

**République Algérienne Démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**M'Hamed Bougarra BOUMERDES**

**Faculté des sciences**

**Département de physique**



## **Mémoire de Master**

Présenté par:

**Boudia Houria**

**Filière : Physique**

**Option : Matériaux Magnétiques, Nanomatériaux et Applications**

**Thème**

***Etude les propriétés magnétiques d'une assemblée  
de nanoparticules  $Fe_3O_4$  : simulation Monte Carlo***

Devant le jury composé de :

LAGGOUN Ali	Professeur	UMBB	Président
BRINIS DRIFA	M-A-A	UMBB	Encadrante
BOUKHERROUB NADIA	M-C-B	UMBB	Examinatrice
BENYEKHEF MOSTAPHA	M-A-A	UMBB	Examineur

**Année Universitaire 2016/2017**

# Remerciement

*Je remercie dieu de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à bien ce travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à madame **Brinis Drifa**, en tant que directrice de mémoire pour son aide, son orientation judicieuse et sa disponibilité, aussi pour la confiance, la patience et la compréhension qu'elle m'a toujours manifestées.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **Lagoune Ali**, Professeur à l'UMBB pour son aide, son orientation judicieuse, ses conseils, disponibilité et son encouragement spécialement durant l'année théorique.*

*Mes remerciement vont aux membres des jurys qu'ont pris le soin d'examiner le travail présenté dans ce mémoire*

*Mes vifs remerciement sont également adressés au chef de département de physique monsieur **Kadi Ali** et tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, ainsi que mes collègues ' **Hadibel Chahinez, Bournissa Hind, Mahmoud Ouchabene, Hedir Imad eddine, Souat Boudjema, Bouremla M'hamed, Koulame Moustapha** pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux.*

*Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

**Boudharia**

# Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A ma chère Maman et mon cher Papa qui ont fait sacrifiées pour moi, c'est grâce à vous que je suis là, et je serais encore loin inchaallah. Vous resterez toujours dans mon cœur.*

*A mes grands parents, mes sœurs 'Hafida, Soumia, Amina, Fayrouz, Kalthoum, Batoule' et leurs enfants 'Sérine, Ishak, Sami, Nihale ,Souzane,'*

*A mon oncle Mouhamed, sa femme Rima et leurs enfants Sondous et Kamilia*

*A mes cousines et cousins ' Asma, Mariem, Fatima zouhra, Bessma, Bouchra, yacine, mourad et sa femme Fouzia'*

*A toute ma famille*

*A mes chères amies ' Asma,Nawal, Soumia, Houda, Amina, Abdellah' avec qui j'ai partagé des moments inoubliables tout le long de mon cursus.*

*Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment*

## Boudahoria

Remerciement	
Dédicace	
Introduction générale	1

## Chapitre I : Les technologies mémoires

1.Introduction	3
2.Caractéristiques des mémoires	4
2.1. La non volatilité	4
2.2. le temps d'accès	4
2.3.Haute densité de stockage	4
2.4. Faible consommation d'énergie	4
2.5. Faible coût	4
3.Classification des technologies mémoires	4
3.1. Les mémoires volatiles	5
3.1.a SRAM	5
3.1.b DRAM	5
3.2. Les mémoires non volatiles	6
3.2.a. La ROM	6
3.2.b. La mémoire flash	7
3.2.c. FERAM	7
3.2.d. PCRAM	9
3.2.e. MRAM	9
4. Comparaison entre les mémoires volatiles et non volatiles	11
5.conclusion	11

## Chapitre II : Généralités sur le magnétisme

1.Introduction	12
2.Les matériaux magnétiques	12
3.Les grandeurs magnétique et leurs mesures	13
3.1.Champ et induction magnétique	13
3.2.Le moment magnétiques	13
3.3.L'aimantation	14
3.4.La susceptibilité magnétique	14
4.Classification des matériaux magnétiques	14
4.1Diamagnétisme	14
4.2Paramagnétimse	14
4.3.Ferromagnétisme	15
4.4Antiferromagnétisme	16
4.5.Ferrimagnétisme	17
4.6.La magnétite	18

5.1.Historique	18
5.2Les propriétés de la magnétite	19
5.2.1.Les propriétés structurales	19
5.2.2.Les propriétés magnétiques	19
6.Energies mises en jeu et structuration en domaines magnétiques	20
6.1.Magnétisme des nanoparticules monodomaines	21
6.1.1.T=0(Modèle de stonner –wohlfarth)	21
6.1.2Le superparamagnétisme	24
7.Température de blocage	25
7.1.Les interactions dipolaires	26
7.2.Effet des interactions dipolaires	26
8.Conclusion	28

### Chapitre III : Susceptibilité alternative et simulation Monte Carlo

1.Introduction	29
2.technique de caractérisation	29
2.1.Microscope électronique à balayage (MEB)	29
2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	30
2.3.Magnétomètre à SQUID	31
2.3.Spectroscopie Mössbauer	32
3.La susceptibilité alternative	33
4.Simulation numérique	33
4.1.Généralités	33
4.2.Simulation Monte Carlo	34
4.2.1.Historique	34
4.2.2.Généralités	34
4.2.3.Méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique	36
4.2.4.Algorithme de Metropolis	36
5. Description de modèle expérimentale et paramètres pris dans nos simulation	37
6.Résultats expérimentaux	40
7.Conclusion	40

## Chapitre IV : Résultats et discussion

1.Introduction	41
2.Etude sans interactions dipolaires (SID)	41
3.Etude avec interactions dipolaires (AID)	44
4.Conclusion	48
Conclusion générale	49

# Introduction générale



## Introduction générale

En raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nano-matériaux, ces derniers font l'objet d'un nombre croissant de travaux depuis les deux dernières décennies. Les nano-matériaux sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique. En effet, le fort développement des nanotechnologies permet de réaliser des objets de très petites dimensions, qui présentent des propriétés différentes de celles des objets macroscopiques destinés à différentes applications en particulier dans la technologie des mémoires, d'où l'importance d'étudier les nanoparticules, soit pour une étude fondamentale, soit pour des besoins d'applications technologiques.

La technologie des mémoires que nous allons étudier c'est celle des mémoires magnétiques MRAM qui possède l'avantage d'être, comme la technologie Flash non volatile. De plus, elle promet, suivant l'architecture adoptée, d'être aussi rapide qu'une SRAM (mémoire à accès aléatoire statique) ou aussi dense qu'une DRAM (mémoire à accès aléatoire dynamique), et d'avoir une endurance théoriquement infinie. Ainsi, une même technologie permettrait un stockage de masse non volatile, un accès ultra-rapide à l'information. On comprend donc l'enjeu que représente le développement de la technologie MRAM, et l'engouement qu'elle suscite auprès des industriels. La mise en production de ces mémoires s'accompagne évidemment d'une démarche visant à établir une stratégie de fiabilité.

Une augmentation des capacités de stockage nécessite une réduction de la taille des bits d'information. Ces dernières années l'intérêt est porté sur les nanoparticules dont les caractéristiques sont différentes des matériaux massifs et qui promettent, grâce à leur taille nanométrique, des densités dépassant les 1 T bits/pouce<sup>2</sup>.

Pour atteindre cette densité, diminuer la taille des nanoparticules et les rapprocher sont deux actions nécessaires. Cependant, de ces deux actions s'engendrent deux problèmes respectivement :

Le superparamagnétisme et l'effet des interactions dipolaires (ID) qui ne peut plus être négligé. En effet, le superparamagnétisme est le phénomène dans lequel l'aimantation devient instable par fluctuations thermiques à température ambiante et parfois même en dessous. Ainsi la stabilité temporelle des données enregistrées n'est plus garantie. Et les ID ajoutent une énergie non désirée qui est difficile à étudier car elle est à très longue portée et elle dépend de plusieurs paramètres.

Dans notre mémoire, nous allons étudier une assemblée de nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ferrimagnétiques interagissant entre elles via les interactions dipolaires.

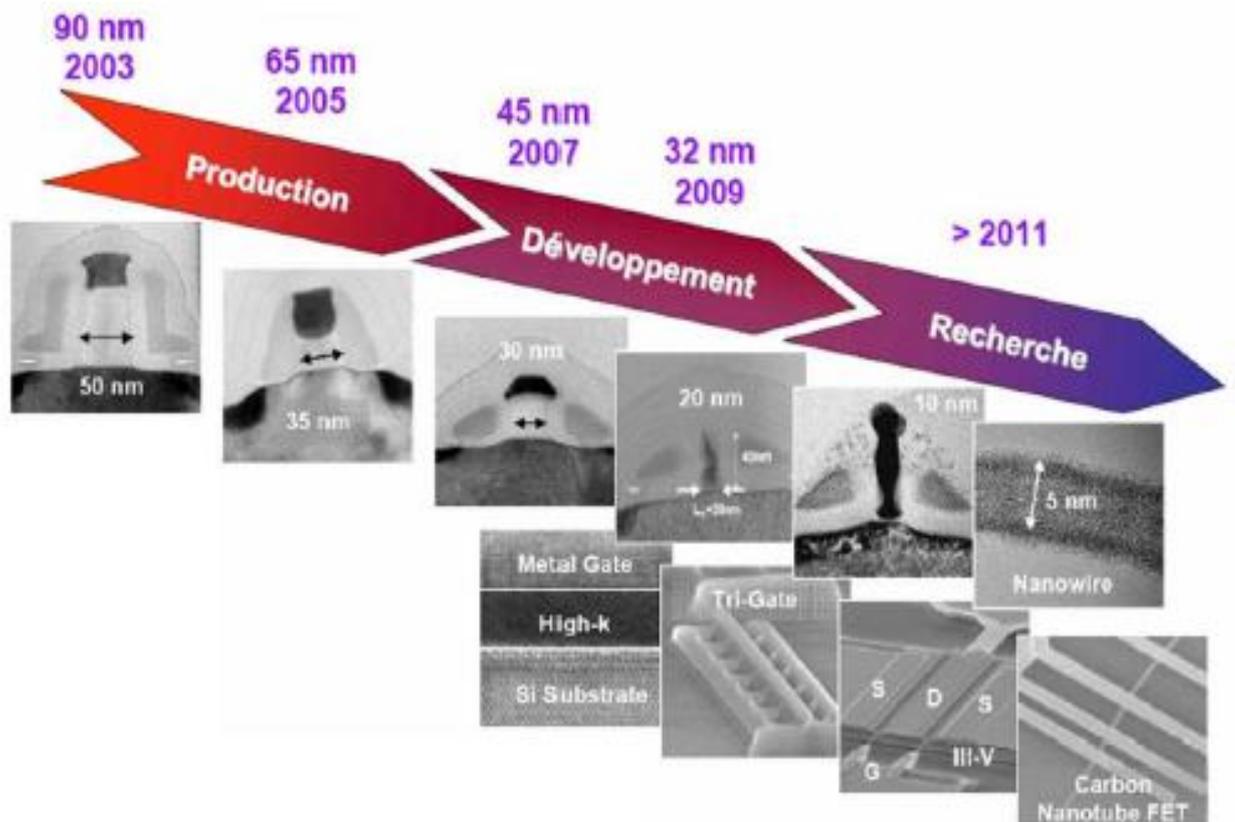
Ce travail a été divisé en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous allons parler des différentes technologies mémoires et les différences qu'elles présentent pour enfin nous intéresser à la technologie MRAM sur laquelle nous allons travailler et mettre en clair les raisons qui ont mené à ce choix.
- Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter les généralités sur le magnétisme et plus particulièrement les nanoparticules.
- Le troisième chapitre est consacré à la susceptibilité magnétique alternative, et la méthode de simulation Monte Carlo (MC).
- ET dans le quatrième chapitre, nous allons présenter nos résultats et leurs interprétations.

# Chapitre I

## 1. Introduction

Depuis près de 40 ans, l'industrie microélectronique prospère grâce à la technologie CMOS (Complementary-Métal-Oxide-Semiconductor) dont l'évolution est dictée par la loi de Moore prédisant une réduction de taille du transistor d'un facteur de deux tous les 18 mois. Cependant, d'ici une dizaine d'années, ce modèle économique devrait atteindre ses limites car la technologie se heurte à des barrières physiques incontournables comme la densité de stockage et la miniaturisation. Actuellement, les motifs de base des circuits les plus avancés mesurent 45 nm (e.g. dernier processeur Penryn d'Intel) et ses dimensions devraient atteindre 16 nm d'ici 2019 comme le prévoit la feuille de route de l'industrie microélectronique [1]. A titre d'illustration, la figure I.1 présente l'évolution des technologies mémoires d'Intel [2].



**Figure I.1 :** Evolution technologique des transistors de la société Intel [2].

## 2. Caractéristiques des mémoires

L'industrie des mémoires est confrontée à des exigences de technologies associant la non volatilité de l'information stockée à une faible consommation d'énergie à la haute densité de stockage et miniaturisation des supports et à des temps d'accès très courts.

### **2.1. La non volatilité**

C'est l'aptitude qu'a la mémoire à conserver l'information stockée en l'absence d'une alimentation électrique externe.

### **2.2. Le temps d'accès (rapidité)**

C'est l'intervalle de temps qui sépare la demande de l'information de son obtention, il s'exprime en nanosecondes (ns).

### **2.3. Haute densité de stockage**

C'est le pouvoir qu'a la mémoire de stocker la plus grande quantité d'informations sur une surface moindre.

### **2.4 Faible consommation d'énergie**

Les composants électroniques qui constituent le bit doivent être les moins énergivores.

