

UNIVERSITE DE STRASBOURG

Ecole doctorale de Physique et Chimie-Physique
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

Thèse de doctorat présentée par
Erwan Terrier

Pour l'obtention du titre de :
Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Physique de la matière condensée

Désaimantation induite par impulsions laser femtosecondes dans des nanostructures d'oxydes de fer

Soutenue le 8 juillet 2016 devant le jury composé de :

Madame Natalia DEL FATTI	Rapporteur externe, Université Lyon 1
Monsieur Jan LÜNING	Rapporteur externe, Université Pierre et Marie Curie
Monsieur Giovanni MANFREDI	Rapporteur interne, Université de Strasbourg
Madame Valérie HALTÉ	Directrice de thèse, Université de Strasbourg

Résumés

Ce travail de thèse traite de la dynamique ultrarapide de spins et de charges dans des oxydes de fer. Dans un premier temps, on montre à l'aide d'un montage pompe-sonde résolu en temps et exploitant l'effet Faraday magnéto-optique, que le temps de désaimantation dans une assemblée de nanoparticules de maghémite est plus rapide que le temps de désaimantation dans une assemblée de nanoparticules de magnétite. Une superposition des temps de thermalisation des électrons et de désaimantation est observée dans la maghémite. Cette accélération du temps de désaimantation est interprétée comme étant la conséquence d'un renforcement des interactions antiferromagnétiques dans la maghémite.

La seconde partie prouve qu'il est possible de caractériser la transition de Verwey dans un film de magnétite grâce à des signaux de dynamique de charges et de spins. La dynamique ultrarapide d'aimantation se caractérise par un mouvement de précession dépendant de la température. D'importantes modifications des oscillations sont visibles de part et d'autre de la température de Verwey, reflétant un changement d'anisotropie caractéristique de cette transition.

This work deals with spins and charges ultrafast dynamics in iron oxide. Thanks to a time-resolved magneto-optical Faraday effect measurements, we show the demagnetization time in an assembly of maghemite nanoparticles is faster than the demagnetization time in an assembly of magnetite nanoparticles. A superposition of thermalization times of electron and demagnetization times is observed in maghemite. This acceleration of the demagnetization time is interpreted as the effect of an enhancement of antiferromagnetic interactions in maghemite.

The second part demonstrates the possibility to characterize the Verwey transition in a thin film of magnetite thanks to charges and spins dynamics signals. The ultrafast magnetization dynamic shows a temperature-dependent precession motion. Huge modifications of oscillations are visible on both side of Verwey temperature, reflecting an anisotropy change typical of this transition.

Remerciements

Mes premiers remerciements sont évidemment destinés à Valérie qui a encadrée ce travail de thèse. Votre grande expertise, votre pédagogie et votre gentillesse durant ces quatre années m'ont permis de mener ces travaux dans une relation de confiance idéale. Un grand merci ! Je souhaite également remercier toute l'équipe Femtomag dans laquelle j'ai eu la chance de travailler. Merci Jean-Yves de m'y avoir accueilli. Merci Marie pour ton aide, pour les répêts, pour ta bonne humeur, ça a été un vrai plaisir ! Merci Mircea pour tes précieux conseils. Merci Michelle pour ton efficacité lors de la réparation du cryostat et pour ta gentillesse. Merci Christine pour toutes les discussions du midi ! Merci Marwan, pour ta patience lors des mesures statiques, tes conseils et ton amitié. Merci Yohann d'avoir été aussi disponible, merci pour le soutien. Et maintenant les tirs à 3 points n'ont plus de secret pour moi ! Merci Nabila, je dirai rien au sujet du deuxième café du matin... Merci à Jiwan, Sacha et Vishal, je vous souhaite vraiment le meilleur pour la suite. Une pensée spéciale pour Monica sans qui les manips en salle UNION auraient beaucoup plus monotones. Un immense merci et j'espère vraiment pouvoir venir te voir au Brésil, ça me permettra de travailler un peu mon espagnol.

Evidemment ces quatre années n'auraient pas été les mêmes sans les amis.

A Marc, Simon et Seb. On est moche mais on s'amuse, merci à vous (enfin surtout à Mikaela) !!

A Amélie, Nico, Fany, Lili, Antoine, Julien, toute la fine équipe !

A Pierre pour les t-shirts trop grands BOOOMM !!

A Klug pour les poules apeurées.

A Tom et Nicolas pour tous les bons moments.

A toute l'équipe All Star Cronenbourg, les coupes et la bonne ambiance !

A Laure pour les petits ponts et Jacqueline Taieb.

A Lucile et Geoffrey pour Taaaata Yoyo et son chapeau.

A Nelson et sa dernière chance.

A Estelle pour les glaces hongroises.

A Traon Riou et sa rugueuse quiétude.

A Lionel pour ton amitié longue durée.

A Maxime et Clovis pour la pétanque nocqueturne.

A tous ceux perdus en chemin.

A Peran et Mathilde. A Joseph.

A Marie-Bleuenn.

A mes parents.

Je veux vivre dans un monde
Où on va pas chercher
Chercher la beauté
Chercher la vérité.

Arno Hintjens

Table des matières

Introduction	7
I Magnétisme fondamental	10
I.1 Ferromagnétisme	10
I.1.1 Modèle de Weiss [1] [2]	11
I.1.2 Modèle de Heisenberg [3]	12
I.1.3 Modèle de Stoner [4]	12
I.2 Energie d'anisotropie magnétique	12
I.2.1 Energie d'échange	12
I.2.2 Energie magnéto-cristalline	14
I.2.3 Energie de forme	14
I.2.4 Energie Zeeman	14
I.3 Aspects dynamiques	15
I.3.1 Equation de Landau-Lifshitz-Gilbert	15
I.3.2 Modèle de Néel-Brown	16
I.3.3 Superparamagnétisme	20
II Magnétisme résolu en temps	21
II.1 Effets Magnéto-optiques	21
II.1.1 Description macroscopique	22
II.1.2 Description microscopique	24
II.1.3 Effets magnéto-optiques dynamiques	25
II.2 Modèle à deux et trois bains	26
II.3 Interprétations	29
II.4 Précession	34
II.5 Le cas des nanoparticules magnétiques	35
III Montages expérimentaux de magnéto-optique résolue en temps	41
III.1 Description du système laser femtoseconde	41
III.1.1 Oscillateur	41
III.1.2 Chaîne CPA	44
III.1.3 Amplificateur Paramétrique Optique (OPA)	46
III.2 Sources laser	49
III.2.1 Système 5 kHz	49

III.2.2	Système 10 kHz	51
III.3	Dispositifs expérimentaux et caractérisation	53
III.3.1	Spectroscopie pompe-sonde résolu en temps	53
III.3.2	Résolution temporelle	60
IV	Etude du magnétisme dans les oxydes de fer	65
IV.1	Propriétés des échantillons	66
IV.1.1	Structure	66
IV.1.2	Propriétés électroniques et magnétiques	67
IV.1.3	Transition de Verwey	68
IV.1.4	Anisotropie de la magnétite	69
IV.2	Elaboration et caractérisations des échantillons	71
IV.2.1	Nanoparticules de Fe_3O_4	71
IV.2.2	Film de $Co_xFe_{3-x}O_4$	73
IV.3	Magnéto-optique statique	75
IV.3.1	Spectromètre magnéto-optique	75
IV.3.2	Résultats	77
V	Désaimantation ultrarapide : étude du temps de désaimantation	81
V.1	Contexte expérimental	81
V.2	Etude de la relaxation électron-phonon	83
V.3	Etude du temps de désaimantation	86
V.4	Méthodologie de l'ajustement et test de robustesse	91
V.4.1	Méthodologie	91
V.4.2	Minimisation du χ^2	91
VI	Etude de la précession	94
VI.1	Dispositif expérimental	95
VI.2	Dynamique électronique	97
VI.2.1	Temps longs	97
VI.2.2	Temps courts	98
VI.3	Dynamique de spins	100
VI.3.1	Observations	100
VI.3.2	Dépendance avec le champ magnétique	101
VI.3.3	Dépendance en polarisation	102
VI.3.4	Interprétation	103
VI.3.5	Minimisation du χ^2	108
	Conclusion générale	110
A	Modèle de Brown	113

