$ et $H_\varphi = -H_x \sin \varphi + H_y \cos \varphi$.

Maintenant, sachant que l'énergie magnétique U est égale à $-\mu_0 \vec{M}_s \cdot \vec{H}_{\text{eff}}$, nous trouvons, à l'aide des éq. (C.1) et (C.2), que $\partial U / \partial \theta = -\mu_0 M_s H_\theta$ et $\partial U / \partial \varphi = -\mu_0 M_s H_\varphi \sin \theta$. Alors nous pouvons réarranger les éq. (C.4) et (C.5) de la façon suivante,

$$\dot{\theta} = \frac{-\gamma}{M_s \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \varphi} \quad (\text{C.6})$$

et

$$\dot{\varphi} = \frac{-\gamma}{M_s \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \theta}. \quad (\text{C.7})$$

En supposant que l'écart entre la position de l'aimantation (θ, φ) et sa position d'équilibre (θ_0, φ_0) est toujours faible, i.e. que $\delta\theta = \theta - \theta_0$ et $\delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ sont faibles, alors nous pouvons utiliser l'expansion de Taylor pour exprimer l'énergie magnétique au deuxième ordre, i.e., $U = U_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \theta^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial \varphi} \theta \varphi + \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \varphi^2 \right)$. Nous avons alors

$$\dot{\theta} = \frac{-\gamma}{M_s \sin \theta_0} (U_{\varphi\varphi} \varphi + U_{\theta\varphi} \theta)_{\theta_0, \varphi_0} \quad (\text{C.8})$$

et

$$\dot{\varphi} = \frac{-\gamma}{M_s \sin \theta_0} (U_{\theta\theta} \theta + U_{\theta\varphi} \varphi)_{\theta_0, \varphi_0} \quad (\text{C.9})$$

où $U_{\theta\theta} = \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2}$, $U_{\theta\varphi} = \frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial \varphi}$ et $U_{\varphi\varphi} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}$.

Ce système d'équations a comme solutions $\theta = \delta\theta e^{i\omega t}$ et $\varphi = \delta\varphi e^{i\omega t}$. Le déterminant permet d'obtenir la fréquence propre du système ω_0 , i.e.,

$$\omega_0 = \frac{\gamma}{M_s \sin \theta_0} (U_{\theta\theta} U_{\varphi\varphi} - U_{\varphi\theta}^2)^{1/2}_{\theta_0, \varphi_0} = \gamma B_{\text{eff}}. \quad (\text{C.10})$$

Annexe D

Modification de l'expression de la fréquence de résonance

Supposons que l'énergie magnétique est la somme de l'énergie Zeeman U_Z et d'une énergie d'anisotropie U_{an} quelconque. Si nous effectuons la dérivée première par rapport à θ , puis nous divisons par $\mu_0 M_s$ et en posant égal à zéro, nous obtenons

$$H_0 [\sin \theta \cos \theta_H - \cos \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H)] + \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \theta} = 0. \quad (\text{D.1})$$

Nous divisons ensuite l'éq. (D.1) par $\sin \theta \cos \theta$ afin d'obtenir

$$H_0 \left(\frac{\sin \theta_H}{\sin \theta} \right) \cos (\varphi - \varphi_H) = H_0 \left(\frac{\cos \theta_H}{\cos \theta} \right) + \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \theta} \frac{1}{\sin \theta \cos \theta}. \quad (\text{D.2})$$

Sachant que $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$, alors (D.2) devient

$$H_0 \left(\frac{\sin \theta_H}{\sin \theta} \right) \cos (\varphi - \varphi_H) = H_0 \left(\frac{\cos \theta_H}{\cos \theta} \right) + \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \theta} \left(\frac{\sin^2 \theta + \cos^2 \theta}{\sin \theta \cos \theta} \right). \quad (\text{D.3})$$

En multipliant (D.2) par $\sin^2 \theta$, nous trouvons

$$H_0 \sin \theta_H \sin \theta \cos (\varphi - \varphi_H) = H_0 \left(\frac{\cos \theta_H}{\cos \theta} \right) \sin^2 \theta + \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \theta} \frac{\sin \theta}{\cos \theta}. \quad (\text{D.4})$$

En insérant (D.4) dans (D.3), nous obtenons finalement

$$\begin{aligned} & H_0 \left(\frac{\sin \theta_H}{\sin \theta} \right) \cos (\varphi - \varphi_H) \\ &= H_0 [\sin \theta \sin \theta_H \cos (\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H] + \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \theta} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \\ &= \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial^2 U_{Zee}}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \theta} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right). \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