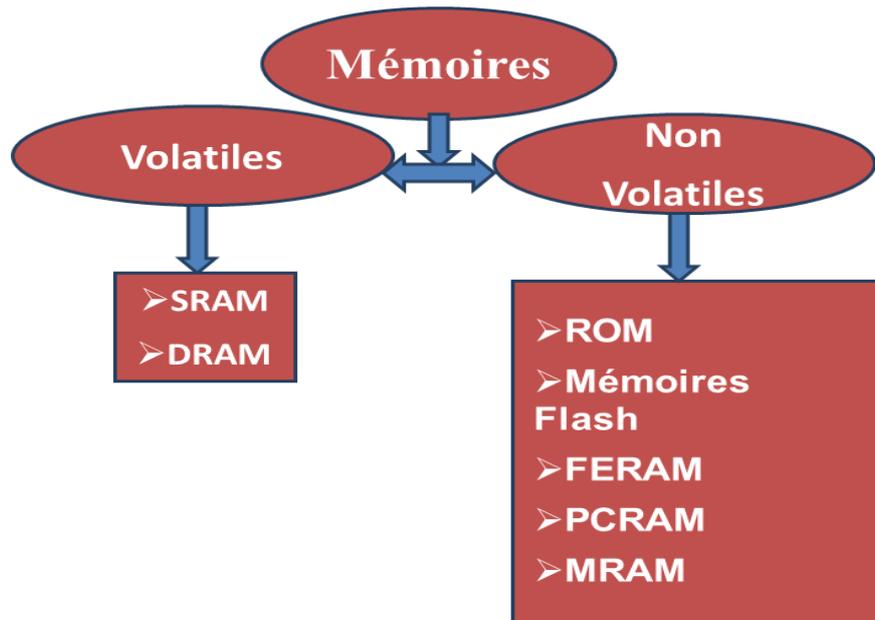
### **2.5 Faible coût**

En général le faible coût reste l'élément prépondérant dans le choix d'une mémoire. Néanmoins, si la mémoire est désirée pour ses caractéristiques, ces dernières priment sur le coût.

## **3. Classification des technologies mémoires**

Les technologies mémoires peuvent être classées en deux catégories : les mémoires volatiles et les mémoires non-volatiles.

Comme déjà expliqué, les mémoires volatiles perdent l'information en l'absence d'alimentation électrique. Cependant, les mémoires non volatiles peuvent la garder (figure I.2).



**Figure I.2 :** Classification des mémoires.

### 3.1. Les mémoires volatiles

#### 3.1.a. SRAM (Static Random Access Memory)

La SRAM est la plus rapide de toutes les mémoires à semi-conducteurs, mais elle est aussi d'un coût plus élevé. Chaque bit d'une SRAM est formé par une bascule constituée par 4 à 6 transistors. L'intérêt de ce type de mémoire est sa vitesse (quelques ns) mais son coût est prohibitif. En conséquence on utilisera la SRAM lorsque le facteur vitesse est critique et notamment pour des mémoires de petite taille.

#### 3.1.b. DRAM (Dynamic Random Access Memory)

La simplicité structurelle de la DRAM un [pico-condensateur](#) et un transistor pour un bit permet d'obtenir une densité élevée. Son inconvénient réside dans les [courants de fuite](#) des pico-condensateurs : l'information disparaît à moins que la charge des condensateurs ne soit [rafraîchie](#) avec une période de quelques [millisecondes](#), d'où le terme de dynamique. Au contraire, les mémoires statiques [SRAM](#) n'ont pas besoin de rafraîchissement mais utilisent plus d'espace.

### 3.2. Mémoires non volatiles

Rappelons qu'une mémoire non volatile est une mémoire qui conserve ses données en l'absence de l'alimentation électrique.

Le domaine des mémoires est aujourd'hui en quête d'une mémoire dite idéale. Celle-ci combinerait différentes caractéristiques dont les plus importantes sont listées ci-dessous :

- Un caractère non-volatile.
- Un temps d'accès très rapide.
- Une faible consommation électrique.
- Une tenue aux hautes températures (pour les mémoires embarquées).
- Une grande capacité (densité d'intégration importante).

### **3.2.a. ROM (Read Only Memory)**

La mémoire ROM a été la première développée, elle est uniquement destinée à être lue mais jamais reprogrammée, les informations sont stockées au cours de la fabrication. Sa principale application est la mémoire BIOS (données vitales au démarrage de l'ordinateur).

La mémoire PROM (Programmable ROM) est apparue ensuite dans les années 70. Elle repose sur un principe identique à la mémoire ROM excepté le fait que la programmation est réalisée par l'utilisateur à l'aide d'une structure à base de fusibles. Lorsque les fusibles sont détruits par claquage électrique, elle devient à nouveau de type ROM et aucun effacement ou programmation ne peuvent être réalisés.

La mémoire EPROM (Electrically Programmable ROM) représente une grande avancée des mémoires ROM car elle permet l'écriture et l'effacement. L'effacement est réalisé sous présence de rayons ultra-violet qui permettent la reconstitution des fusibles.

Enfin, la mémoire EEPROM (Electrically Erasable and Programmable ROM) représente la dernière évolution des mémoires ROM. L'écriture et l'effacement se produisent électriquement. Cette mémoire a été développée par Intel dans les années 80. Elle est présente encore aujourd'hui dans de nombreux systèmes électroniques.

### **3.2.b. La mémoire Flash**

Le principe de la mémoire Flash repose sur un concept de grille flottante et de stockage de charge. Comme pour la DRAM, elle utilise comme base un transistor MOS (Métal Oxyde Semiconductor), mais possédant une grille flottante en silicium polycristallin

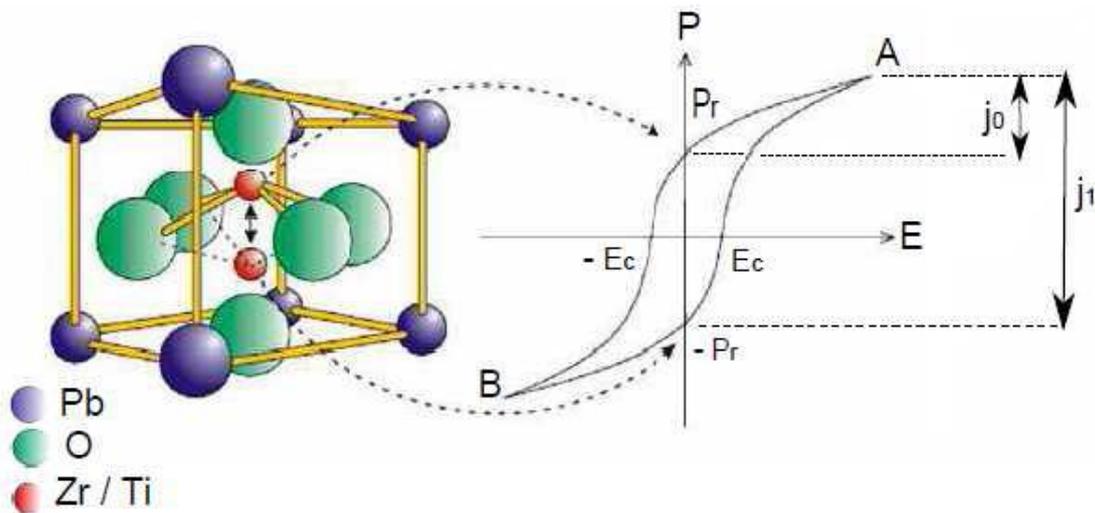
au lieu d'un condensateur. Cette grille stocke l'information grâce au piégeage d'électrons. Le choix du terme 'Flash' fait référence à la rapidité d'effacement contrairement aux anciennes mémoires. Les mémoires Flash sont aujourd'hui partout autour de nous, allant du lecteur MP3 pour obtenir de la musique à tout instant, à l'appareil photo numérique, aux télémessages et emails stockés dans notre smartphone ou encore aux documents que l'on transporte n'importe où à l'aide de la clé USB, ces gadgets technologiques ont changé notre vie de manière révolutionnaire.

### 3.2.c. FE RAM (Ferroelectric RAM)

La FeRAM est une mémoire non volatile assez proche du design « un transistor-un condensateur » de la DRAM. Dans ce cas, la sauvegarde des données est réalisée à l'aide d'un condensateur composé de matériaux ferroélectriques. Les matériaux pérovskites ( $\text{CaTiO}_3$ ) dans lesquels l'atome situé au centre de la maille possède deux positions thermodynamiquement stables, qui correspondent aux deux polarisations de signes opposées [3]. L'atome central se déplace ainsi d'une position à l'autre sous l'application d'un champ électrique et la stabilité énergétique équivalente de ces deux positions en dehors de l'application du champ électrique permet de créer un effet mémoire.

Un cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  avec  $P$  la polarisation et  $E$  le champ électrique est généré lors de l'application d'un champ électrique sur le matériau ferroélectrique. Ce cycle est représenté en figure I.3. Les points  $+P_r$  et  $-P_r$  correspondent aux deux états de polarisation 'rémanentes' du champ électrique nul qui confère le caractère non volatile à la mémoire. Ainsi, les états logiques 0 et 1 correspondent respectivement aux deux états de polarisation rémanente  $-P_r$  et  $+P_r$ . Ainsi, le cycle d'hystérésis représente la réponse électrique du matériau à l'application d'un champ électrique externe.

Le sens de parcours de ce dernier permet l'écriture et la lecture des données binaires "1" ou "0" sous la forme de deux états de polarisation rémanente.



**Figure I.3 :** Principe de fonctionnement d'une mémoire FeRAM par effet ferroélectrique.

Le déplacement de l'atome central d'un matériau type pérovskite (PZT) induit un cycle d'hystérésis qui correspond à la réponse électrique du matériau ferroélectrique lors de l'application d'un champ électrique externe.

### 3.2.d. PCRAM(Phase Change Memory)

Partageant avec la mémoire flash les mêmes caractéristiques de non volatilité, la mémoire à changement de phase est bien plus rapide (programmation de l'ordre de la ns) moins coûteuse en énergie et offre une meilleure durée de vie (endurance). Cette nouvelle technologie de mémoire exploite la propriété qu'ont certains matériaux « chalcogénures » d'être réversibles entre deux états stables : un état amorphe avec une résistance électrique élevée et un état cristallin avec une résistance basse, en chauffant le matériau de manière appropriée. Une cellule mémoire réalisée dans cette nouvelle technologie se compose principalement d'une résistance variable formée par le matériau chalcogénure et son petit élément chauffant et d'un transistor utilisé en mode lecture/écriture.

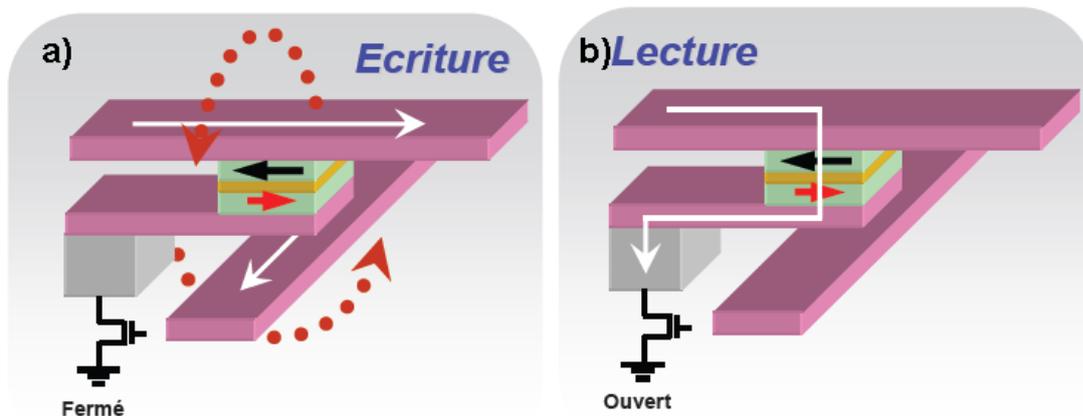
### 3.2.e MRAM (MAGNETIC MEMORY)

La mémoire MRAM s'est développée dans les années 90. Son principe repose sur l'orientation du spin électronique dans un matériau ferromagnétique, la même technologie utilisée dans les têtes de lectures des disques optiques qui composent nos ordinateurs. Son principe de fonctionnement a été découvert en 1975. La cellule mémoire est constituée d'une jonction tunnel magnétique : MJT (Magnetic Tunnel Junction) : deux éléments ferromagnétiques sont séparés par une couche isolante servant de barrière tunnel (figure I.4).

La couche ferromagnétique inférieure en contact avec la ‘wordline’ a une orientation magnétique fixe, tandis que la couche supérieure est connectée à la ‘bitline’ change en fonction du champ magnétique appliqué. La résistance de la couche barrière tunnel est fonction de l’orientation du champ magnétique entre les deux couches. On retrouve là le phénomène de magnétorésistance tunnel TMR (Tunnel Magneto Resistance) dans une jonction MJT.

La résistance de la couche barrière est faible et correspond à l’état logique 0, pour une configuration parallèle : les deux couches possèdent les mêmes orientations. Au contraire, la résistance est élevée pour des configurations inversées, correspondant à l’état logique 1.

L’écriture de la mémoire s’effectue en générant un champ magnétique suffisamment élevé pour changer l’orientation de la cellule se trouvant au croisement des ‘wordline’ et ‘bitline’ par la circulation d’un courant dans ces lignes (figure I.4. (a)). Le changement d’orientation magnétique est permanent jusqu’à une nouvelle circulation de courant. La lecture est réalisée en mesurant la résistance de la jonction tunnel correspondante (figure I.4.(b)).



**Figure I.4 :** Schéma représentant respectivement (a) l’écriture et (b) la lecture d’une cellule mémoire de MRAM

Cette architecture en ‘crosspoint’ est assez simple mais des circuits parasites peuvent se créer entre les cellules adjacentes. Pour palier à ce problème, un transistor est nécessaire en série avec chaque jonction MJT. Ainsi, l’écriture des données peut se faire par différents types de procédés modifiant l’orientation magnétique :

- **à l'aide d'un champ magnétique** (Field Writing MRAM ou FWRAM). C'est la méthode classique : des courants élevés sont nécessaires pour la génération de champs magnétiques élevés afin de modifier l'orientation magnétique.