Introduction

Augmenter les densités de stockage de données tout en réduisant les temps d'écriture et de lecture est un véritable défi scientifique et technologique. En 1998, la découverte de la magnéto-résistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg a bouleversé l'ensemble du secteur du stockage magnétique : grâce à une tête produisant un champ magnétique sur une surface magnétique, il est devenu possible de changer l'aimantation de la zone concernée à une fréquence de plus de 1 GHz. Cette technologie représente aujourd'hui un marché de plus de 50 milliards de dollars.

L'objectif actuellement est d'augmenter les capacité de stockage en un minimum de place. Une innovation semble se distinguer nettement : la technologie HAMR (Heat Assited Magnetic Recording). Le principe de cette technologie consiste à chauffer une petite zone magnétique avec un laser au-dessus de la température de Curie ce qui permet de diminuer la coercitivité du matériau et ainsi de pouvoir écrire de l'information sur une faible surface sans affecter les régions voisines. Ce procédé permettra d'atteindre une densité de 1.5 téraoctets par pouce carré. Evidemment de telles avancées technologiques ont nécessité des études avancées dans le domaine de l'interaction lumière/matière et l'avènement des lasers femtosecondes dans les années 90 a été déterminant à cet égard. Ainsi en 1996, J.-Y. Bigot et al. ont montré qu'il était possible de désaimanter un film de nickel de 22 nm d'épaisseur avec une impulsion de 60 fs [5]. De ce travail pionnier a émergé un nouveau domaine de la physique : le femtomagnétisme. Une littérature très dense s'est alors développée avec un double objectif : comprendre les différents mécanismes impliqués dans la dynamique ultrarapide de spins et réussir à manipuler l'aimantation à des échelles de temps subpicoseconde, ce qui répondrait au second critère déterminant des dispositifs de stockage de données : le temps d'accès aux données. C'est dans ce contexte que des techniques expérimentales très variées se sont mises en place : évidemment la spectroscopie ultrarapide résolue en temps exploitant les effets magnéto-optiques [6], mais aussi les techniques de femtoslicing [7] ou encore le développement de sources de génération de hautes harmoniques ('tabletop') [8]

La grande variété des phénomènes impliqués dans la dynamique de spins ainsi que les différentes échelles de temps concernées rendent les enjeux scientifiques très complexes. La figure 1 illustre les principaux processus : entre la dizaine et la centaine de femtosecondes ont lieu les mécanismes fondamentaux susceptibles d'être responsables de la désaimantation ultrarapide : l'interaction spin-orbite et l'interaction d'échange. La question des processus impliqués dans la désaimantation ultrarapide est discutée depuis près de 20 ans. De nombreux modèles ont été développés mais aucun réel consensus n'a été trouvé au sein de la communauté scientifique. Nous donnons, dans la

suite de ce manuscrit, un aperçu des principales théories établies à ce jour. Entre la picoseconde et la nanoseconde, le moment magnétique $M(t)$ peut se trouver désaligné avec le champ effectif H_{eff} après une perturbation laser, le retour à l'équilibre de $M(t)$ s'opère via un mouvement d'oscillation autour H_{eff} : c'est le phénomène de précession. Suite à une désaimantation dans un matériau magnétique induit par une impulsion laser, les bains d'électrons et de phonon se thermalisent puis la chaleur se dissipe vers le réseau et l'environnement. Cette dissipation de la chaleur se déroule à des échelles de temps similaires à celles de la précession. Enfin, entre la nanoseconde et la microseconde, les parois des domaines de Weiss peuvent se déplacer sous l'action d'un champ magnétique afin d'augmenter leur taille.

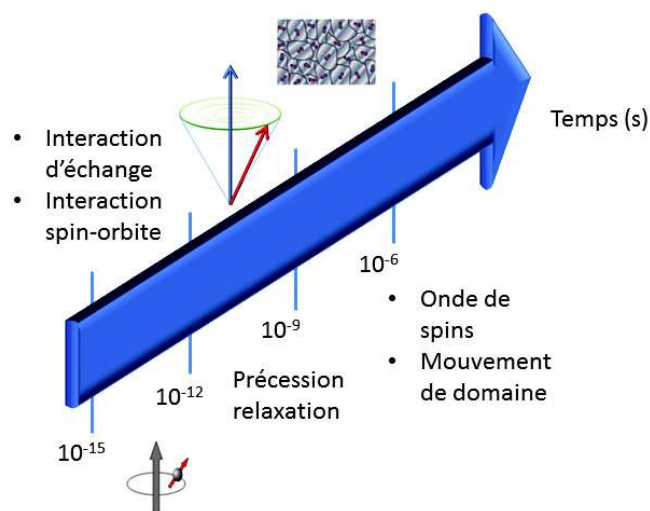


Fig. 1 – Schéma illustrant les différentes échelles de temps des phénomènes magnétiques.

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les dynamiques de spins et de charges au sein de la magnétite. Ce matériau a depuis toujours fasciné en raison de son magnétisme. Longtemps utilisé comme aimant permanent, il a été l'élément de base des bandes magnétiques durant le 20ème siècle. L'étude scientifique de Fe_3O_4 débute réellement en 1934 quand Evert Verwey découvre que ce matériau présente une transition isolant/métal. Dès lors, la magnétite va devenir un système modèle de la matière condensée. Louis Néel décrit le ferrimagnétisme en la prenant en exemple, de nombreuses publications paraissent en 1950-1960 au sujet de ses propriétés de couplage de superéchange et de double-échange. Les années 1990 marquent un renouveau pour l'utilisation de la magnétite avec le développement de la GMR et de la spintronique. Les applications actuelles ne manquent pas : Fe_3O_4 est utilisé comme agent de contraste durant les IRM [9], la libération contrôlée de médicaments [10] ou encore comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac. Le développement et le contrôle de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer a également été un important vecteur d'innovation. Ce type de nanoparticules présente en effet des propriétés magnétiques originales en raison notamment de leur fort rapport surface/volume, de leur composition ou encore de leurs interactions entre elles. On les utilise dans des domaines aussi variés que la biomédecine, le traitement de certain cancer par hyperthermie [11], l'élaboration de capteurs magnétiques [12] ou encore dans le stockage d'énergie [13].