De plus, nous pouvons utiliser la dérivée de l'énergie par rapport à φ afin d'éviter un deuxième terme où peut se produire une division par zéro. Si nous divisons $\frac{\partial U}{\partial \varphi}$ par $\mu_0 M_s$ et en égalisant à zéro, nous avons

$$H_0 \sin \theta \sin \theta_H \sin (\varphi - \varphi_H) = -\frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \varphi}. \quad (\text{D.6})$$

En multipliant (D.6) par $\frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta}$, nous obtenons

$$H_0 \left(\frac{\sin \theta_H}{\sin \theta} \right) \cos \theta \sin (\varphi - \varphi_H) = -\frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\partial U_{an}}{\partial \varphi} \left(\frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \right). \quad (\text{D.7})$$

Finalement, l'éq. (3.39) s'écrit

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega_{\text{res}}}{\mu_0 \gamma} \right)^2 &= \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2 \sin^2 \theta_0} (U_{\theta\theta} U_{\varphi\varphi} - U_{\varphi\theta}^2)_{\theta_0, \varphi_0} \\ &= \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta^2} \right) \left(\frac{\partial^2 U_Z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \theta} \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \varphi^2} \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left(-\frac{\partial U_{\text{an}}}{\partial \varphi} \frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{an}}}{\partial \theta \partial \varphi} \frac{1}{\sin \theta_0} \right)^2 \\ &= H_{\text{eff}}^2. \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Annexe E

Développement de l'expression de la largeur à mi-hauteur

Le développement présenté dans cette annexe a été originalement effectué dans la réf. [67], puis a été adapté par l'auteur.

Exprimons l'éq. (3.49) avec les termes d'énergie que nous avons utilisés jusqu'à maintenant, c'est-à-dire, U_Z et U_{an} . Nous avons donc

$$\Delta H_0 = \frac{\alpha\gamma}{M_s |\partial\omega/\partial H_0|} \left[\frac{2\partial^2 U_Z}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial\theta^2} \left(1 + \frac{\cos\theta_0}{\sin\theta_0} \right) + \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial\varphi^2} \frac{1}{\sin^2\theta_0} \right]_{\theta_0, \varphi_0}. \quad (\text{E.1})$$

À l'aide de l'éq. (3.40), le terme $\partial\omega/\partial H_0$ se développe de la façon suivante,

$$\frac{\partial\omega}{\partial H_0} = \frac{\gamma^2}{2M_s^2\omega_{\text{res}}} \left(\frac{1}{H_0} \frac{\partial^2 U_Z}{\partial\theta^2} \right) \left[\frac{2\partial^2 U_Z}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial\theta^2} \left(1 + \frac{\cos\theta_0}{\sin\theta_0} \right) + \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial\varphi^2} \frac{1}{\sin^2\theta_0} \right]_{\theta_0, \varphi_0}. \quad (\text{E.2})$$

En insérant l'éq. (E.2) dans l'éq. (E.1), nous trouvons

$$\Delta H_0 = \frac{2\alpha M_s \omega_{\text{res}}}{\gamma} \left(\frac{1}{H_0} \frac{\partial^2 U_Z}{\partial\theta^2} \right)^{-1}. \quad (\text{E.3})$$

Avec l'éq. (3.39), l'éq. (E.3) devient

$$\Delta H_0 = 2\alpha H_{\text{eff}} \left(\frac{1}{\mu_0 M_s H_0} \frac{\partial^2 U_Z}{\partial\theta^2} \right)^{-1}. \quad (\text{E.4})$$

Dans le cas où $\theta_0 = \theta_H$ et $\varphi_0 = \varphi_H$, alors le terme $\left(\frac{1}{\mu_0 M_s H_0} \frac{\partial^2 U_Z}{\partial\theta^2} \right)^{-1}$ devient égal à l'unité et nous obtenons

$$\Delta H_0 = 2\alpha H_{\text{eff}}. \quad (\text{E.5})$$

Annexe F

Constante de normalisation d'une fonction de distribution dans l'espace

$$\varphi_c \theta_c \psi_c$$

L'utilisation des angles d'Euler $\varphi_c, \theta_c, \psi_c$ fait en sorte qu'il faut être prudent lors de l'utilisation de la fonction de distribution f . Prenons le cas où la maille cristalline de tous les nanoagrégats est orientée selon la même orientation cristallographique décrite par $\varphi_c, \theta_c, \psi_c$ avec une certaine dispersion $\Delta\varphi_c, \Delta\theta_c, \Delta\psi_c$. Pour que

$$C \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f \sin \theta_c d\varphi_c d\theta_c d\psi_c = 1, \quad (\text{F.1})$$

alors C doit être égal à $\frac{1}{8\pi^2}$.