- **Par effet thermique** (Thermally Assited MRAM ou TAS-MRAM). La température est augmentée localement par effet Joule avec la circulation d'un courant à travers la cellule. L'écriture des données est ensuite réalisée à l'aide d'un champ magnétique faible [6].

-**Par transfert de spin** (Spin Transfert Torque- MRAM ou STT-MRAM). Le transfert du moment angulaire de spin de celui-ci vers la couche libre est réalisé par l'utilisation d'un courant dont les spins sont polarisés globalement dans la même direction. La couche libre (de stockage) a de petites dimensions pour pouvoir transmettre le moment angulaire. La couche de référence est plus épaisse afin que la polarisation des électrons se produise. Cette technique est très prometteuse car elle nécessite moins de courant et donc une consommation moindre.

En 2006, les premières mémoires MRAM ont été commercialisées par Freescale Semiconductors, elles avaient une capacité de 4Mb.

Les MRAM présentent de nombreux avantages tels qu'un temps d'accès court, équivalent aux DRAM et une endurance infinie en théorie car il y a absence de mouvement électrique. Cependant, elles présentent certains inconvénients majeurs : leur fabrication est chère, il y a un transistor par mémoire donc la réduction des dimensions est difficile et leur consommation est élevée (de l'ordre de 10mA pour les courants d'écriture). Pour éviter tous ces inconvénients, l'intérêt est orienté actuellement vers les nanoparticules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques dont la densité de stockage peut aller jusqu'à 1 T bits/pouce<sup>2</sup>.

#### 4. Comparaison entre les mémoires volatiles et non volatiles :

Mémoire	Non-Volatile				Volatile	
	MRAM	FRAM	Flash	EEPROM	DRAM	SRAM
Cycles de lecture	$> 10^{15}$	$10^{11}-10^{15}$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$
Cycles d'écriture	$> 10^{15}$	$10^{11}-10^{15}$	$10^6-10^8$	$10^4-10^6$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$
Temps d'écriture	$< 10$ ns	$\approx 1$ ns	$1\mu s - 1ms$	$1 - 10$ ms	$\approx 1$ ns	$\approx 1$ ns
Temps d'accès	5-40 ns	40-70 ns	40-70 ns	40-70 ns	40-70 ns	6-70 ns
Taille d'un bit	$4-8 f^2$	$9-13 f^2$	$8-12 f^2$	$40 f^2$	$8 f^2$	$100 f^2$
Tension d'écriture	0.3-5 V	0.8-5 V	10-18 V	10-18 V	2.5-5 V	0.8-5 V
Energie d'écriture	10-200 pJ	1 pJ	10-200 pJ	1 pJ	10-200 pJ	
Puissance absorbée	0.5-1 x	0.5-1 x	1-1.5 x	1-1.5 x	Référence	2 x

**Tableau I.1** : comparaison des performances principales des technologies mémoires [7].

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue l'ensemble des technologies mémoires, volatiles et non-volatiles, présentes sur le marché. Ces mémoires ont été conçues pour des objectifs différents et présentent des caractéristiques et des performances différentes. Nous avons retenu vers la fin la technologie MRAM alliant la non volatilité, rapidité et grande capacité.

# Chapitre II

## 1. Introduction

Le magnétisme, branche de la physique et objet de ses études, est un vaste champ ouvert à toutes ses filières confondues et aussi à bien d'autres domaines : médecine, chimie. Découvert il y a plus de deux mille ans, le magnétisme est de nos jours connu comme une force fondamentale de la nature, qui régit l'interaction des atomes, la circulation des électrons, des quarks et de tous ces éléments infiniment petits que l'on découvre encore. Cette force est mesurable, quantifiable, mise en équation, reproductible à volonté, et donc assez maîtrisée et aboutit à d'innombrables applications, depuis le stockage de l'information et les télécommunications jusqu'au lancement des fusées.

Pour augmenter la capacité de stockage, il faut réduire la taille des bits d'information, dans ce cas les nanoparticules sont les candidats potentiels quant à cette application.

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies. Elles possèdent des propriétés chimiques, physiques et magnétiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt dans leurs applications nanotechnologiques. Mais aussi elle constitue un modèle d'études scientifiques très controversées actuellement car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalentes agglomérées. Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques rappels sur les matériaux magnétiques et leurs mesures et classification, en suite on a défini la magnétite et leur propriétés ainsi nous représentons le magnétisme des nano particules .Enfin, on a décrit le phénomène du superparamagnétisme et les interactions dipolaires.

## 2. Les matériaux magnétiques

Soit un corps homogène dont un ou plusieurs des atomes qui le composent possèdent un moment magnétique, ce corps est appelé matériau magnétique si les moments des atomes s'organisent de manière cohérente sous l'action d'un champ magnétique [8].

Le comportement des atomes est donc à l'origine de l'aimantation qui exprime les qualités magnétiques du matériau. En effet, certains atomes possèdent de manière intrinsèque un moment magnétique. Il est vrai qu'il est presque impossible d'observer ce qu'il se passe au niveau atomique, mais les théories de la physique associent l'existence de ce moment à la rotation des charges électroniques autour du noyau de l'atome et à l'existence d'une caractéristique intrinsèque de l'électron d'origine quantique qui est le spin. Les moments des atomes contribuent ensemble à un moment total facilement détectable.

### 3. Les grandeurs magnétiques et leur mesure

Tous les principes de la physique ne peuvent être fiables si les résultats de la recherche ne sont pas validés par des observations physiques. Cela veut dire que nous devons être capables de mesurer les grandeurs physiques étudiées. Présentons les grandeurs magnétiques utiles.

#### 3.1. Champ et induction magnétiques

Le champ magnétique est une grandeur directement liée au courant électrique. Le champ magnétique ne peut être mesuré directement, il est déduit de la mesure de l'induction dans le vide, l'induction et le champ sont alors liés par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (\text{II.1})$$

où  $B$  est l'induction,  $H$  est le champ et  $\mu_0$  la perméabilité du vide.

L'aimantation et la polarisation magnétique pour un matériau magnétique sont liées par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \vec{H} + \vec{J} \quad (\text{II.2})$$

où  $M$  est l'aimantation et  $J$  est la polarisation magnétique.

L'induction est la grandeur la plus importante dans l'étude du magnétisme. C'est elle qui permet d'évaluer les forces magnétiques. Lorsque l'induction est variable dans le temps elle s'accompagne toujours d'un champ électrique. On pourra donc la détecter soit par une mesure de force mécanique soit par une mesure de tension électrique.

#### 3.2. Le moment magnétique

Le moment est associé à l'existence de charges en mouvement. Si un courant  $I$  parcourt une trajectoire circulaire définissant une surface  $dS$ , le moment vaut :

$$d\vec{m} = I \cdot d\vec{S} \quad (\text{II.3})$$

#### 3.3. L'aimantation

L'induction magnétique dans la matière peut être exprimée par l'équation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{II.4})$$

Cette équation définit le vecteur aimantation  $M$ , mesure de la densité volumique de moment magnétique ampérien. L'unité de  $M$  est l'ampère par mètre.

### 3.4. La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique d'un corps est la réponse de ce corps à un champ magnétique extérieur. Pour un milieu linéaire, l'aimantation  $M$  est proportionnelle au champ  $H$  et on définit  $\chi$  par :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{II.5})$$

- Si le milieu est isotrope,  $\chi$  est un scalaire.
- Si le milieu est anisotrope,  $\chi$  est un tenseur (le tenseur susceptibilité).

## 4. Classification des matériaux magnétiques

### 4.1. Diamagnétisme

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative  $\chi_r$  négative, de faible amplitude. Le diamagnétisme est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par le champ magnétique appliqué. Ce mouvement peut être assimilé à un courant microscopique dont le comportement serait comparable à celui d'un courant induit dans un solénoïde. En vertu de la loi de Lenz, le courant induit s'oppose au champ qui le produit, ce qui est en accord avec le fait que  $\chi_r$  est négatif. Il apparaît dans toute matière atomique, mais masqué par le paramagnétisme et le ferromagnétisme lorsque ceux-ci coexistent avec lui. Les gaz rares, certains métaux, et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Leurs susceptibilités relatives, de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$ .

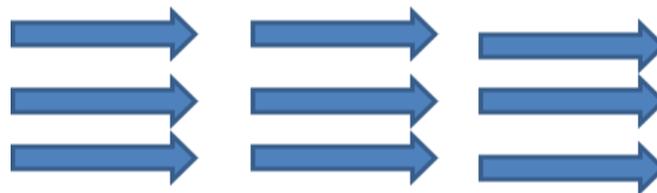
### 4.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude, c'est à dire comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^3$ . Il se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, lorsque ces moments ne sont pas couplés les uns aux autres. Sous l'action d'un champ magnétique, ces moments tendent à s'aligner. Toutefois, la polarisation qui en résulte demeure très faible, car l'effet de l'agitation

thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prépondérant. A quelques exceptions près telles que l'uranium et le titane, la susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue. Sont paramagnétiques la plupart des gaz, certains métaux, en particulier les matériaux alcalins, quelques sels, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie.

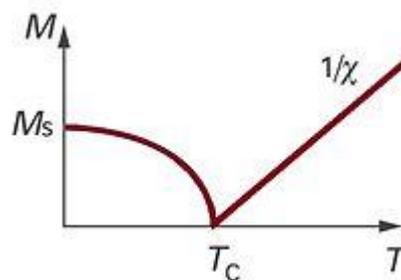
### 4.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est le type de magnétisme résultant de l'alignement de moments magnétiques permanents, cet alignement résulte du couplage de ces moments les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée l'énergie d'échange (figure II.1).



**Figure II.1 :** Les moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique.

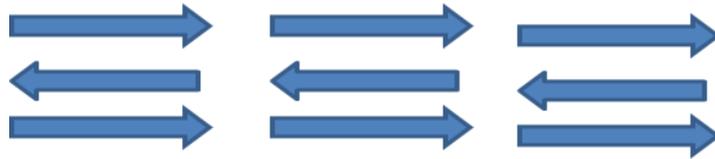
Les matériaux ferromagnétiques présentent donc également une aimantation spontanée. Sous l'effet d'une élévation de la température, les moments magnétiques retournent à une distribution aléatoire à partir d'une température dite température de Curie et le matériau ferromagnétique devient ainsi paramagnétique et sa susceptibilité suit alors la loi de Curie-Weiss (voir figure II.2).



**Figure II.2 :** Aimantation spontanée et susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique.

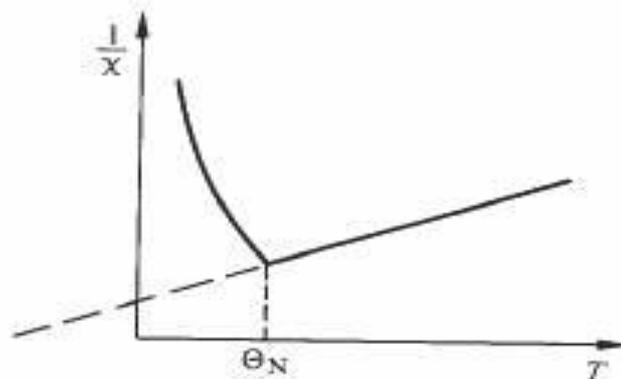
### 4.4. Antiferromagnétisme

Comme dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques sont fortement liés mais cette fois avec un couplage, du quel résulte un arrangement antiparallèle des moments, représenté schématiquement à la figure II.3



**Figure II.3 :** Moments magnétiques dans un matériau antiferromagnétique.

Lorsque la température augmente, cet arrangement se dégrade. La diminution concomitante de l'effet de forces d'alignement rend plus sensible l'action d'un champ extérieur. Cela explique la décroissance de  $1/\chi$  en fonction de la température, jusqu'à une température  $\theta_N$  appelée température de Néel (figure II.4), à laquelle le couplage antiferromagnétique disparaît. Au-delà de  $\theta_N$ , le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques, mais en général l'extrapolation de  $1/\chi(T)$  ne passe pas par l'origine.



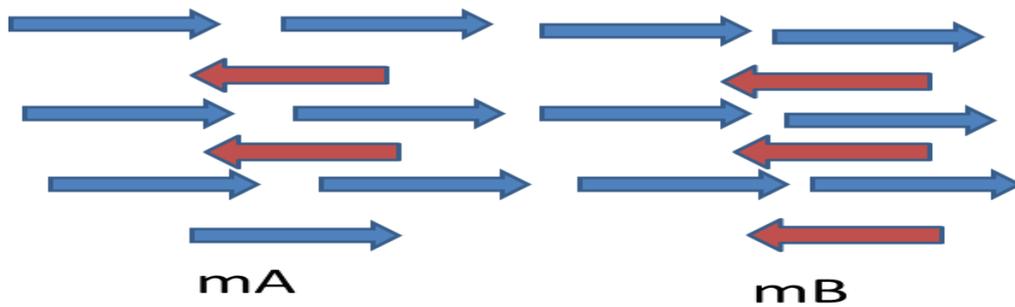
**Figure II.4 :** Susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique.

Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques.