Dans ce contexte, le principal but de ma thèse a été d'étudier les dynamiques ultrarapides d'aimantation et électronique dans la magnétite grâce à un dispositif pompe-sonde résolu en temps intégrant les effets magnéto-optiques. Le manuscrit s'organise ainsi :

1. La première partie est un chapitre introductif qui donne les principales notions de magnétisme nécessaire à la compréhension du manuscrit. Le dernier paragraphe est consacré à la réponse dynamique du moment magnétique dans une nanoparticule ferromagnétique.
2. Le deuxième chapitre présente les différents aspects du magnétisme résolu en temps. Nous nous intéressons dans un premier temps aux effets magnéto-optiques, puis au modèle à deux et trois bains. Nous donnons alors un aperçu des différents modèles permettant de décrire la dynamique ultrarapide de spins. Enfin, une étude bibliographique présente les principaux résultats concernant la dynamique d'aimantation dans les nanoparticules magnétiques.
3. Dans le troisième chapitre, nous détaillons les différents dispositifs expérimentaux que nous avons utilisé pendant ce travail de thèse. L'accent est particulièrement donné sur la caractérisation des impulsions laser ultra-brèves.
4. Cette partie se focalise sur le magnétisme dans les oxydes de fer : le paragraphe initial est consacré à une étude générale des propriétés électroniques et magnétiques de la magnétite et de la maghémite. Nous exposons ensuite nos résultats expérimentaux concernant la synthèse des nanoparticules et l'élaboration des films pour lesquels nous avons menés des mesures magnéto-optiques statiques des échantillons étudiés.
5. Ce chapitre s'articule autour de nos résultats dynamiques sur les nanoparticules d'oxydes de fer. En particulier, nous avons comparé les dynamiques d'une assemblée de nanoparticules de magnétite et nanoparticules de maghémite, issue du même bain, obtenues par recuit thermique. Après une présentation et une analyse de nos données expérimentales en temps longs et en temps courts, une discussion est menée afin de comprendre les différences de temps de désaimantation que nous observons entre les différents échantillons. nous associons nos résultats à une modification des interactions d'échange induite lors de l'oxydation des nanoparticules de magnétite en maghémite.
6. Le dernier chapitre présente les mesures expérimentales menées sur des films de magnétites en fonction de la température. Nous montrons alors qu'il est possible de mettre en évidence la transition isolant/métal définie comme étant la transition de Verwey via une analyse de la dynamique de spins.

Chapitre I

Magnétisme fondamental

Dans ce premier chapitre, nous allons nous intéresser aux différents types de structures magnétiques et plus particulièrement au ferromagnétisme. Nous exposerons les grandes étapes historiques qui ont permis d'expliquer cet état particulier de la matière. La seconde section nous permettra d'introduire le concept d'anisotropie magnétique. Nous préciserons alors les différents facteurs constituant ce type d'énergie. Enfin la dernière section a pour objectif de décrire la dynamique du moment magnétique dans une nanoparticule. Nous détaillerons alors le modèle de Landau-Lifshitz-Gilbert et celui de Néel-Brown.

I.1 Ferromagnétisme

Lorsque l'on parle d'ordre magnétique, on fait référence à l'alignement plus ou moins strict des moments magnétiques entre eux. Il existe, de manière très général, deux grands types de matériaux magnétiques : les systèmes non coopératifs et les systèmes coopératifs. Le premier groupe rassemble les matériaux ne possédant pas d'aimantation macroscopique spontanée. On distingue deux variétés de ce système : les matériaux diamagnétiques et les matériaux paramagnétiques.

Soumis à un champ magnétique extérieur, un matériau diamagnétique s'aimante dans le sens inverse de ce champ. L'absence de moment magnétique permanent provoque la disparition de l'aimantation dès que le champ extérieur est nul. Ce magnétisme induit est la conséquence d'une modification du moment orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué.

Les matériaux paramagnétiques possèdent des moments magnétiques permanents. En l'absence de champ magnétique extérieur ces derniers ne sont soumis qu'à l'agitation thermique, ils s'orientent donc de façon aléatoires : l'aimantation résultante est nulle. Soumis à un champ externe, les moments magnétiques s'orientent suivant la direction et le sens de ce champ.

Les systèmes coopératifs ont la propriété étonnante de posséder une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique externe : il s'agit des matériaux ferromagnétiques. Lorsque l'on applique un champ externe, l'orientation de l'aimantation et son amplitude sont susceptibles de varier. Les solides ferromagnétiques possèdent des moments magnétiques de même

amplitude et de même direction moyenne. Il existe également un état nommé antiferromagnétique où les moments possèdent une amplitude similaire mais une direction moyenne opposée. Cet ordre apparaît le plus souvent sous la forme d'une structure en deux sous-réseaux qui s'imbriquent. Enfin, une dernière configuration est possible : le ferrimagnétisme. Dans ce type d'état, le couplage d'échange entre deux spins voisins, d'amplitudes différentes, peut induire un alignement antiparallèle des moments [14].

L'origine du ferromagnétisme a été ardemment discutée au début du siècle dernier. Trois grandes théories sont classiquement retenues pour expliquer cet ordre magnétique. Nous n'en donnons par la suite qu'un bref aperçu.

I.1.1 Modèle de Weiss [1] [2]

Pierre Weiss propose en 1907 deux postulats :

1. un champ moléculaire, présent dans les matériaux ferromagnétiques, permet de contrer les effets de l'agitation thermique et ainsi d'aligner les moments magnétiques suivant une même direction. Une aimantation non nulle est alors présente même en l'absence de champ magnétique externe.
2. dans un état désaimanté ($M_R = 0$), un matériau ferromagnétique est divisé en plusieurs régions, appelées domaines magnétiques (cf. figure I.1). Dans un domaine, les moments magnétiques sont tous alignés dans une même direction, néanmoins chaque domaine possède sa propre orientation d'aimantation.

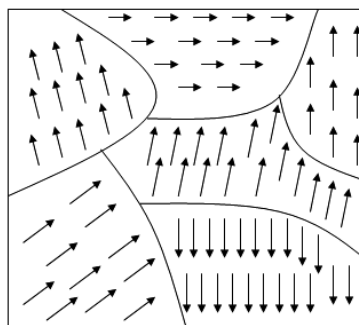


Fig. I.1 – Illustration de domaines magnétiques

Il existe cependant une température T_c , appelée température de Curie, au-dessus de laquelle un matériau ferromagnétique perd son aimantation et devient alors paramagnétique.

La théorie de Weiss s'avère être très puissante pour expliquer le comportement du module de l'aimantation, elle ne donne néanmoins aucune information sur son orientation. De plus, Weiss ne fournit pas d'explication sur l'origine physique du champ moléculaire.

I.1.2 Modèle de Heisenberg [3]

Il faudra attendre 1928 pour que Werner Heisenberg développe une théorie quantique permettant d'expliquer l'approche phénoménologique de Weiss. Selon lui, le champ moléculaire est la conséquence de l'interaction d'échange entre les spins, phénomène qui, comme nous le verrons ultérieurement, se fonde sur le principe d'exclusion de Pauli et sur l'interaction électrostatique. Dans cette théorie, Heisenberg fait l'hypothèse que les spins sont localisés.

I.1.3 Modèle de Stoner [4]

Conscient des limites de la théorie de Heisenberg, Stoner propose un modèle qui prend en compte la structure de bande et qui suppose que le moment magnétique total est proportionnel à la différence entre le nombre d'électrons de spins parallèles et de spins antiparallèles à l'aimantation. La force de ce modèle réside dans sa capacité à rendre compte de la dépendance en température de l'aimantation.

I.2 Energie d'anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique est une propriété qui rend l'énergie libre d'un matériau dépendant de sa forme et de l'orientation de son aimantation par rapport à ses axes cristallographiques. Le minimum de cette énergie est atteint pour une orientation particulière que l'on nomme axe de facile aimantation. Ainsi, dans des matériaux ferromagnétiques, le moment magnétique s'aligne plus aisément suivant cette direction.