Si tous les nanoagrégats sont orientés selon la même orientation cristallographique $\varphi_c, \theta_c, \psi_c$ mais sans dispersion, alors $f = \delta(\varphi_c - \varphi_{c0}) \delta(\theta_c - \theta_{c0}) \delta(\psi_c - \psi_{c0})$. Pour que

$$C \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f \sin \theta_c d\varphi_c d\theta_c d\psi_c = 1, \quad (\text{F.2})$$

alors C doit être égal à $\frac{1}{\sin \theta_{c0}}$.

Annexe G

Facteur de désaimantation originale de l'interaction dipolaire entre les nanoagrégats

Sachant que les échantillons de GaP:MnP sont fabriqués sous la forme de couche mince, il est logique d'utiliser un système de coordonnées cylindriques (ρ, θ, z). Nous prenons alors la direction z comme étant perpendiculaire au plan de la couche mince tandis que la direction ρ se trouve dans le plan de la couche mince. Nous avons alors $r_j^2 = \rho_j^2 + z_j^2$ où $\rho_j^2 = x_j^2 + y_j^2$.

En supposant que nous avons des agrégats sphériques, c'est-à-dire que le volume des nanoagrégats $V = (4/3) \pi a^3$ où a est le rayon des nanoagrégats, alors nous avons, à partir de l'éq. (3.62),

$$N_{\text{dip},z} = \frac{a^3}{3} \sum_{\rho_j, z_j} \frac{\rho_j^2 - 2z_j^2}{(\rho_j^2 + z_j^2)^{5/2}}, \quad (\text{G.1})$$

où ρ_j et z_j ne peuvent pas être nuls en même temps. Ceci signifie que nous ne considérons pas le champ dipolaire de l'agrégat produit par lui-même, celui-ci étant pris en compte par le facteur de forme (désaimantation) de l'agrégat [voir les éq. (3.6) à (3.8)]. Nous séparons donc l'expression de l'éq. (G.1) en deux termes, c'est-à-dire,

$$N_{\text{dip},z} = \frac{a^3}{3} \sum_{\rho_j \neq 0} \sum_{z_j} \frac{\rho_j^2 - 2z_j^2}{(\rho_j^2 + z_j^2)^{5/2}} - \frac{a^3}{3} \sum_{z_j \neq 0} \frac{2}{z_j^3}. \quad (\text{G.2})$$

Sachant qu'il y a une distance moyenne D entre les agrégats, alors nous pouvons remplacer la somme en z_j par nD où n est un entier. Également, nous pouvons montrer que le nombre d'agrégats à une distance mD , où m est un entier, est égal à $2\pi mP(D^2/\pi a^2)$, où P est la fraction surfacique de nanoagrégats pour une tranche infinitésimale perpendiculaire à z . Nous avons alors

$$N_{\text{dip},z} = \frac{2aP}{3D} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} m \cdot \frac{m^2 - 2n^2}{(m^2 + n^2)^{5/2}} - \frac{4a^3}{3D^3} \sum_{n=1}^{(N-1)/2} \frac{1}{n^3}, \quad (\text{G.3})$$

où N correspond à l'épaisseur de l'épicouche L divisée par D .

Nous remarquons que le premier terme de l'éq. (G.3) est équivalent au terme N_{inter} , donné par l'éq. (23) ou (25) de la référence [41], multiplié par $2/3$. Également, le deuxième terme de l'éq. (G.3) est équivalent au terme N_{intra} , donné par l'éq. (26) de la référence [41], multiplié par $2/3$. Dans la référence [41], l'interaction dipolaire est calculée pour des agrégats de forme cylindrique. Le facteur $2/3$ correspond donc au ratio du volume d'une sphère de rayon a divisé par le volume d'un cylindre de rayon a et d'une hauteur $2a$, ce qui revient à $(4/3)\pi a^3 / \pi a^2 (2a) = 2/3$.