#### 4.5. Ferrimagnétisme

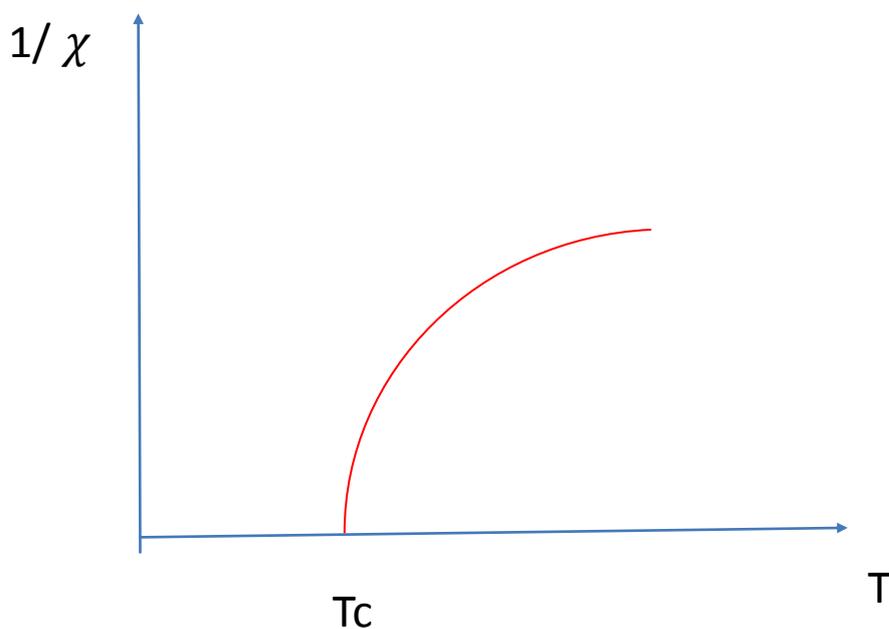
Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites. Dans la structure cristalline de ces matériaux, on peut distinguer deux familles de sites A et B,

occupés par des ions possédant des moments magnétiques  $m_A$  et  $m_B$  respectivement. Le nombre de sites A diffère du nombre de sites B et le plus souvent  $m_A$  différent de  $m_B$ . Le fort couplage antiferromagnétique existant entre les sites A et B provoque donc une aimantation spontanée  $M_s$ , c'est-à-dire, une aimantation existant en l'absence d'un champ magnétique appliqué (figure II.5).



**Figure II.5** : Les moments magnétiques d'un matériau ferrimagnétique.

Par effet de la température, les moments magnétiques tendent à se désaligner dans les deux sites et l'aimantation diminue progressivement jusqu'à s'annuler à la température de Curie  $T_c$ . Au-dessus de  $T_c$  un comportement paramagnétique s'installe.



**Figure II.6 :** Aimantation spontanée et susceptibilité magnétique dans un matériau ferrimagnétique.

## 5. La magnétite

### 5.1. Historique

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est un minéral de couleur noire, opaque et à l'aspect métallique. Son nom est reconnu par l'International Mineralogical Association (I.M.A.). La magnétite a une histoire très ancienne et ses propriétés continuent, encore aujourd'hui de fasciner. La découverte de la magnétite est attribuée au grec, Magnés, fils d'Eole, qui aurait remarqué ce matériau sur le mont Ida en Grèce en constatant qu'il était attiré par les clous de ses chaussures et la pointe de sa houlette. La magnétite a connu bien des utilisations et reste encore un des matériaux les plus étudiés et utilisés [9].

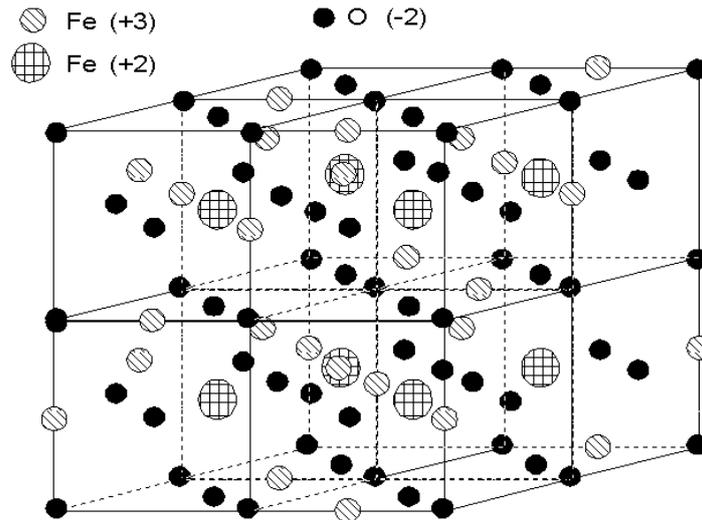


**Figure II.7 :** Cristal de Magnétite.

### 5.2. Les propriétés de la magnétite

#### 5.2.1. Les propriétés structurales

La structure cristalline de la magnétite  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$  suit une structure spinelle inverse. La structure spinelle est constituée d'un sous-réseau CFC d'oxygène, et tous les sites interstitiels octaédriques sont occupés par les espèces ferriques ( $\text{Fe}^{+3}$ ), tandis que les sites tétraédriques sont occupés à 50% par les espèces ferreuses ( $\text{Fe}^{+2}$ ) et 50% par les espèces ferriques ( $\text{Fe}^{+3}$ ) (Figure II.8).



**Figure II.8 :** Structure spinelle inverse de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 5.2.2. Les propriétés magnétiques

La température de Curie de la magnétite est observée à 850 K [10], par conséquent, à température ambiante, la magnétite est ferrimagnétique.

Les fluctuations thermiques détruisent l'alignement des moments magnétiques sur des sites tétraédriques. Donc la force de ferrimagnétique est diminuée. Lorsque la température de Curie est atteinte, l'aimantation nette devient nulle et le comportement superparamagnétique est observé. Sa coercivité varie de 2,4 à 20.0 kA/m [10].

## 6. Energies mises en jeu et structuration en domaines magnétiques

Dans les matériaux magnétiques, les états stables correspondant à l'organisation spontanée des moments magnétiques résultante d'une compétition entre différentes contributions énergétiques. L'énergie totale  $E_T$  d'un système magnétique peut donc s'écrire comme la somme de ces différentes contributions :

$$E_T = E_{\text{échang}} + E_{\text{an}} + E_{\text{dip}} + E_H \quad (\text{II.6})$$

avec  $E_{\text{échang}}$  l'énergie d'échange qui tend à aligner les moments voisins dans les matériaux ferromagnétiques,  $E_{\text{an}}$  l'énergie d'anisotropie magnétocristalline qui tend à aligner les moments selon un axe facile d'aimantation. Notons que l'anisotropie magnétocristalline se comporte de l'anisotropie de volume et celle de surface.

- $E_{mcv}$  représente l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de volume. Dans un cristal de symétrie hexagonale et de volume  $V$ , il existe une anisotropie uniaxiale le long de l'axe  $c$ , décrit par :

$$E_{mcv} = V(K_{2v} \sin^2 \beta + K_{4v} \sin^4 \beta)$$

$\beta$  est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe  $z$ ,  $K_{2v}$ ,  $K_{4v}$  sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline de volume à l'ordre quatre respectivement.

- $E_{mcs}$  représente l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de surface ou d'interface. Elle résulte de la brisure de symétrie à la surface et aux interfaces du cristal où l'environnement atomique est différent de celui des atomes du volume. Elle peut être décrite par :

$$E_{mcs} = SK_s \sin^2 \alpha$$

où  $K_s$  est la constante d'anisotropie de surface et  $\alpha$  l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe perpendiculaire à la surface. Dans le cas des nanostructures où une grande partie des atomes est localisée à la surface et aux interfaces, l'étude de cette anisotropie revêt une très grande importance

$E_{dip}$  qui tend à refermer les lignes de champ pour éviter une structure magnétique polarisée et  $E_H$  résultant du couplage avec un champ externe appliqué. Nous décrivons ci-dessous la contribution de chacune de ces énergies appliquées ans le cas de nanoparticules magnétiques.

## 6.1. Magnétisme des nanoparticules monodomaines

### 6.1.1 T= 0 K (Modèle de Stoner-Wohlfarth)

La température étant nulle, le retournement ne peut avoir lieu que si nous appliquons un champ magnétique suffisant.

Nous pouvons modéliser cette situation en considérant l'angle  $\theta$  aléatoire que fait le moment magnétique de la nanoparticule avec l'axe d'anisotropie, et en l'absence d'un champ extérieur appliqué, l'énergie totale  $E$  est égale au seul terme de l'énergie d'anisotropie  $E_{an}$  et s'exprime comme ceci :

$$E = E_{an} = E_B \sin^2 \theta \quad (II.7)$$

Avec  $E_B$  représente la barrière d'énergie  $\Delta E$  en l'absence du champ extérieur telle que  $\Delta E = KV$ ,  $K$  étant la constante d'anisotropie et  $V$  le volume de la nanoparticule. Pour passer d'une position d'équilibre à l'autre, une énergie  $E_B$  égale à la barrière d'énergie doit donc être fournie.

Introduisons maintenant un champ magnétique  $H$  appliqué suivant l'axe de facile aimantation de la particule [11]. L'énergie résultante s'écrit alors :

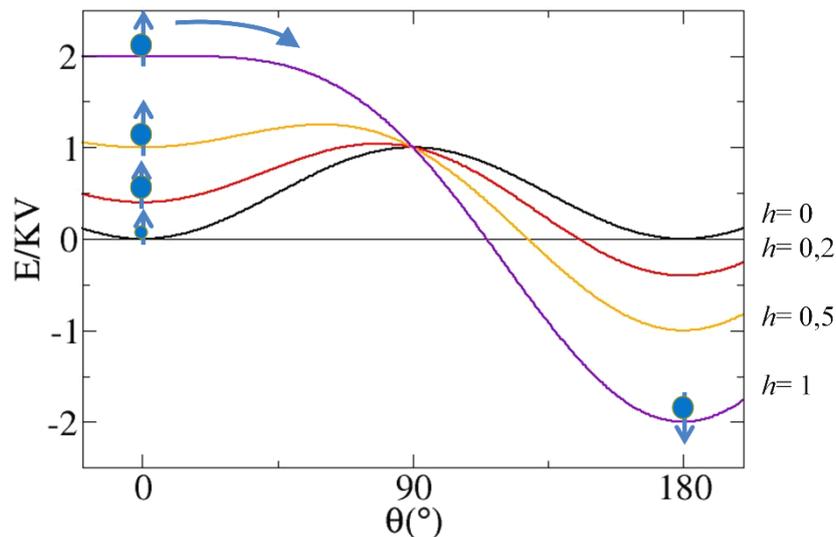
$$E = E_B \sin^2 \theta - HVM_s \cos \theta \quad (\text{II.8})$$

Et la barrière d'énergie devient :

$$\Delta E = E_B (1 \pm h)^2$$

Avec  $h = HVM_s / 2E_B$  soit  $h = H_a / H$  avec  $H_a$  le champ d'anisotropie.

Les états d'énergie stables et la barrière d'énergie sont représentés sur la figure II.9.



**Figure II.9 :** Etats énergétiques stables et métastables pour différentes valeurs du champ extérieur appliqué colinéairement à l'axe d'anisotropie.

Nous retrouvons bien sur ce diagramme les deux positions d'équilibre pour  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$  en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Puis, avec  $H$  croissant, la barrière énergétique devient plus importante pour  $\theta = 0$  que pour  $\theta = \pi$  et ce jusqu'à ce que  $E$  ne présente qu'un unique état énergétiquement stable pour  $\theta = 0$ , lorsque  $H > 2K / M$ .

Intéressons-nous maintenant à la probabilité de trouver l'aimantation d'une nanoparticule uniaxiale suivant l'angle  $\theta$ . Pour un équilibre thermodynamique réalisé et à une température  $T$ , cette probabilité  $f(\theta)d\theta$  est donnée par la formule de Boltzmann avec :

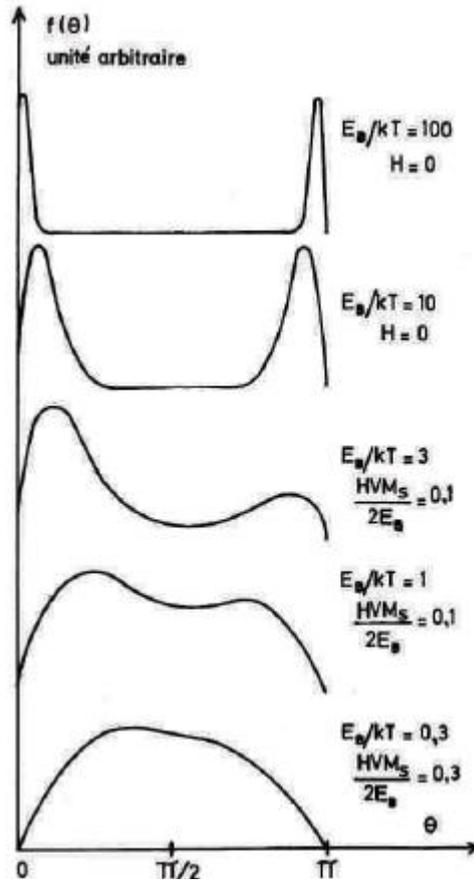
$$f(\theta) = \frac{1}{C} \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right) \sin \theta \quad (\text{II.9})$$

où  $C$  est donné par  $C = \int_0^\pi \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right) \sin \theta d\theta$ . Nous représentons en figure II.10 cette

probabilité  $f(\theta)$  pour différents exemples d'énergie de barrière et de valeurs de champ appliqué.

Pour une énergie de barrière largement supérieure à  $K_B T$  et en l'absence de champ magnétique appliqué, l'aimantation de la nanoparticule ne peut se trouver qu'aux minima énergétiques. Pour deux minima d'énergie, seuls les deux états correspondant à ces minima sont probables et avec une probabilité égale si  $H = 0$ . A cette condition, la probabilité de passer d'un état stable à l'autre est nulle. Un ensemble de petites particules idéales aura donc une aimantation résultante stable et nulle si  $H = 0$ . Lorsque le rapport  $E_B / K_B T$  diminue, les pics de probabilité s'élargissent autour des minima d'énergie et l'aimantation fluctue autour des deux valeurs de  $\theta$  correspondantes.