Les modèles précédemment cités ne permettent pas de déterminer ces orientations préférentielles. Il faut pour cela faire appel au modèle de Stoner-Wohlfahrt [15] qui permet d'exprimer l'énergie totale du système :

$$E_{tot} = E_{ech} + E_{mag} + E_{Zeeman} + E_{forme} \quad (I.1)$$

En notant respectivement :

E_{ech} l'énergie d'échange,

E_{mag} l'énergie magnéto-cristalline,

E_{Zeeman} l'énergie de Zeeman,

E_{forme} l'énergie de forme.

I.2.1 Energie d'échange

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'interaction d'échange est un concept introduit par W. Heseinberg afin d'expliquer le champ moléculaire. il permet de rendre compte de l'interaction électrostatique pouvant exister entre deux électrons. Considérons deux atomes d'hydrogène (un proton a possédant un électron 1 et un proton b possédant un électron 2). Selon le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde totale des deux électrons doit être antisymétrique, i.e $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$. Avec les fonctions d'onde de chaque électron, la fonction d'onde totale s'écrit :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad (\text{I.2})$$

Il est également possible de décomposer cette fonction d'onde totale en deux parties : une renvoyant aux propriétés spatiales et l'autre aux propriétés de spin. Ainsi en tenant compte de l'antisymétrie, la fonction d'onde totale peut s'exprimer de deux manières différentes :

1. une fonction d'onde spatiale symétrique et une fonction d'onde de spin anti-symétrique. La fonction d'onde adopte un état singulet.

$$\Psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_a(1)\Phi_b(2) + \Phi_a(2)\Phi_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{I.3})$$

2. une fonction d'onde spatiale anti-symétrique et une fonction d'onde de spin symétrique. Les fonctions d'onde sont alors de type triplet.

$$\Psi_t^1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_a(1)\Phi_b(2) + \Phi_a(2)\Phi_b(1)](|\uparrow\uparrow\rangle) \quad (\text{I.4})$$

$$\Psi_t^2(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_a(1)\Phi_b(2) + \Phi_a(2)\Phi_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{I.5})$$

$$\Psi_t^3(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_a(1)\Phi_b(2) + \Phi_a(2)\Phi_b(1)](|\downarrow\downarrow\rangle) \quad (\text{I.6})$$

Dans le cas général d'un milieu à N spins, l'énergie d'échange est donné par l'hamiltonien de Heisenberg :

$$E_{ech} = -J \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.7})$$

J est l'intégrale d'échange entre les moments magnétiques S_i et S_j des sites atomiques i et j . Sa valeur est directement proportionnelle au taux de recouvrement des orbitales, elle dépend par ailleurs de la distance entre les atomes : l'interaction d'échange est à courte portée, elle ne concerne donc que les plus proches voisins de l'atome considéré. Par ailleurs, le signe de J détermine l'ordre magnétique : si $J > 0$, les spins seront alignés de manière parallèle (ferromagnétisme). Si $J < 0$ alors les spins seront alignés de manière anti-parallèle (anti-ferromagnétisme).

L'interaction d'échange n'induit aucune direction privilégiée de l'aimantation.

I.2.2 Energie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline permet de comprendre pourquoi l'aimantation s'aligne préférentiellement suivant un ou plusieurs axes cristallographiques indépendamment de la forme du matériau. L'origine microscopique de ce phénomène provient du couplage spin-orbite : les moments magnétiques de spin sont couplés au réseau cristallin via le moment orbital des électrons. Dans le cas d'un cristal cubique, l'énergie magnéto-cristalline s'écrit :

$$E_{mag} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (I.8)$$

Avec $\alpha_i = \cos(\varphi_i)$, les angles φ_i sont définis par la figure I.2. K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie.

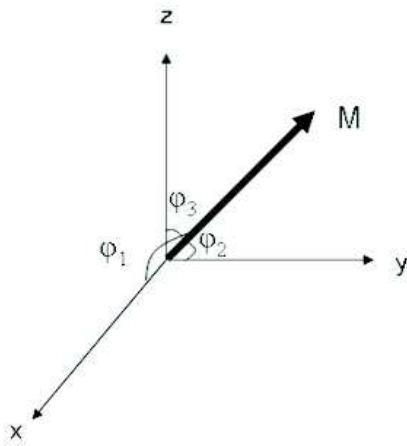


Fig. I.2 – L'aimantation M et les angles de projections ϕ_i

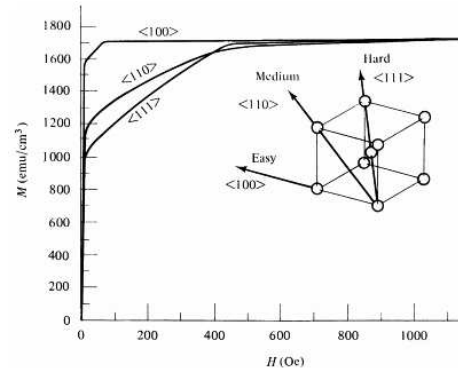


Fig. I.3 – Courbes d'aimantation du fer dans différentes orientations de champ magnétique. Figure extraite de [16].

Afin de bien comprendre l'importance des axes de facile aimantation, observons la figure I.3. Cette dernière montre des courbes d'aimantation du fer suivant la direction d'application du champ magnétique. Il est clair que l'aimantation arrive plus rapidement à saturation lorsque le champ suit un axe de facile aimantation ($\langle 100 \rangle$). La saturation est au contraire plus lente à atteindre quand le champ est appliqué suivant un axe difficile ($\langle 111 \rangle$).

I.2.3 Energie de forme

L'anisotropie de forme, suivant la géométrie de l'échantillon, tend à s'opposer à l'aimantation. Elle engendre ainsi, via des interactions dipolaires magnétiques longues portées, un champ démagnétisant. Dans un film mince, l'anisotropie de forme forcera l'aimantation à s'aligner dans le plan de l'échantillon.

I.2.4 Energie Zeeman

Elle permet de décrire l'interaction entre les moments magnétiques et le champ magnétique externe appliqué à l'échantillon. Elle tend à aligner les moments parallèlement au champ.

I.3 Aspects dynamiques

Après cette introduction générale au magnétisme dans la matière, nous nous intéressons ici à la réponse dynamique du vecteur d'aimantation dans une nanoparticule ferromagnétique soumise à un champ magnétique externe. La première partie est consacrée à l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert, puis nous verrons le modèle de Néel-Brown et enfin nous concluons par un bref aperçu des récentes améliorations apportées à ces théories.

I.3.1 Equation de Landau-Lifshitz-Gilbert

L'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert permet de modéliser la dynamique d'aimantation d'un monodomaine ferromagnétique possédant une norme d'aimantation $|M|$ constante en prenant en compte un mouvement de précession lors de la relaxation de l'aimantation [17]. Considérons un monodomaine ferromagnétique à une température proche de 0 K et ayant un module d'aimantation constant. L'équation du mouvement du vecteur aimantation $\vec{M}$ est donné par le théorème du moment angulaire :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (\text{I.9})$$

Avec $\gamma = g \frac{|e|}{2m_e}$ le facteur gyromagnétique. On considère ici que le moment total $\vec{M}$ correspond à la somme des moments magnétiques de spin : $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i$ où V est le volume du domaine (approximation du macro-spin).

La théorie de Landau-Lifshitz est fondée sur cette équation et sur la définition du champ magnétique effectif H_{eff} qui tient compte de l'énergie d'échange H_{ech} , des anisotropies magnéto-cristalline H_{mag} et de forme H_{forme} et du champ externe H_0 :

$$H_{eff} = H_{ech} + H_{mag} + H_{forme} + H_0 \quad (\text{I.10})$$

Au cours de son mouvement, le vecteur aimantation est la plupart du temps amorti via des interactions entre les moments magnétiques et le réseau ou des phonons... Afin de prendre en compte ce phénomène, Landau et Lifshitz ont ajouté un terme phénoménologique d'amortissement. L'équation s'écrit alors :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma' \mu_0 (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) - \frac{\lambda \gamma' \mu_0}{M_s} (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{eff})) \quad (\text{I.11})$$

où $\gamma' = \frac{\gamma}{(1 + \alpha^2)}$, α est le facteur d'amortissement et λ , une constante de dissipation.