Annexe H

Calcul de l'expression de ΔR_{min} en fonction de χ''

Selon la réf. [79], R_{min} s'écrit

$$R_{min}(H) = \left| \frac{1 - \beta(H)}{1 + \beta(H)} \right| = \left| \frac{Q_E - Q_T(H)}{Q_E + Q_T(H)} \right| \quad (\text{H.1})$$

où

$$1/Q_T(H) = 1/Q_V + 1/Q_S(H), \quad (\text{H.2})$$

Q_E est le facteur de qualité du trou de couplage, Q_V est le facteur de qualité de la cavité, $Q_S(H)$ est le facteur de qualité de l'échantillon et $\beta(H) = Q_T(H)/Q_E$.

Si $Q_S(H) \gg Q_V$, nous pouvons utiliser l'expansion de Taylor, ce qui permet d'écrire $1/(1+\epsilon) \approx 1 - \epsilon$ où $\epsilon = Q_V/Q_S(H)$. Donc, $\beta(H)$ peut s'écrire $\beta(\infty)(1-\epsilon)$ où $\beta(\infty) = \beta_\infty = Q_V/Q_E$. Dans ce cas, $R_{min}(H)$ s'écrit

$$R_{min}(H) = \left| \frac{1 - \beta_\infty(1 - \epsilon)}{1 + \beta_\infty(1 - \epsilon)} \right|, \quad (\text{H.3})$$

que nous réarrangeons de la façon suivante, sachant que $(1 - \frac{\beta_\infty \epsilon}{1 + \beta_\infty})^{-1} \approx 1 + \frac{\beta_\infty \epsilon}{1 + \beta_\infty}$,

$$R_{min}(H) = \left| \frac{(1 - \beta_\infty + \beta_\infty \epsilon)(1 + \beta_\infty + \beta_\infty \epsilon)}{(1 + \beta_\infty)^2} \right|. \quad (\text{H.4})$$

En développant le numérateur et en négligeant les termes d'ordre 2 en ϵ , nous obtenons

$$R_{min}(H) = \left| \frac{2\beta_\infty \epsilon}{(1 + \beta_\infty)^2} \right| + R_{min}(\infty). \quad (\text{H.5})$$

Par définition, $\Delta R_{min}(H) = R_{min}(H) - R_{min}(\infty)$, alors nous avons

$$\Delta R_{min}(H) = \left| \frac{2\beta_\infty Q_V}{(1 + \beta_\infty)^2} \eta \chi''(H) \right|. \quad (\text{H.6})$$

Annexe I

Approximation de la susceptibilité dynamique imaginaire par une courbe lorentzienne

Nous pouvons démontrer, à partir de l'éq. (3.46), que la partie imaginaire du terme diagonal de la susceptibilité dynamique χ s'écrit [21],

$$\chi''(\omega_H) = \frac{\alpha\omega\omega_M (\omega_H^2 + \omega^2)}{(\omega_H^2 - \omega^2)^2 + (2\alpha\omega_H\omega)^2}, \quad (\text{I.1})$$

où α est un paramètre d'amortissement, $\omega = \gamma\mu_0 H_{\text{res}}$, $\omega_M = \gamma\mu_0 M_s$ et $\omega_H = \gamma\mu_0 H_0$.

Près de la résonance, c'est-à-dire lorsque $\omega_H \approx \omega$, alors $\omega_H^2 - \omega^2 \approx (\omega_H - \omega) 2\omega_H$ et $\omega_H^2 + \omega^2 \approx 2\omega_H^2$. L'éq. (I.1) devient

$$\chi'' = \frac{\alpha\omega\omega_M}{2} \frac{1}{(\omega_H - \omega)^2 + (\alpha\omega)^2} = \frac{\omega_M}{2\alpha\omega} \frac{(\alpha\omega)^2}{(\omega_H - \omega)^2 + (\alpha\omega)^2}. \quad (\text{I.2})$$

En réécrivant l'éq. (I.2) de la façon suivante,

$$\chi'' = \frac{M_s}{2\alpha H_{\text{res}}} \frac{(\alpha H_{\text{res}})^2}{(H_0 - H_{\text{res}})^2 + (\alpha H_{\text{res}})^2}, \quad (\text{I.3})$$

et sachant que $\Delta H = 2\alpha H_{\text{eff}} = 2\alpha H_{\text{res}}$ [voir l'éq. (E.5)], nous avons alors

$$\chi'' = \frac{M_s \Delta H}{4 (H_0 - H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2}, \quad (\text{I.4})$$

ce qui correspond à l'équation d'une courbe lorentzienne dont l'aire est égale à $M_s\pi/2$. Notons que, lorsque $H_0 = H_{\text{res}}$, la valeur de χ'' est égale à $\chi''_{\text{res}} = M_s/\Delta H$.