Pour une énergie totale de même ordre de grandeur que l'agitation thermique  $E_B / K_B T$  les pics de probabilité maximum s'atténuent peu à peu et  $f(\theta)$  prend des valeurs significatives quel que soit  $\theta$ .



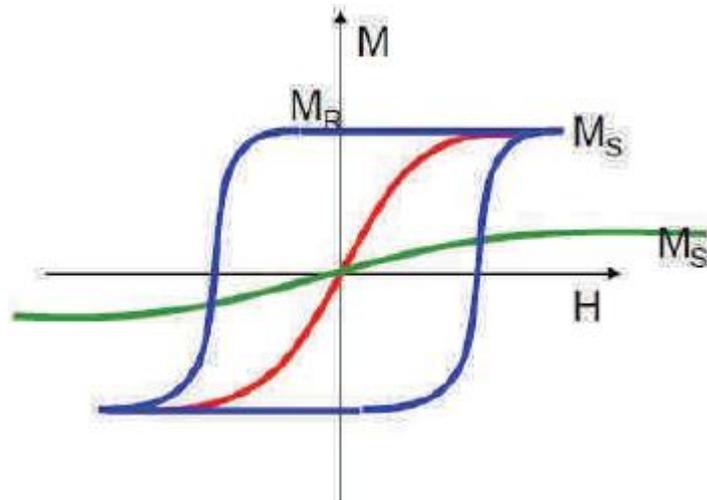
**Figure II.10** : Variation de la fonction de probabilité de trouver l'aimantation suivant  $\theta$  dans une particule uniaxiale en fonction de  $E_B / K_B T$  et du champ magnétique appliqué  $H$ . (Figure tirée de [11])

Dans la théorie de Stoner-Wohlfarth la mesure d'un cycle  $M(H)$  permet de déterminer les propriétés essentielles du matériau : coercivité  $H_C$  (champ appliqué nécessaire pour avoir  $M = 0$ ), aimantation à saturation  $M_S$  (aimantation maximum pour  $H$  infini) et aimantation de rémanence  $M_R$  (aimantation pour  $H = 0$ ). La mesure  $M(H)$  correspondant à l'état ferromagnétique décrit par un cycle avec une rémanence et une coercivité non nulles et donc une aire non nulle.

### 6.1.2 Le superparamagnétisme

En 1949, Néel décrivait un état magnétique particulier des très petites particules monodomaines appelé plus tard superparamagnétisme. Considérons le cas d'une nanoparticule monodomaine unique, en l'absence de champ magnétique externe son moment s'oriente spontanément suivant un seul axe de facile aimantation. Il peut ensuite avoir deux orientations possibles, énergétiquement identiques, que l'on nomme "up" ou "down".

En effet, rappelons que l'anisotropie magnétique est le résultat de la compétition entre différentes contributions. De plus, Il est généralement difficile de différencier chacune des composantes de l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion 'anisotropie effective. A l'inverse, le fait que l'aimantation des particules superparamagnétiques puisse se retourner sous l'effet de l'agitation thermique entraine une annulation de la rémanence et donc de l'aire du cycle d'hystérésis est nulle. Un exemple de cycle d'hystérésis dans le cas de particules superparamagnétiques paramagnétiques et ferromagnétiques est illustré dans la figure II.11.



**Figure II.11 :** Représentation schématique de cycles d'hystérésis caractéristiques de nanoparticules superparamagnétiques (en rouge), paramagnétique (en vert) et ferromagnétique (en bleu).

## 7. Température de blocage $T_b$

La température à laquelle on passe du régime superparamagnétique au régime bloqué ( $\tau = \tau_m$ ) est appelée température de blocage  $T_b$  :

$$T_b = \frac{KV}{K_B \ln(\tau_m / \tau_0)} \quad (\text{II.10})$$

La température de blocage  $T_b$  dépend de la taille des nanoparticules, de l'anisotropie et du temps de mesure. En pratique, toutes les anisotropies participent à la dynamique de retournement de l'aimantation, et il faut donc prendre en compte l'anisotropie effective  $K_{eff}$  pour le calcul de la température de blocage.

Le temps de mesure  $\tau_m$  est de l'ordre de  $10^{-10}10^{-7}$  s pour la spectroscopie Mössbauer, si  $\tau_m \square 100$ s pour des mesures en SQUID.

Lorsque la température de blocage est déterminée par SQUID,  $\tau_m=100$ s et  $\tau_0=10^{-9}$ , et l'équation de  $T_b$  devient :

$$T_b = \frac{KV}{25k_B}$$

Dans notre cas, et puisque nous utilisons la technique de mesure de la susceptibilité alternative dont laquelle le temps de mesure  $\tau_m = \frac{1}{2\pi f}$ , avec  $f$  la fréquence du champ alternatif appliqué ( $f=1$  Hz (d'après Pauly [12])), la température de blocage est :

$$T_B = \frac{KV}{14.83k_B}$$

## 7.1. Les interactions dipolaires

L'interaction dipolaire entre deux nanoparticules s'écrit :

$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{a})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{a})}{a^2}) \quad (\text{II.11})$$

Avec  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  les moments magnétiques de chaque nanoparticule et  $\vec{a}$  le vecteur qui les reliant et tel  $\vec{a} = r\vec{e}$  avec  $\vec{e}$  vecteur unitaire. C'est une interaction de longue portée et anisotrope, qui dépend de l'aimantation de chaque nanoparticule et de la distance les séparant et de leur alignement. Si l'interaction dipolaire est relativement faible entre deux moments magnétiques, elle peut atteindre des valeurs élevées entre des nanoparticules car elles portent une aimantation importante ( $10^3 - 10^5 \mu_B / NP$ ), et de ce fait les interactions dipolaires ne peuvent plus être négligées [12]

Afin de calculer l'énergie dipolaire dans un ensemble de nanoparticule, il est nécessaire de sommer cette interaction sur un grand nombre de voisins comme suit :

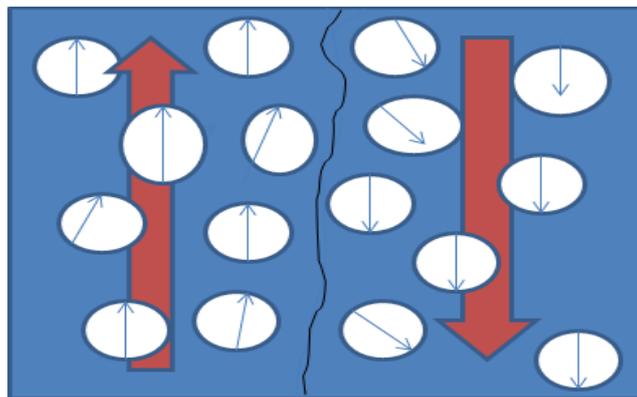
$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{a}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{a}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (\text{II.12})$$

## 7.2. Effet des interactions dipolaires

Suivant l'intensité des interactions dipolaires, plusieurs situations peuvent se présenter :

Pour une énergie dipolaire faible en comparaison à l'énergie d'anisotropie effective

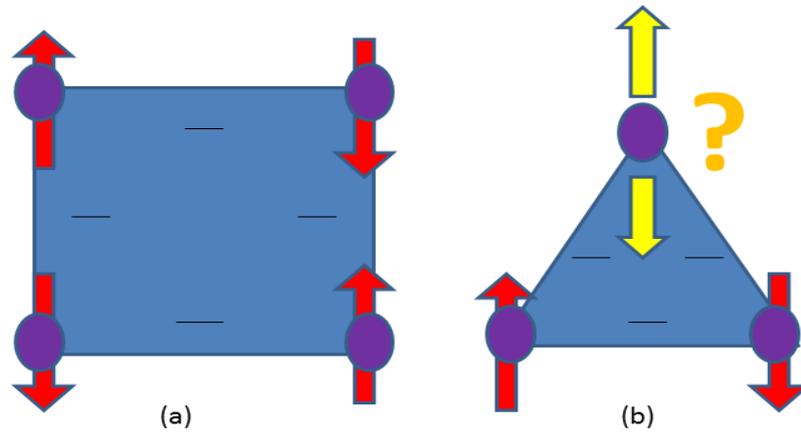
( $E_a = K_{\text{eff}}V$ ), les interactions dipolaires ont peu d'effet sur les propriétés magnétiques des nanoparticules et chaque nanoparticule garde son comportement individuel. Si à l'inverse les interactions sont importantes en comparaison à l'énergie d'anisotropie, les nanoparticules vont perdre leur comportement individuel. Des domaines de nanoparticules ayant leurs aimantations plus ou moins parallèles vont apparaître (figure II.12). On peut faire l'analogie entre cet état et ce qui se passe dans un matériau ferromagnétique, à la différence que l'on considère ici l'aimantation d'une nanoparticule et non plus des moments atomiques. On parle superferromagnétique, ainsi que des parois entre des domaines dont les aimantations sont parallèles ...



**Figure II.12** : Représentation schématiquement des domaines superferromagnétiques constitués de nanoparticules monodomaines

Les flèches bleues représentent les aimantations des nanoparticules, la ligne noire une paroi fictive séparant deux domaines dans lesquels les particules ont leurs aimantations plus ou moins parallèles. D'après Bedanta et al [12]

Enfin, pour des interactions modérées intermédiaires aux deux cas précédents, on aboutit à une situation similaire à celle d'un verre de spin, qui apparaît à cause d'une frustration géométrique (figure II.13) c'est un état dans lequel les aimantations des nanoparticules présentent un comportement collectif, sans pour autant former des domaines ordonnés comme c'est le cas pour le superferromagnétisme. [12]



**Figure II.13** : (a) réseau carré, les nanoparticules adoptent sans frustration géométrique la configuration antiparallèle. (b) réseau triangulaire, la configuration antiferromagnétique induit une frustration géométrique. D'après Bedanta et al [12]

## 8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons trouvé que les propriétés des nanoparticules isolées dépendent principalement de leur taille, de la température, du temps de mesure considéré et du champ magnétique appliqué. De plus, il apparait clairement que ces propriétés sont changées lorsque les nanoparticules interagissent par les interactions dipolaires. Les interactions dipolaires dépendent fortement de la distance interparticule. Nous avons vu le model de Stoner–Wohlfarth qui explique le phénomène de retournement d'aimantation quand la température est nulle, ainsi le retournement thermique de l'aimantation (modèle de Néel) qui peut conduire à un phénomène majeur qui est le superparamagnétique qui intervient à la température de blocage. Enfin, nous avons montré l'influence des interactions dipolaires sur la température de blocage.

# Chapitre III

## 1. Introduction

Jusqu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, les travaux de physique étaient classés en deux catégories : théorique et expérimental. Mais avec le développement des supercalculateurs et de l'algorithmique, une troisième catégorie qui constitue la simulation numérique a émergé. Elle ne remplace pas les deux premières approches, mais elle les complète. En effet, la simulation a besoin d'un modèle théorique pour sa formulation et des résultats expérimentaux pour sa validation. De plus, elle permet d'étudier le problème de la résolution des modèles physiques plus réalistes que les méthodes analytiques classiques. Dans ce chapitre, nous allons passer en revue quelques techniques de caractérisation utilisées dans l'expérimental, ensuite nous allons expliquer la technique de simulation Monte Carlo que nous allons utiliser dans notre travail afin de simuler des courbes faites expérimentalement par Pauli et al [12].

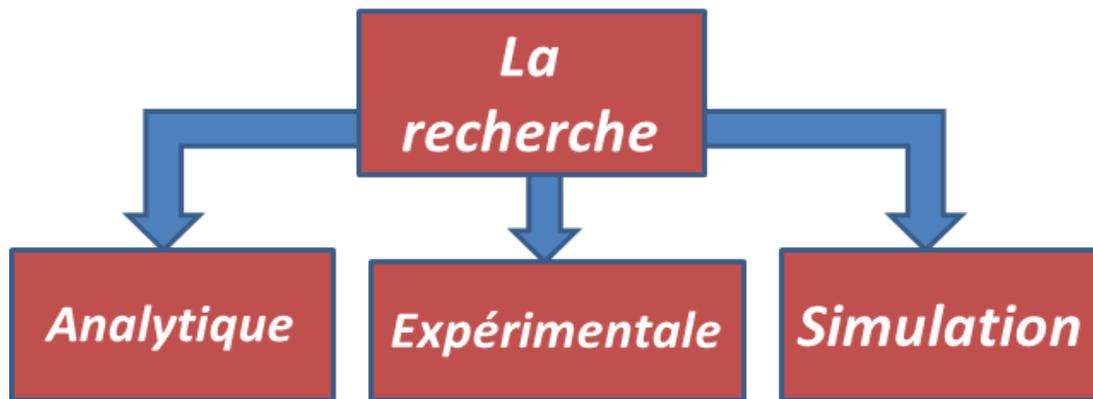
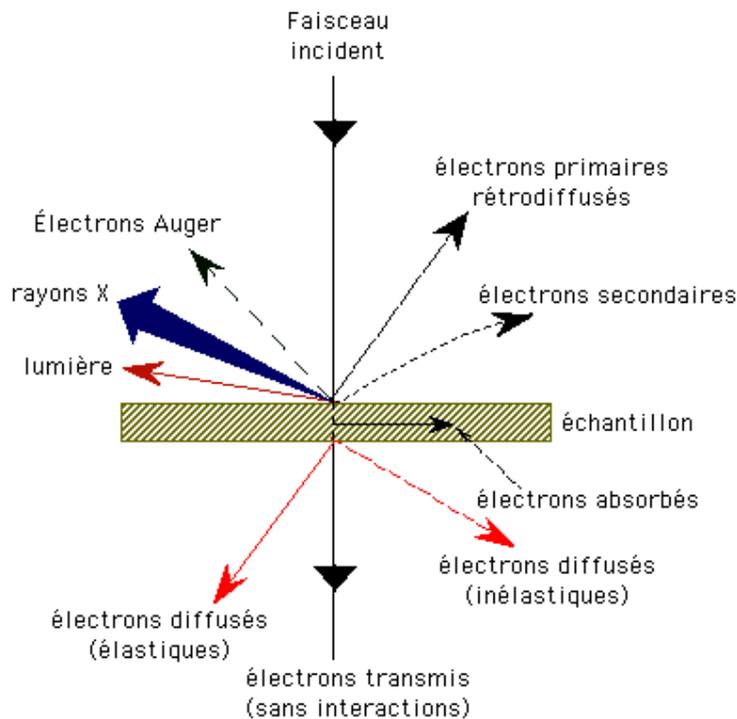