En 1955, Gilbert remplace le terme d'amortissement par un autre qui agit non seulement sur la direction du moment magnétique mais également sur le mouvement de précession [18].

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma' \mu_0}{M_s} (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) - \frac{\gamma' \alpha \mu_0}{M_s} (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{eff})) \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme représente le moment exercé par H_{eff} sur M provoquant le mouvement de précession. Le second renvoie au moment forçant M à revenir dans la direction de H_{eff} .

I.3.2 Modèle de Néel-Brown

En considérant un système composé d'une particule monodomaine, à basse température, possédant une anisotropie uniaxiale, le renversement de l'aimantation peut être induit soit par un champ magnétique suffisamment fort H_c soit par activation thermique.

D'une manière générale, si $H < H_c$, il existe deux états stables, définis par l'axe de facile aimantation, séparés par une barrière d'énergie égal à KV , engendrée par l'anisotropie du matériau (K étant la constante d'anisotropie magnétique et V le volume de la particule). A température nulle, et si $H = H_c$, le champ magnétique annule la hauteur de la barrière rendant possible le renversement de l'aimantation. A température non-nulle, même si $H < H_c$, on peut observer un saut de la barrière d'énergie par l'intermédiaire de l'énergie thermique.

Ce type de renversement d'aimantation par activation thermique a été proposé la première fois par Néel [19] et développé par la suite par Brown en 1963 [20].

Modèle de Néel

Ce modèle établit qu'à température finie, il existe une probabilité non nulle d'assister à un retournement de l'aimantation d'une particule monodomaine uniaxiale le long de son axe de facile aimantation. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Néel. Ce modèle se fonde sur deux approximations : l'approximation du macrospin et le modèle des orientations discrètes. On suppose ici que la hauteur de la barrière d'énergie séparant les deux états stables est grande devant l'énergie thermique : $E_{max} - E_{min} \gg k_B T$. Ainsi le moment magnétique est toujours dirigé dans l'une ou l'autre des directions de l'axe de facile aimantation. Si l'on considère un système où seules deux orientations (i,j) sont possibles, il est possible d'exprimer l'évolution temporelle du nombre de particules présentes dans chaque état :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} = \nu_{21}n_2 - \nu_{12}n_1 \quad (\text{I.13})$$

En notant n_i le nombre de particule ayant une orientation suivant i et ν_{ij} la probabilité de transition d'une particule de passer de l'état i à l'état j . En remplaçant n_2 par $n - n_1$, on obtient :

$$\frac{d(n_2 - n_1)}{dt} = -(\nu_{21} + \nu_{12})(n_2 - n_1) + (\nu_{12} + \nu_{21})n \quad (\text{I.14})$$

n étant le nombre total de particules contenu dans le système.

En considérant que ν_{ij} est indépendant du temps, la solution de l'équation I.14 est proportionnelle à $e^{-(\frac{t}{\tau})}$, τ étant le temps de relaxation de Néel. L'expression de la probabilité de transition est donnée par la loi de Boltzmann :

$$\nu_{ij} = c_{ij} e^{(-\frac{E_{max} - E_i}{k_B T})} \quad (\text{I.15})$$

En l'absence de champ magnétique externe, les deux états stables possèdent le même niveau d'énergie, ainsi : $\nu_{12} = \nu_{21} = \nu$

$$\nu = \frac{KV}{k_B T} e^{(-\frac{KV}{k_B T})} \quad (\text{I.16})$$

Dans son modèle, Néel explique le franchissement de la barrière en tenant compte de couples perturbateurs capables de transférer l'énergie thermique du réseau au macrospin. L'agitation thermique induit des déformations au niveau du réseau cristallin, ce qui engendre des changements d'anisotropie magnéto-cristalline et de couplage magnéto-élastique avec le réseau d'où une variation de l'anisotropie de forme. Il est alors possible, en considérant des déformations uniformes, d'exprimer le moment moyen induit par les couples perturbateurs :

$$|\Gamma| = |FM_S + 3G\lambda| \sqrt{-\frac{2Gk_B T}{\pi V}} \quad (\text{I.17})$$

G est le coefficient de dérive, F une constante. En appliquant les équations fondamentales de la mécanique au moment magnétique, sur lequel s'exerce Γ , Néel a réussi à exprimer le temps de relaxation Γ :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2KV}{k_B T} \frac{e}{mM_S} |\bar{\Gamma}| e^{\left(\frac{KV}{k_B T}\right)} \quad (\text{I.18})$$

e et m étant respectivement la charge et la masse d'un électron.

Modèle de Brown

La principale limite du modèle de Néel réside dans son approche discrète de l'orientation de l'aimantation. Le modèle de Brown se fonde sur la théorie des processus stochastiques, ce qui permet de considérer une orientation variable de l'aimantation du macro-spin. Les fluctuations thermiques force le moment magnétique à adopter un mouvement brownien autour de l'axe de facile aimantation. Afin de prendre en compte ce phénomène, Brown ajoute un terme de champ aléatoire $h(t)$ modélisant l'agitation thermique dans l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma'\mu_0}{M_s} [\vec{M} \times (\vec{H}_{eff} + \vec{h}(t))] - \frac{\gamma'\alpha\mu_0}{M_s} [\vec{M} \times (\vec{M} \times (\vec{H}_{eff} + \vec{h}(t)))] \quad (\text{I.19})$$

Il faut noter que, dans ce modèle, le module de l'aimantation reste constant.

En montrant que l'évolution temporelle de la distribution de probabilité des orientations de l'aimantation est donnée par une équation de type Fokker-Planck, Brown donne l'expression du temps de relaxation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \frac{\gamma}{M_s V} \frac{(2KV)^{3/2}}{(2\pi K_B T)^{1/2}} (1 - \cos^2(\theta_m)) \left[(1 + \cos(\theta_m)) e^{-\frac{KV}{K_B T} (1 + \cos(\theta_m))^2} + (1 - \cos(\theta_m)) e^{-\frac{KV}{K_B T} (1 - \cos(\theta_m))^2} \right] \quad (\text{I.20})$$

Avec θ_m , l'angle du moment magnétique, en coordonnées sphériques, correspondant au maximum d'énergie. Une démonstration détaillée de cette expression est donnée en annexe.

Les modèles de Néel et de Brown permettent de déterminer analytiquement le temps de relaxation de l'aimantation durant un processus de renversement magnétique dans des nanoparticules. Leur approche respective est néanmoins différente. En effet, Néel s'appuie sur l'approximation des

orientations discrètes qui impose que le macrospin soit toujours orienté dans l'une ou l'autre des directions de l'axe de facile aimantation. Brown améliore cet aspect en adoptant un point de vue statistique ce qui lui permet de considérer que le moment magnétique de chaque particule possède une orientation variable autour de l'axe de facile aimantation.

Ces deux modèles présentent plusieurs limites :

1. Ils se restreignent à des particules possédant un seul axe de facile aimantation avec un champ magnétique extérieur appliqué le long de cet axe d'anisotropie.
2. Le module du moment magnétique est considéré constant durant le processus de renversement, cette approximation peut être contestée.
3. Le modèle de Brown n'explicite pas l'origine physique du champ thermique.
4. Le modèle de Brown ne tient pas compte des interactions entre particules telles que les interactions dipolaires.