Figure III.1 : Les catégories de la recherche scientifique

## 2. Techniques de caractérisation

### 2.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

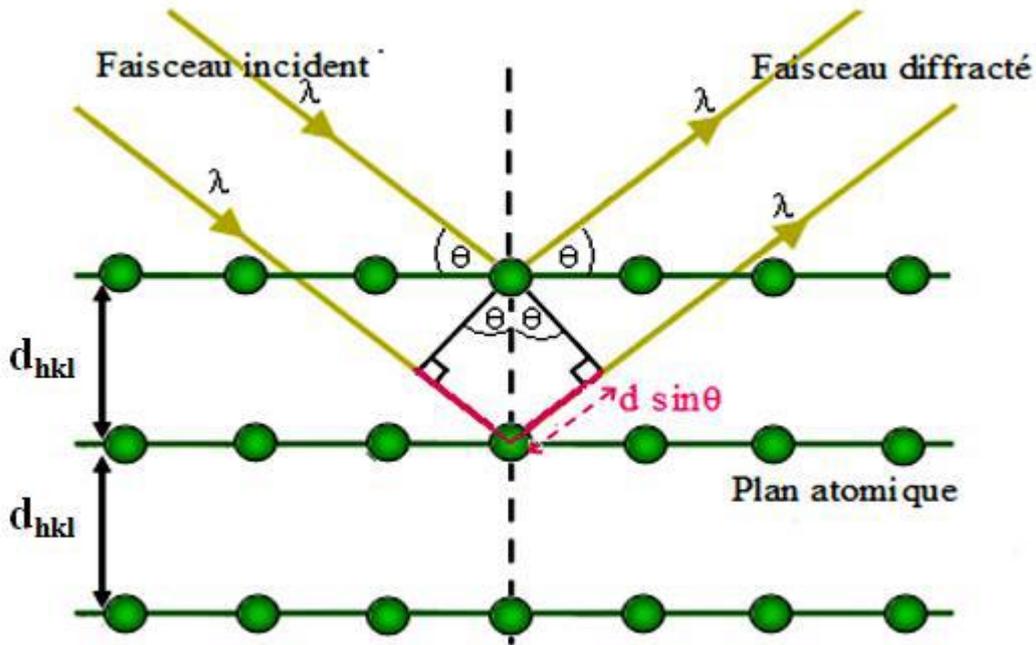
La microscopie électronique à balayage permet d'imager des nanoparticules de faible diamètre (de l'ordre de quelques dizaines de nm) et d'estimer leur concentration, son principe de fonctionnement est un faisceau d'électrons, produits par un canon à effet de champ, qui balaye la surface de l'échantillon à analyser. Des électrons secondaires et rétrodiffusés sont éjectés de la surface, résultant de l'ionisation des atomes. L'analyse des électrons secondaires permet d'obtenir une image topographique de la surface, leur intensité ne dépendant que de l'angle entre la surface et le faisceau (pour une tension d'accélération donnée des électrons incidents). L'analyse des électrons rétrodiffusés permet, quant à elle, d'obtenir des renseignements sur la composition chimique du matériau à analyser.



**Figure III.2 :** Différents types de particules émises par l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon

## 2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.



Figure

III.3 : Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance interréticulaire  $d_{hkl}$  [13]

Seules les familles de plans réticulaires (hkl) vérifiant la loi de Bragg (équation II.1) et les règles de sélection ( $F_{hkl} \neq 0$ ) permettent d'obtenir des pics de diffraction :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

où :

n est l'ordre de diffraction (le plus souvent égal à 1) ;

$\theta$  est l'angle de Bragg ;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ;

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire ;

h, k et l sont les indices de Miller.

### 2.3. Magnétomètre à SQUID

La magnétométrie à SQUID mesure des moments magnétiques en champ magnétique statique ou alternatif (ou nul) d'un échantillon de matière « quelconque » (poudre, monocristal, amorphe, gel, couche épaisse...). On peut facilement déduire de ces mesures

l'aimantation et la susceptibilité magnétique de la substance analysée. L'appareil permet, une caractérisation macroscopique des matériaux, pour la mesure il consiste à déplacer un échantillon à travers des bobines de détection supraconductrices (gradient-mètres), à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Lorsque l'échantillon est déplacé à travers les bobines, le moment magnétique de l'échantillon induit un courant électrique dans les bobines de détection. Comme les bobines, les fils de connexion et la boucle Squid forment un circuit supraconducteur fermé, ce courant n'est pas atténué, et tout changement de flux magnétique produit un changement proportionnel du courant persistant dans le circuit de détection. Par conséquent, en déplaçant l'échantillon de part et d'autre des bobines de détection, on réalise une intégration du flux magnétique. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal du gradient-mètre au SQUID. Le SQUID est le système de détection de champ magnétique le plus sensible qui existe et est un convertisseur courant-tension extrêmement précis. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

#### **2.4. Spectroscopie Mössbauer**

La spectrométrie Mössbauer permet de connaître les propriétés magnétiques de l'échantillon et conduit à la mesure d'interactions hyperfines. Elle permet d'observer, dans les solides, l'absorption résonante sans recul de photons  $\gamma$ . C'est une méthode de résonance nucléaire analogue à la résonance atomique. Elle ne peut être utilisée avec n'importe quel matériau. En effet elle est limitée à quelques isotopes de composés solides comme le fer, l'étain, le nickel, le zinc. Le principe de fonctionnement est l'observation du spectre se fait en utilisant une source contenant un isotope radioactif donc instable et un absorbant contenant un atome du même type que l'isotope radioactif mais à l'état stable. L'émission sera monochromatique si les noyaux émetteurs sont placés en des sites ayant la symétrie cubique (pas de gradient de champ électrique) et non soumis à un champ magnétique interne.

Enfin, le matériau d'accueil doit avoir un numéro atomique assez faible pour diminuer l'absorption des rayons  $\gamma$  par le support de la source lui-même et il faut éviter qu'une transition électronique, d'énergie proche du rayonnement  $\gamma$  émis, puisse être excitée : une partie du rayonnement  $\gamma$  serait ainsi perdue pour l'effet sans recul et, de plus, un rayonnement X viendrait enrichir le bruit de fond et diminuer relativement le pourcentage d'effet sans recul.

### **3. La susceptibilité alternative**

Si un champ alternatif  $H_{\omega}(t) = H_0 \cos(\omega t)$  de faible amplitude et de pulsation  $\omega$  est appliqué, le matériau va répondre avec une aimantation de même pulsation mais qui représente un déphasage  $\Phi$ ,  $M$  s'écrit donc comme suit :

$$M(t) = M_0 \cos(\omega t + \Phi) = \chi_{ac} H_{\omega}(t) \quad (\text{III.2})$$

$\chi_{ac}(\omega)$  est la susceptibilité alternative (linéaire), elle s'écrit comme la somme de deux composantes, une réelle  $\chi'_{ac}(\omega)$  et une imaginaire  $\chi''_{ac}(\omega)$ .

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (\text{III.3})$$

Les parties réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  s'écrivent respectivement [14]:

$$\chi'(\omega) = \frac{\omega}{\pi H_0} \int_0^T M(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{III.4})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega}{\pi H_0} \int_0^T M(t) \sin(\omega t) dt \quad (\text{III.5})$$

Tétant la période du champ alternatif. Ces deux équations sont utilisées pour simuler  $\chi'$  et  $\chi''$  par la méthode Monte Carlo.

## 4. Simulation numérique

### 4.1. Généralités

La simulation numérique ou expériences numériques consistent à simuler des expériences réelles à l'aide d'un ordinateur.

#### Principe de base

- Elaboration du modèle physique
- Choix de la méthode de simulation (Monte Carlo ; dynamique moléculaire...)
- Ecriture d'un programme informatique
- Optimisation du code
- Validation du code

La simulation numérique permet alors de compléter et donc d'interpréter de façon plus fiable les résultats expérimentaux. En effet, dans la simulation, il est facile comme dans un modèle théorique, de faire varier chaque paramètre du modèle indépendamment les uns des autres et

donc de comprendre leurs effets. Elle peut même remplacer les expériences qui sont plus coûteuses et parfois plus dangereuses. De plus, la simulation peut fournir des informations complémentaires exemples : très locales, au niveau atomique, difficilement accessibles par les techniques expérimentales. Le développement des simulations numériques est fortement lié à l'accroissement de la puissance des ordinateurs (supercalculateurs), mais il est intéressant de noter que le gain de temps obtenu grâce à de nouveaux algorithmes plus performants est largement supérieur à celui dû à l'amélioration des calculateurs.

## **4.2. Simulation Monte Carlo**

### **4.2.1. Historique**

La méthode Monte Carlo a vu son essor à partir de la deuxième guerre mondiale dans le cadre de projet Manhattan à Los Alamos (USA).

L'appellation Monte Carlo revient au jeu du hasard qui avait à cette époque pour lieu la ville de Monte Carlo capitale de Monaco [15].

### **4.2.2. Généralités**

La méthode de simulation Monte Carlo est une méthode de simulation dite stochastique (méthode qui s'oppose à la méthode déterministe). Les méthodes stochastiques sont basées sur les concepts développées en théorie des probabilités et en mécanique statistique. Le passage d'une configuration à une autre du système étudié résulte de transitions à caractère probabiliste contrairement à la méthode déterministe selon laquelle la succession des événements et des phénomènes est régie par le principe de causalité (chaque effet a une cause). De ce fait, l'évolution des systèmes étudiés par ce genre de méthode est gérée par une séquence de nombres aléatoires [16].

La méthode Monte Carlo permet de déterminer les paramètres d'une population hypothétique en utilisant des séquences aléatoires de nombre pour générer un échantillon de cette population à partir duquel des estimations statistiques de ces paramètres pourront être obtenus. Pour un système de  $N$  atomes magnétiques auxquels on associe  $N$  spins  $S_i$ , la population est l'espace des phases  $\Omega = \{X = (S_1, S_2, \dots, S_i, \dots, S_N)\}$ . La chaîne de Markov est la suite de configuration  $(X_i)$  générées au cours de la simulation. Les probabilités de transition  $W(X, X')$  de passer d'une configuration  $X$  à une autre  $X'$  doivent posséder certaines propriétés :

- i.  $F \subset \Omega$  et  $\bar{F}$  son complémentaire dans  $\Omega$  :  $\exists X \in F ; \exists X' \in \bar{F} W(X, X') \neq 0$  (connectivité) ;
- ii.  $\forall X, X' \in \Omega W(X, X') \geq 0$  (positivité) ;
- iii.  $\forall X \in \Omega \sum_{X'} W(X, X') = 1$  (conservation) ;
- iv.  $\forall X \in \Omega \sum_{X'} W(X', X) P(X') = P(X)$  (cette condition est nécessaire et suffisante

pour qu'il y ait convergence vers la distribution d'équilibre  $P(X)$ )

La première (i) condition signifie que le système, quelque soit son état ; à toujours une probabilité non nulle de transiter vers un état éloigné dans l'espace des phases. Le système ne peut donc pas être bloqué dans une partie de l'espace des phases. Les conditions de (ii) et (iii) sont logiques en mathématique probabiliste. La dernière condition est nécessaire et suffisante pour avoir une distribution stationnaire.

On utilise communément une condition (suffisante mais non nécessaire) plus restrictive que la condition (iv), appelée {condition de réversibilité microscopique}, qui s'écrit :

$$W(X, X') P(X) = W(X', X) P(X')$$

Cette condition traduit le fait que la probabilité de passer de la configuration  $X$  à  $X'$  par unité de temps est égale à celle pour passer de  $X'$  à  $X$ .

$$\underline{W(X, X')} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}}$$

### 4.2.3. Méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique

Un ensemble canonique est un système dont le nombre de particules est constant et qui échange uniquement de l'énergie avec un thermostat (système à température constante). Une méthode Monte Carlo dans l'ensemble canonique a pour but donc de produire le comportement d'un système à l'équilibre thermodynamique à température constante.

La densité de probabilité à l'équilibre dans l'ensemble canonique est :  $P_T = \frac{\exp\left[\frac{-E(X)}{k_B T}\right]}{Z(T)}$

où  $Z(T) = \int_{\Omega} \exp\left[\frac{-E(X)}{k_B T}\right] dX$  est la fonction répartition du système,  $\Omega$  est l'espace des phases.

La condition de réversibilité microscopique s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{W(X, X')}{W(X', X)} = \exp\left[-\frac{E(X') - E(X)}{k_B T}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

#### 4.2.4. Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est un algorithme MC dans l'ensemble canonique au cours duquel un seul spin est tourné à la fois :

$X = (S_1, S_2, \dots, S_i, \dots, S_N) \rightarrow X' = (S_1, S_2, \dots, S'_i, \dots, S_N)$ , le choix de Metropolis consiste à prendre :

$$W(X, X') = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right\}$$

La condition d'acceptation de la condition  $\vec{S}_i \rightarrow \vec{S}'_i$  consiste à tirer un nombre aléatoire  $x \in [0, 1]$  tel que :

- Si  $W(\Delta E) \geq x$  on accepte la transition.
- Si  $W(\Delta E) < x$  on la refuse.