De nombreux travaux se sont efforcés à améliorer ces modèles. On peut citer par exemple le travail théorique de Coffey et al. qui permet de calculer le temps de relaxation dans un système où l'angle du champ magnétique appliqué est arbitraire [21], ou encore celui de Aharoni qui étend le modèle de Néel-Brown aux particules possédant une anisotropie cubique [22].

En 2011, une étude menée par l'équipe de J. -Y. Bigot démontre, en reformulant l'équation de Brown-Fokker-Planck, que les interactions dipolaires jouent un rôle déterminant sur la vitesse de renversement de l'aimantation [23]. Dans ce travail, Kesserwan et al. ont choisi de traiter ces interactions dipôle-dipôle en utilisant une approximation en champ moyen, ainsi H_D définit un champ moyen dipolaire qui est perçu par les particules du système comme un champ magnétique externe. Ce dernier dépend de la géométrie du réseau, de la probabilité d'occupation des sites, de la distance inter-particules et de la position moyenne du moment magnétique.

Après une première étude sur une nanoparticule de cobalt isolée permettant de tester la fiabilité du modèle, les auteurs montrent que plus la distance inter-particule est petite, plus le temps de relaxation est rapide (cf figure I.4).

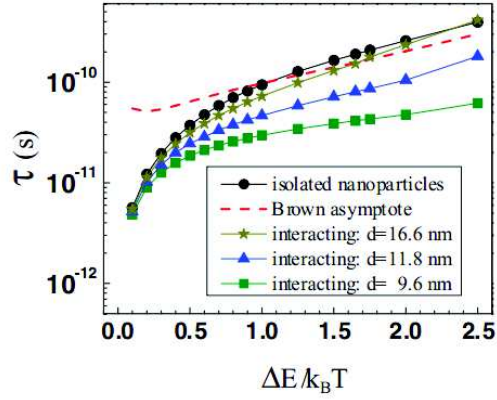


Fig. I.4 – Evolution des temps de relaxation pour des nanoparticules situées à différentes distances les unes des autres [23].

Les résultats de l'étude sont confirmés par un travail expérimental permettant de mesurer le temps de relaxation de nanoparticules coeur-coquille de cobalt-platine grâce à des mesures Kerr magnéto-optique résolues en temps. La figure I.5 montre un très bon accord avec la simulation.

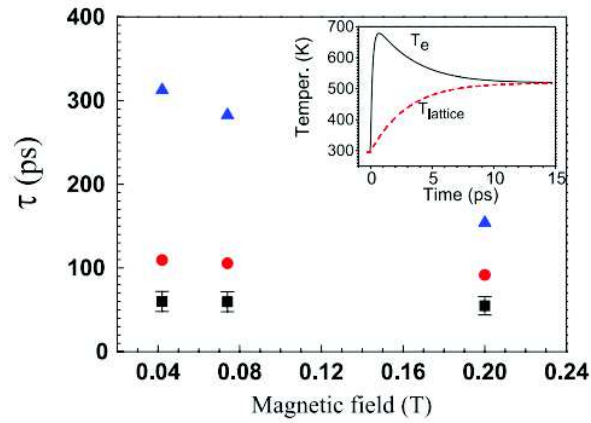


Fig. I.5 – Temps de relaxation pour trois valeurs de champ magnétique : résultats expérimentaux (carrés noirs), simulations avec interactions (cercles rouges) et simulations sans interactions (triangles bleus) [23].

I.3.3 Superparamagnétisme

Avec des nanoparticules de faible diamètre, la valeur de l'énergie thermique $k_B T$ peut devenir beaucoup plus élevée que la valeur de l'énergie de barrière KV . Dans ce cas, la probabilité de passage d'une direction de facile aimantation à l'autre n'est pas nulle, on peut assister à un renversement spontané de l'aimantation dû à l'agitation thermique. Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, le temps moyen entre deux renversements est nommé temps de relaxation. Dans l'approximation de Néel, il est égal à :

$$\frac{1}{\tau_N} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{I.21})$$

τ_0 étant selon les calculs de Néel compris entre 10^{-10} et 10^{-12} seconde pour les nanoparticules magnétiques.

La mesure de l'état magnétique d'une nanoparticule va dépendre du temps de mesure τ_m . Si $\tau_m \gg \tau_N$, alors l'aimantation moyenne du système apparaîtra nulle à l'observateur, le comportement de l'aimantation est superparamagnétique. En revanche, si $\tau_m \ll \tau_N$, l'observateur ne voit pas de changement d'état magnétique, les moments semblent bloqués.

Lorsque $\tau_m = \tau_N$, une transition de l'état ferromagnétique vers l'état superparamagnétique est visible. A temps de mesure constant (ce qui, en pratique, est très souvent le cas), on définit une température, appelée température de blocage T_B , à laquelle est observée cette transition.

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m / \tau_N)} \quad (\text{I.22})$$

Plus la barrière d'énergie est haute et le temps de mesure est court, plus la température de blocage sera élevée.

Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué, les moments magnétiques des nanoparticules s'alignent malgré l'agitation thermique qui tend à les désordonner. Ce comportement est très semblable aux matériaux paramagnétiques 'normaux'. Néanmoins ces derniers ont une susceptibilité magnétique beaucoup moins importante que des matériaux dans un état superparamagnétique.

Conclusion

Durant ce chapitre introductif, nous avons présenté les différentes notions générales de magnétisme dont nous avons besoin pour la compréhension de ce manuscrit. La section suivante a pour objectif d'une part, de décrire les effets magnéto-optiques et d'autre part de proposer une étude bibliographique du sujet.

Chapitre II

Magnétisme résolu en temps

II.1 Effets Magnéto-optiques

Les phénomènes magnéto-optiques désignent l'ensemble des effets provoqués par un matériau magnétique sur une onde lumineuse. La première mise en évidence d'un tel effet a été réalisée par Michael Faraday en 1846. Il démontre qu'en laissant propager une onde polarisée linéairement dans un milieu aimanté, la polarisation de la lumière transmise subit une rotation d'un angle θ et devient légèrement elliptique. Plusieurs décennies plus tard, John Kerr établit qu'une transformation semblable de la polarisation est également visible en réflexion : il s'agit de l'effet Kerr magnéto-optique.

Il existe trois configurations expérimentales de cet effet qui dépendent de l'orientation de l'aimantation du matériau par rapport au plan de polarisation de l'onde incidente. Dans la configuration polaire, l'aimantation est perpendiculaire au plan de l'échantillon et dans le plan de l'onde incidente. L'effet est maximum pour des petits angles d'incidence. La configuration longitudinale se traduit par une aimantation contenue dans le plan de l'échantillon et parallèle au plan d'incidence. Enfin, la configuration transverse est caractérisée par une aimantation dans le plan du matériau et perpendiculaire au plan de la lumière incidente. Dans ce cas, l'effet Kerr magnéto-optique se traduit par une variation de l'intensité lumineuse de l'onde réfléchie avec l'aimantation de l'échantillon. Aucune rotation de la polarisation n'est visible.

Dans un premier temps, nous verrons que macroscopiquement, il est possible de décrire les effets magnéto-optiques à l'aide des équations de Maxwell et du tenseur diélectrique ϵ . Ils sont en effet provoqués par les électrons de l'échantillon aimanté qui modifient différemment les composantes droite et gauche de la polarisation de l'onde incidente. En l'absence de champ magnétique, la composante circulaire droite (respectivement gauche) engendre un mouvement circulaire droit (resp. gauche) sur les électrons. De manière évidente, les rayons de ces deux orbites circulaires sont identiques, ainsi leurs constantes diélectriques restent égales : aucun changement de polarisation après l'échantillon ne sera visible. L'application d'un champ magnétique provoque l'apparition d'une force de Lorentz sur les électrons du matériau. Cette force étant radiale à la trajectoire circulaire des électrons du milieu, elle sera centripète pour l'un des sens et centrifuge pour l'autre.

Ainsi, les constantes diélectriques des composantes circulaires droite et gauche vont varier différemment.

Néanmoins certains résultats expérimentaux vont à l'encontre de cette description classique, il est ainsi nécessaire de faire appel à une interprétation quantique du phénomène, ceci constituera la seconde partie de la section. Le dernier paragraphe est consacré aux effets magnéto-optiques dynamiques.

II.1.1 Description macroscopique

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu est donnée par les équations de Maxwell dans le système S.I (II.1).

$$\text{div}(\vec{D}) = \rho \quad (\text{II.1})$$

$$\begin{aligned} \text{div}(\vec{B}) &= 0 \\ \vec{\text{rot}}(\vec{E}) &= -\frac{d\vec{B}}{dt} \\ \vec{\text{rot}}(\vec{H}) &= \vec{j} + \frac{d\vec{D}}{dt} \end{aligned}$$

$\vec{D}$ désigne le vecteur déplacement électrique ; $\vec{B}$, l'induction magnétique ; $\vec{H}$ et $\vec{E}$ les champs magnétique et électrique de l'onde lumineuse ; j la densité de courant et ρ , la densité de charge. Le déplacement du champs électrique dans la matière est donné par II.2 :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon. \vec{E} \quad (\text{II.2})$$

Les propriétés macroscopiques du milieu sont contenues dans le tenseur diélectrique ϵ . ϵ_0 étant la permittivité du vide.

En considérant des ondes planes de vecteurs d'onde $\vec{k}$ de pulsation ω , les équations de Maxwell mènent à l'équation de propagation suivante :

$$k(k.E) - kE + \omega\mu_0\epsilon_0\epsilon.E = 0 \quad (\text{II.3})$$

Il devient alors impératif de déterminer l'expression du tenseur ϵ pour résoudre cette dernière équation. Considérons un matériau isotrope dont l'aimantation M est dirigée suivant z , l'équation du mouvement d'un électron de masse m et de charge $-e$ s'écrit :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} + e \frac{d\vec{r}}{dt} \wedge \vec{H} = -e \vec{E} \quad (\text{II.4})$$

v désigne la vitesse de la particule, τ son libre parcours moyen.

La résolution de l'équation II.4, en se limitant à une approximation linéaire, permet d'exprimer ϵ sous la forme :

$$[\epsilon] = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{xx} \end{pmatrix}$$

Les éléments du tenseur sont complexes. Les termes diagonaux contiennent l'information concernant l'absorption du matériau et ne dépendent pas de l'aimantation contrairement à ϵ_{xy} .

Ce sont donc les éléments non-diagonaux qui sont à l'origine de l'anisotropie optique.

Il devient maintenant possible de résoudre l'équation II.3, ce qui aboutit à la définition de deux indices optiques complexes dépendants de l'état de polarisation de la lumière incidente, notés N_+ et N_- .

$$N_{\pm}^2 = \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy} \quad (\text{II.5})$$

Ainsi, la rotation et l'ellipticité Kerr en fonction de N s'exprime :

$$\theta_K = -\Re\left(\frac{N_+ - N_-}{N_+ N_- - 1}\right) \quad (\text{II.6})$$

$$\eta_K = -\Im\left(\frac{N_+ - N_-}{N_+ N_- - 1}\right) \quad (\text{II.7})$$

De même pour la configuration Faraday :

$$\theta_F = \frac{1}{2} \frac{l\omega}{c} \Re(N_+ - N_-) \quad (\text{II.8})$$

$$\eta_F = -\tanh\left(\frac{1}{2} \frac{l\omega}{c}\right) \Im(N_+ - N_-) \quad (\text{II.9})$$

où l désigne l'épaisseur de l'échantillon.

II.1.2 Description microscopique

Néanmoins, ce modèle macroscopique présente des limites importantes. Dans les matériaux ferromagnétiques, on remarque qu'il faudrait des champs de l'ordre de 10^7 afin d'obtenir les valeurs de rotation et d'ellipticité magnéto-optiques observés expérimentalement. Cela correspond à l'ordre de grandeur du champ moléculaire de Weiss, or ce dernier ne peut pas expliquer le déplacement des électrons, il convient donc d'adopter une approche quantique. Au niveau microscopique, il est possible d'expliquer ces effets en considérant une action conjointe de l'interaction d'échange et du couplage spin-orbite. La conjugaison de ces deux phénomènes mène en effet à une différence d'absorption des modes de polarisation circulaire σ_+ et σ_- du faisceau pompe. Afin de comprendre les processus en jeu, discernons l'effet de chaque interaction sur un système à un état excité. La première règle de sélection des transitions dipolaires autorise des transferts électroniques tel que $\Delta l = \pm 1$: nous aurons donc une transition du niveau p vers le niveau d (niveau qui porte le magnétisme). La seconde impose aux photons σ_+ (resp. σ_-) une absorption correspondant à $\Delta m_l = 1$ (resp. $\Delta m_l = -1$). En ne considérant que l'interaction dipolaire, on observe une levée de dégénérescence en spin au niveau d (figure II.1 a)). La contribution exclusive du couplage spin-orbite est visible sur la figure II.1 b), on y observe une levée de dégénérescence des orbitales au niveau d.



Fig. II.1 – Action exclusive de a) l'interaction d'échange et b) le couplage spin-orbite. Image issue de [24]

Il faut noter que dans les deux cas présentés jusqu'à présent, les spectres d'absorption des photons polarisés σ_+ et σ_- seront identiques. Ainsi pour observer des effets magnéto-optiques dans un matériau, la présence combinée de l'interaction d'échange et du couplage spin-orbite s'avère indispensable (figure II.2).

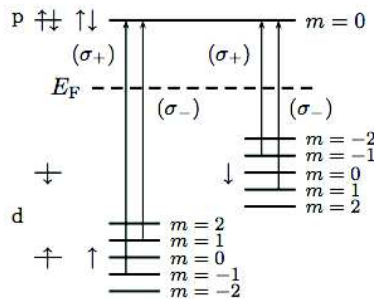


Fig. II.2 – Action conjuguée de l'interaction d'échange et du couplage spin-orbite. Image issue de [24]

Le lien entre l'interprétation quantique en terme de transitions et le tenseur de permittivité électrique est donné par la formule de Kubo [25].