Lorsque le processus du retournement a été répété pour les  $N$  spins du système, on dit qu'on a réalisé un (pas Monte Carlo). Le principe schématique de l'algorithme est représentée par la figure III.4.

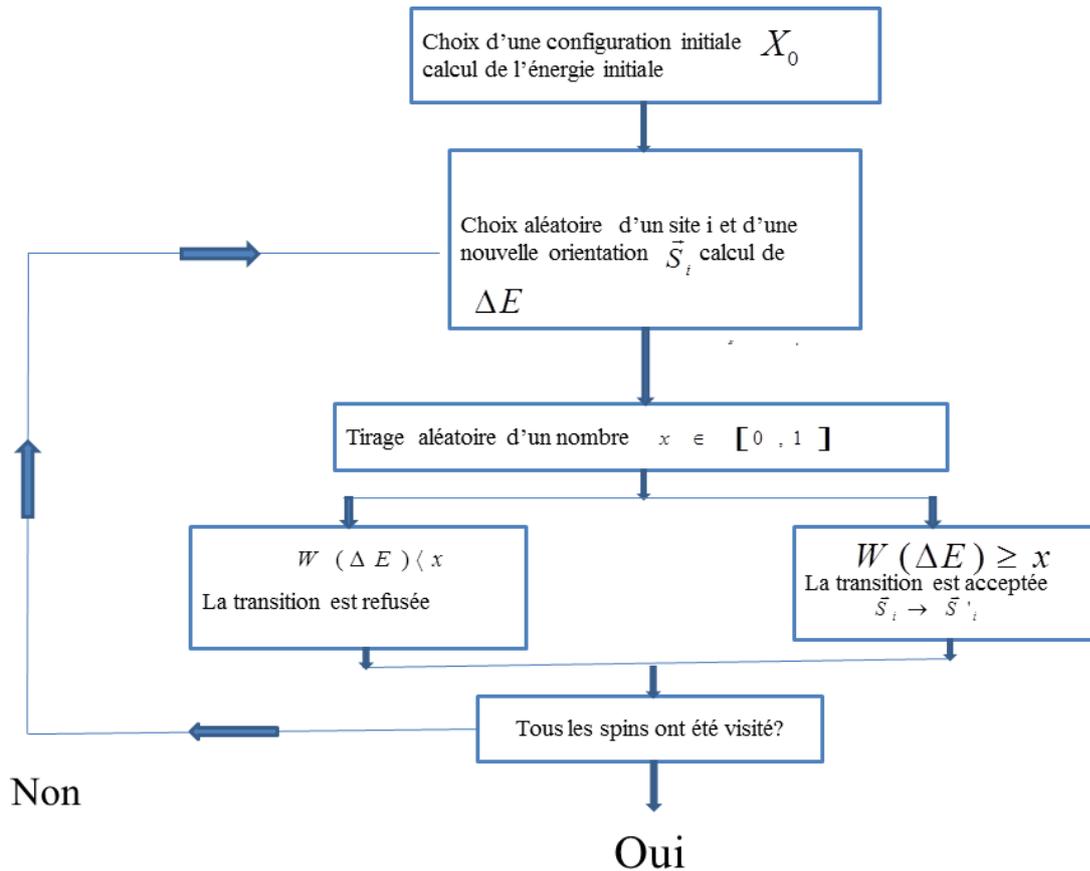


Figure III.4 : Description schématique de l'algorithme de Metropolis.

## 5. Description du modèle expérimental et paramètres pris dans nos simulations

Les auteurs [12] ont utilisé dans leurs expériences trois types de nanoparticules de la magnétite appelées NP5, NP9 et NP12 avec différents diamètres (voir tableau III.1), qu'ils ont élaborées à l'aide de la technique d'élaboration (Langmuir-Blodgett), ils ont utilisé des nanoparticules sous forme de poudre, de monocouche et de multicouche. Le système considéré dans les expériences de Pauly [12] et que nous avons étudié par simulation est une assemblée monodisperse de nanoparticules de la magnétite (c'est-à-dire que les nanoparticules ont toutes la même taille). Chaque nanoparticule est supposée sphérique de diamètre  $D$  égal à quelques nm (tableau III.1). A ces dimensions, les nanoparticules sont monodomaines à basse température, c'est-à-dire que grâce à l'énergie d'échange, tous les moments magnétiques atomiques  $m_{at}$  au sein de la nanoparticule sont alignés. De plus, le retournement d'aimantation s'effectue par rotation uniforme. Ainsi l'énergie d'échange reste constante lors du

retournement d'aimantation et l'aimantation de la nanoparticule lors du retournement peut être modélisée par un « macrospin ».

Le macrospin (moment magnétique) de chaque nanoparticule est donné par  $\vec{m}_1 = M_s V \vec{e}_1$  où  $V$  est le volume de la nanoparticule ( $\vec{e}_1$  étant un vecteur unitaire). Nous utilisons ici l'aimantation à saturation  $M_s$  car nos simulations sont réalisées à des températures très inférieures à la température de Curie de la magnétite ( $T_C = 850$  K). L'anisotropie de la nanoparticule de la magnétite est uniaxiale, et connaissant la valeur du champ d'anisotropie  $H_a$  (tableau III.1) nous avons déduit la constante d'anisotropie effective en utilisant la relation  $M_s H_a/2$

Les valeurs numériques utilisées dans nos simulations tableau (III.1)

\*\*\*\*\*Fréquence utilisée= 1Hz\*\*\*\*\*

Nom de l'échantillon	NP5	NP9	NP12
----------------------	-----	-----	------

paramètres			
Diamètre de la NP (nm) (paramètre donné)	5,4	8,9	155
Volume de la nanoparticule ( $m^3$ ) $V = 4/3 \pi r^3$ (calculé)	$8,24 \cdot 10^{-26}$	$3,69 \cdot 10^{-25}$	$1,94 \cdot 10^{-24}$
Moment magnétique de la NP $\mu$ (A.m <sup>2</sup> ) (donné)	$2100 \mu_B = 1,94 \cdot 10^{-20}$	$20100 \mu_B = 9,45 \cdot 10^{-20}$	$73000 \mu_B = 6,76 \cdot 10^{-20}$
Distance entre NPs : $a = d + s$ avec $s = 2,7 \text{ nm}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$11,6 \cdot 10^{-9}$	$18,2 \cdot 10^{-9}$
Aimantation à saturation de la NP $M_s$ (A/m) = $\mu/V$ (calculé)	$2,354 \cdot 10^5$	$2,560 \cdot 10^5$	$3,484 \cdot 10^4$
Constante d'anisotropie effective $k_{eff}$ (J/m <sup>3</sup> ) (donné)	41000	46000	8000
Nbr de molécules par NP = moment magnétique d'1 NP / moment magnétique d'une molécule	525	2550	18250
nPUV = nbr de molécules par NP / volume d'1 NP	$6,37 \cdot 10^{27}$	$6,91 \cdot 10^{27}$	$9,40 \cdot 10^{27}$
Ha = 2K/Ms	0,348	0,359	0,459

**Tableau III.1 :** Valeurs utilisées dans l'expérience

Les résultats expérimentaux obtenus concernant les températures  $T''_{max}$  de sont présentés dans le tableau suivant.

## 6. Résultats expérimentaux

Résultats expérimentaux	NP5	NP9	NP12

$T_{\max}'' = T_B$	SID - 13 K AID - Poudre 24 K -Monocouche 29 K	SID - 50 K AID - 115K - 127K	SID - 56K AID - 299 K -386 K
--------------------	-----------------------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

**Tableau III.2 :** Résultats de l'expérience

**SID :** sans interactions dipolaires.

**AID :** avec interactions dipolaires.

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différentes techniques de caractérisation en particulier la susceptibilité alternative. Ensuite, nous avons expliqué les bases de la méthode Monte Carlo en décrivant l'algorithme de Metropolis et enfin nous avons décrit le modèle expérimental que nous avons adopté dans nos simulations.

# Chapitre IV

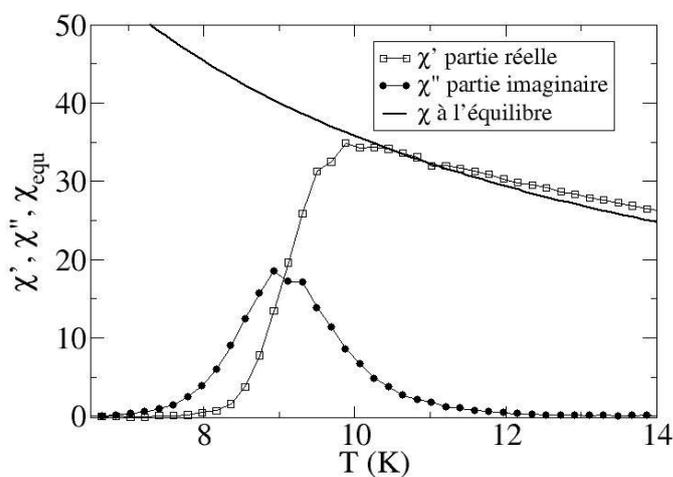
## 1. Introduction

L'effet des ID sur les courbes de susceptibilité alternative dépend de plusieurs paramètres (la taille des nanoparticules, sa composition, son aimantation, sa distribution sur le réseau, la distribution des axes d'anisotropie ...).

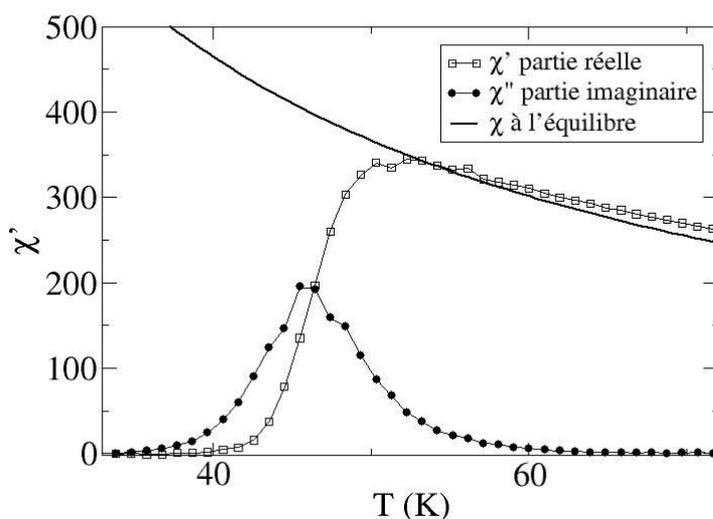
Dans ce chapitre, nous allons reproduire, par simulation Monte Carlo par le biais de la programmation FORTRON, le travail expérimental fait par Pauly et al. [12], et ensuite comparer nos résultats.

## 2. Etude sans interactions dipolaires (SID)

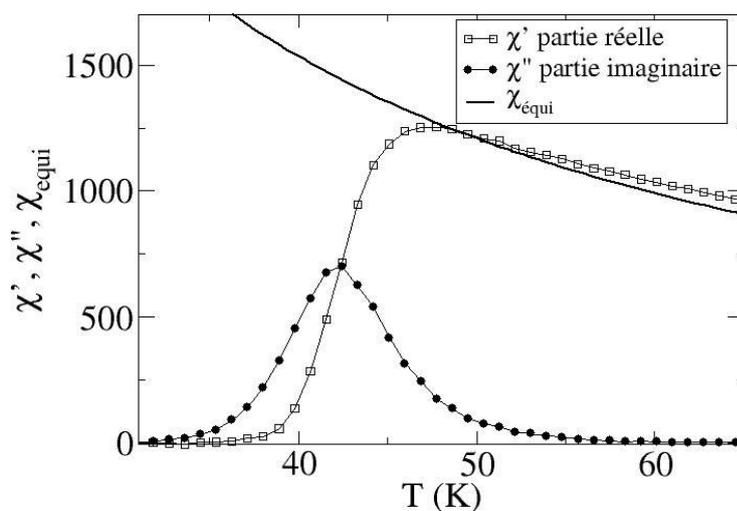
Sur les figures IV.1, IV.2 et IV.3, nous avons représenté les courbes de la susceptibilité alternative (partie réelle et imaginaire) en fonction de la température  $T$  des 3 échantillons NP5, NP9 et NP12 respectivement. Nous avons aussi tracé sur chaque figure la susceptibilité à l'équilibre (courbe en trait plein) qui est représentée par la loi de Curie proportionnelle à  $1/T$ .



**Figure IV.1** : Parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative de l'échantillon NP5.



**Figure IV.2 :** Parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative de l'échantillon NP9.



**Figure IV.3 :** Parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative de l'échantillon NP12.

Dans ces courbes, nous remarquons que :

- A basses températures, la susceptibilité est nulle car l'aimantation est bloquée à cause du temps de relaxation trop élevé  $\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  par rapport au temps de mesure. De ce fait, l'aimantation ne répond pas au champ et par conséquent la susceptibilité est nulle.
- A hautes températures, la susceptibilité décroît avec la température et joint la courbe à l'équilibre (loi de Curie-Weiss). En effet, dans cette gamme de températures le temps de relaxation est très faible par rapport au temps de mesure et donc l'aimantation a le temps de se

retourner plusieurs fois et donc le régime du superparamagnétisme s'installe et c'est pour cette raison que la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss.

- Faisons remarquer que la partie imaginaire qui représente le déphasage est aussi nulle. Cela est logique car :

Au régime bloqué : il n'y a pas de réponse donc il n'y a pas de déphasage.

Au régime superparamagnétique : l'aimantation suit instantanément le champ magnétique.

Par ailleurs :

La température de blocage étant par définition égale à la température du maximum de la partie imaginaire [17].

Rappelons que l'expression de la température de blocage est donnée par :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}$$

Avec :  $\tau_m = 1/2\pi f = 0,159$  s

$\tau_0 = 4,165 \times 10^{-13}$  s

A partir de cette formule, nous avons calculé  $T_B$  pour les trois échantillons, nous avons reporté les valeurs dans le tableau IV.1.

Nous pouvons tirer de ces courbes les températures de blocage des trois échantillons NP5, NP9 et NP12 en l'absence des ID. Elles sont reportées sur le tableau IV.1.

Echantillon	NP5	NP9	NP12
$T_B(K)$ calculée	9,18	46,13	42,18
$T_B(K)$ simulée	9	46	42
$T_B(K)$ expérimentale	13	50	56

**Tableau IV.1 :** Valeurs expérimentales et simulées de la température de blocage des trois échantillons (sans ID).

Nous remarquons un léger décalage entre les températures déduites par simulation et celles déduites expérimentalement. Nous avons attribué cette différence au fait que dans la simulation nous avons pris des paramètres de façon idéale, c.a.d :

- La distribution de volume monodisperse comme indiquée dans l'expérience de Pauly. Cependant, ceci est une idéalisation de la distribution car cette dernière a en réalité une distribution log-normale avec un écart type faible.

- La forme sphérique des nanoparticules que nous avons prise ne l'est pas de façon parfaite.

- De plus cette température de blocage dépend fortement du temps  $\tau_0$  qui dépend du modèle développé.

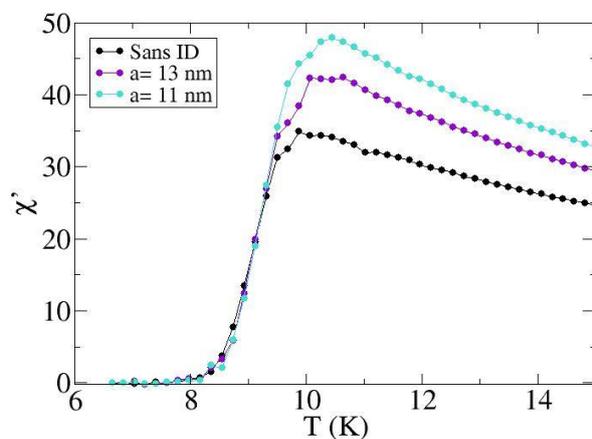
- Dans nos simulations, nous avons négligé l'anisotropie de surface qui est prépondérante dans le traitement des nanoparticules.

### 3. Etude avec interactions dipolaires (AID)

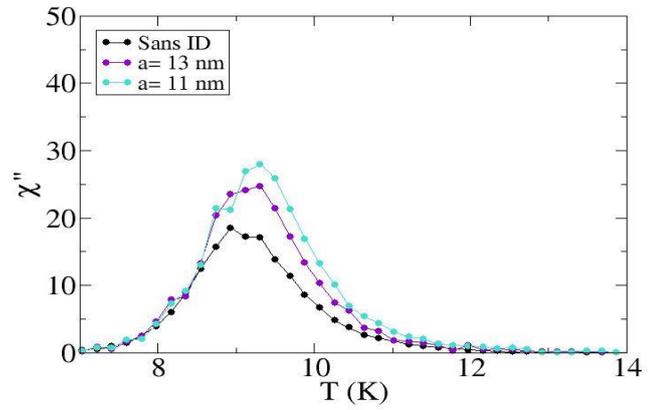
Sur les figures IV.4 (a) et (b), nous avons représenté pour l'échantillon NP5 les parties réelles et imaginaires des courbes de susceptibilité alternative sous ID (courbe en noir) sur lesquelles, nous avons superposé les courbes dans le cas des ID.

- Courbe en violet  $a=13$  nm.
- Courbe en turquoise  $a=11$  nm.

Notons que pour des raisons techniques nous n'avons pas pu reproduire les courbes pour 'a' spécifiques du tableau III.1.



(a)



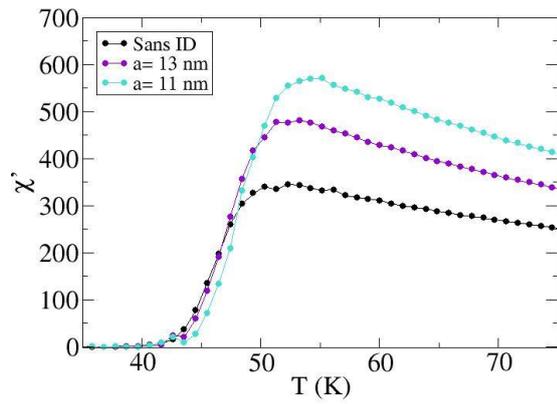
(b)

**Figure IV.4 :** Effet des ID sur la susceptibilité alternative dans l'échantillon NP5

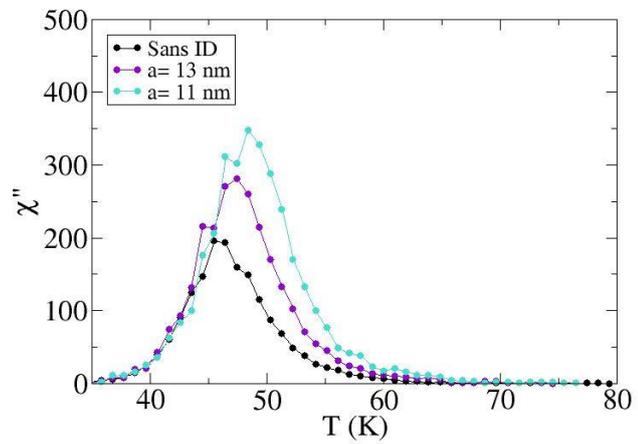
(a) parties réelle

(b) partie imaginaire.

Nous avons procédé de la même façon que pour l'échantillon NP9 pour l'échantillon NP5, et nous avons tracé les courbes IV.5 (a) et (b).



(a)



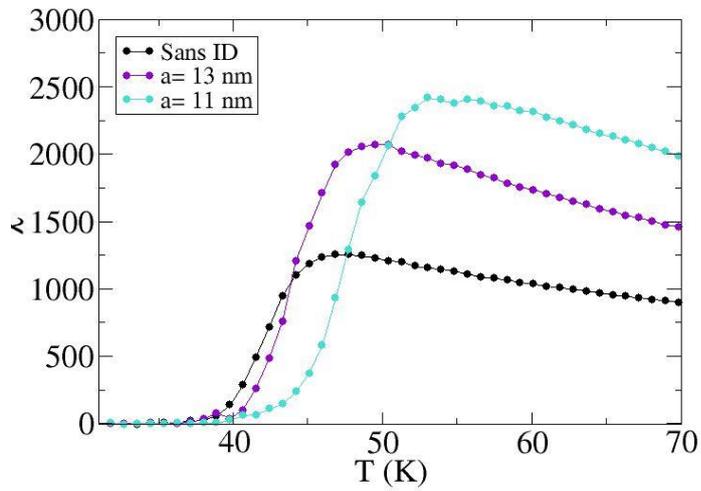
(b)

**Figure IV.5** : Effet des ID sur la susceptibilité alternative dans l'échantillon NP9

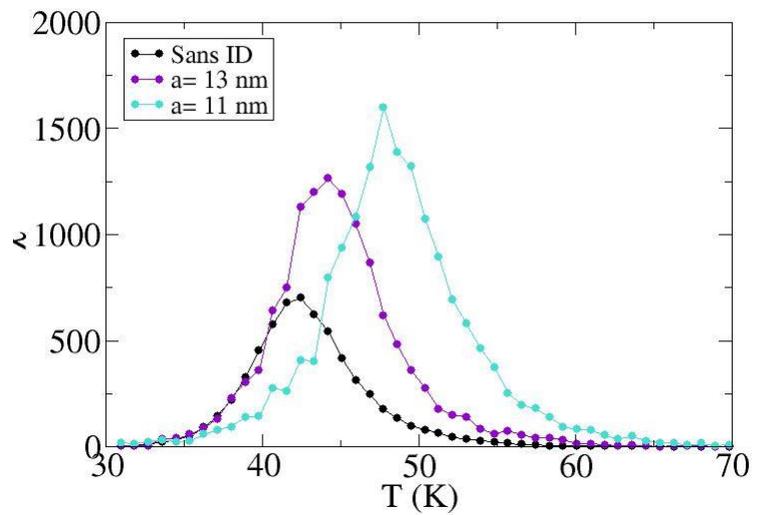
(a) parties réelle

(b) partie imaginaire.

Nous avons procédé pour l'échantillon NP12 de la même façon que pour l'échantillon NP5, et nous avons tracé les courbes IV.6 (a) et (b).



(a)



(b)

**Figure IV.6 :** Effet des ID sur la susceptibilité alternative dans l'échantillon NP12

(a) parties réelle

(b) partie imaginaire.

Echantillon	NP5		NP9	NP12
$T_B(K)$ simulée	a=13 nm	9,1 K	47,1	44,0 K
	a=11 nm	9,3K	48,2	47,9 K

$T_B(K)$ expérimentale	Poudre 24 K Monocouche 29 K	-115K -127K	- 299 K -386 K
---------------------------	--------------------------------	----------------	-------------------

**Tableau IV.2 :** Valeurs expérimentales et simulées de la température de blocage des trois échantillons (avec ID).

Dans le travail expérimental, nous constatons que les interactions dipolaires augmentent la température de blocage pour les trois échantillons (tableau IV.2). En effet, l'intensité des ID dans la poudre est inférieure à celle dans les monocouches. Et dans notre travail de simulation, nous avons trouvé la même tendance. Nous avons attribué cela à l'augmentation de la barrière d'énergie. Par ailleurs, la partie réelle de la susceptibilité alternative augmente par effet des ID cela veut dire que l'aimantation augmente aussi. Nous avons attribué cela au caractère magnétisant des ID.

#### 4. Conclusion

Les résultats de l'expérience ont montré que les interactions dipolaires augmentent le maximum de température  $T_{\max}''$  de la partie imaginaire de la courbe de susceptibilité alternative. En effet, en passant des poudres aux monocouches l'intensité des interactions dipolaires augmente et les températures  $T_{\max}''$  aussi. En comparaison avec notre travail de simulation, nous avons trouvé la même tendance. Nous avons attribué cela à l'augmentation de la barrière d'énergie. Par ailleurs, nous avons trouvé que la valeur de la susceptibilité alternative augmente par effet des ID. Cela est dû au caractère magnétisant des ID.

# Conclusion générale

## **Conclusion générale**

L'étude de la dynamique de retournement de l'aimantation d'une assemblée des nanoparticules de magnétite interagissant via les interactions dipolaires a fait l'objet de notre travail. Afin de compléter les travaux expérimentaux réalisés à ce sujet, il nous a paru fondamental d'aborder ce problème sous l'aspect numérique « simulation Monte Carlo » par le calcul de la susceptibilité alternative. Ainsi, dans un premier temps, nous avons étudié la dynamique de retournement en l'absence d'ID. Dans cette étude, nous avons montré que à très basses températures, l'assemblée est bloquée et qu'à très hautes températures, elle subit le phénomène du superparamagnétique. Par ailleurs nous avons trouvé un décalage entre les températures de blocage simulées et expérimentales.

Nous avons fait aussi l'étude avec ID, nous avons trouvé un accord qualitatif avec l'étude expérimentale. En effet, les ID augmentent la température de blocage et la valeur de la susceptibilité alternative.

- [1] LinKs, 2007ITRS <http://www.itrs.net> Home2007.
- [2] M. Bohr, "Intel's Silicon R&D Pipeline", Intel Developer Forum, 2006.
- [3] D.S. Jeong, H. Schroeder, R. Waser, "Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt stack", *Electrochemical and Solid-State Lett.*, vol. 10, no. 8, p. G51-G53, 2007.
- [4] M.N. Structure and Device Characteristics of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Based Nonvolatile Random-Access Memories (Journal).
- [5] H. Shima, F. Takano, H. Akinaga, Y. Tamai, I. H. Inoue, H. Takagi, "Resistance switching in the metal deficient-type oxides: NiO and CoO", *Appl. Phys. Lett.*
- [6] I.L. Prejbeanu, M. Kerekes, R.C. Sousa, H. Sibuet, O. Redon, B. Dieny, J.P. Nozieres, "Thermally assisted MRAM", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 19, p. 165218, 2007.
- [7] M.GUTH, G.Schemrber, A.Diruia, Mat, ci.ENG.C19,129 (2002) abilité de memoires non volatiles a commutation de resistance MRAM.
- [8] Giorgio .BERTOTTI, Hysteresis in magnetism - for physicists, material scientists and engineers Academic Press, 1998.
- [9] J.Bornarel ,Magnétisme matériaux et application, 2001.
- [10] Lee, blancey. Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications. volume 15. 2007.
- [11] P.Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F.Gazeau, L. Manna, T. Pellegrino, *ACS Nano* 2012, 6, 3080.
- [12] M. pauly, Simulation de nanoparticules magnétique d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport (thèse de doctorat) .

[13] N.boukherroub , Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse. Thèse de doctorat en physique des matériaux 2014-2015.

[14] S.Zriouel, Contributions à l'étude Monte Carlo des propriétés magnétiques des nanomatériaux type graphynes et graphone.Thèse de doctorat en physique, Université Mohammed V-rabat.12/03/2016

[15] N.Metropolis,Los Alamos science specialIssue.25.1987.

[16] D.W.Heermann,Computer simulation Methods in theoretical physics.2<sup>nd</sup> Editions,berlin,1990.

[17] S.H,Masunga,R.F.P.Fichner ,J.Rivas.122,176,1993.