II.1.3 Effets magnéto-optiques dynamiques

La grande majorité des résultats exposés ici sont issus d'expériences pompe-sonde magnéto-optique résolues en temps, il est donc nécessaire de comprendre l'évolution au cours du temps de la polarisation optique et magnéto-optique. Considérons un film mince ferromagnétique placé dans un champ magnétique statique H_0 perpendiculaire à l'échantillon, excité par une impulsion pompe polarisée circulairement $E_p(t)e^{i\omega t}$ et une impulsion sonde polarisée linéairement $E_s(t - \tau)e^{i\omega t}$ retardée de τ . L'expression de la polarisation optique $P(t)$ et magnéto-optique $M(t)$ est donnée par :

$$\vec{P}(\vec{r}, t - \tau) = R^{(1)}(\vec{r}, t) \otimes \vec{E}_s + R^{(3)}(\vec{r}, t) \otimes \vec{E}_p \vec{E}_p^* \vec{E}_s \quad (\text{II.10})$$

$$\vec{M}(\vec{r}, t - \tau) = R^{(1)MO}(\vec{r}, t) \otimes \vec{E}_s \vec{H}_0 + R^{(3)MO}(\vec{r}, t) \otimes \vec{E}_p \vec{E}_p^* \vec{E}_s \vec{H}_0 \quad (\text{II.11})$$

En notant respectivement R et $R^{(MO)}$ les tenseurs optique et magnéto-optique. Dans le cas d'une configuration Faraday, l'impulsion sonde subit une rotation $\theta_F(\tau)$ et acquiert une ellipticité $\eta_F(\tau)$ après traversée de l'échantillon.

$$\theta_F(\tau) = \theta_F^{(1)MO} + \theta_F^{(3)}(\tau) + \theta_F^{(3)MO}(\tau) \quad (\text{II.12})$$

$$\eta_F(\tau) = \eta_F^{(1)MO} + \eta_F^{(3)}(\tau) + \eta_F^{(3)MO}(\tau) \quad (\text{II.13})$$

où $\theta_F^{(1)MO}$ et $\eta_F^{(1)MO}$ renvoient à la rotation et à l'ellipticité statique du faisceau sonde associées à l'aimantation, $\theta_F^{(3)}(\tau)$ et $\eta_F^{(3)}(\tau)$ désignent la rotation et l'ellipticité induites par la pompe, enfin $\theta_F^{(3)MO}(\tau)$ et $\eta_F^{(3)MO}(\tau)$ expriment la rotation et l'ellipticité magnéto-optiques dynamiques induites par la pompe. Ces deux derniers éléments contiennent des informations sur la dynamique d'aimantation, néanmoins il n'est pas possible de les interpréter uniquement en terme magnétique. La réponse non linéaire dépendant du temps correspondant au terme $R^{(3)MO}$ renvoie non seulement aux dynamiques de populations de charges et de spins mais également aux processus non linéaires tel que la thermalisation des électrons [26].

II.2 Modèle à deux et trois bains

L'étude des phénomènes sub-picoseconde pose un problème fondamental : comment détecter des signaux dynamiques à cette échelle ? Malgré d'importantes avancées, les systèmes de détection électronique, tels que les streak cameras, restent limités en réponse temporelle (une picoseconde pour les meilleures). Il a été ainsi nécessaire de se tourner vers des techniques de type pompe-sonde qui se caractérisent par une résolution temporelle limitée uniquement par la durée des impulsions laser. Aujourd'hui, les lasers commerciaux les plus performants délivrent des impulsions de quelques femtosecondes, ce qui permet de sonder de nombreux processus physiques, citons par exemple le couplage spin-orbite (centaine de femtosecondes) ou encore l'énergie d'échange (dizaines de femtosecondes).

Un montage pompe-sonde combine deux impulsions laser ultracourtes décalées dans le temps. Le faisceau pompe, de forte intensité, permet d'exciter l'échantillon et ainsi de placer le système électron-spin hors-équilibre. Le faisceau sonde, de faible intensité, permet de suivre l'évolution optique et magnétique du matériau considéré.

La section qui suit a pour objectif de détailler les différents mécanismes impliqués dans la dynamique électronique induite optiquement.

Dynamique des charges

On considère un matériau métallique dont la distribution électronique à l'équilibre suit la loi de Fermi-Dirac. L'absorption d'une impulsion laser ultracourte par ce matériau engendre plusieurs processus :

1. Dans un premier temps, l'impulsion pompe excite le gaz d'électrons qui va alors acquérir une énergie cinétique supérieure au-dessus du niveau de Fermi. A ce stade, la distribution électronique est athermale et dépend uniquement de l'énergie de l'impulsion et de la densité d'énergie absorbée.
2. Puis l'énergie va être redistribuée au sein du gaz électronique via des collisions électron-électron inélastiques ainsi que des interactions électron-phonon [27]. Ce processus de thermalisation va alors permettre au système d'atteindre une distribution de Fermi-Dirac d'électrons chauds en quelques centaines de femtosecondes. Suivant la densité d'excitation laser, la température électronique peut atteindre 10000 K durant cette étape [28].
3. Des interactions électron-phonon vont ensuite transférer l'énergie des électrons chauds vers le réseau : la température de ce dernier va augmenter alors que celle des électrons va diminuer. Ainsi, en quelques picosecondes, le système électrons-réseau atteint l'équilibre thermodynamique [27]. Ce temps caractéristique dépend du couplage électrons-phonon et de la chaleur spécifique des électrons et des phonons.
4. Enfin, dans une échelle de temps variant de quelques centaines de picosecondes à quelques nanosecondes, toute la chaleur est diffusée vers l'environnement. Le matériau retrouve alors sa température initiale.

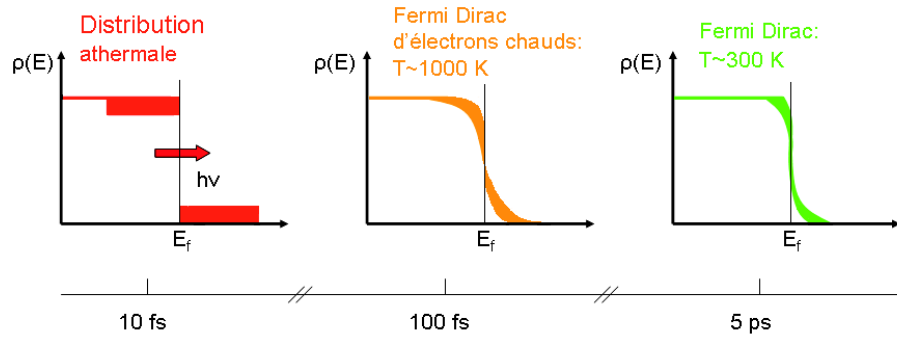


Fig. II.3 – Evolution de la distribution électronique après une perturbation laser ultracourte.

Modèle à deux bains

Ce modèle phénoménologique permet de décrire en partie la dynamique des électrons suite à une excitation laser ultrabrève. Il se fonde sur la définition de deux systèmes distincts : un bain d'électrons et un bain de phonons [29]. En supposant que ces deux bains sont en équilibre thermique et que leur température respective suit une loi de Fourier, le transfert d'énergie est donnée par :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -G_{el} \left(T_e(t) - T_l(t) \right) + P(t) - \vec{\nabla} \kappa_e \vec{\nabla} T_e(t, \vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

$$C_l(T_l) \frac{dT_l}{dt} = G_{el} \left(T_e(t) - T_l(t) \right) - \vec{\nabla} \kappa_l \vec{\nabla} T_l(t, \vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

C_e et C_l désignent la chaleur spécifique des électrons et des phonons respectivement. T_e et T_l renvoient à la température des bains d'électrons et de phonons, G_{el} est une constante de couplage électron-phonon. $P(t)$ est la densité d'énergie absorbée par le matériau, elle peut être modélisée par une impulsion de type gaussienne de durée Δt : $P(t) = P_0 \exp(-t/\Delta t)$. κ_e et κ_l définissent respectivement la conductivité thermique des électrons et du réseau.

Ce modèle ne permet pas de prendre en compte la thermalisation électronique (étape 2 du paragraphe précédent). Il est néanmoins parfaitement adapté pour décrire l'étape durant laquelle l'équilibre thermique entre les deux bains est atteint ainsi que le processus de diffusion de chaleur vers l'environnement (étapes 3 et 4). Il est également possible d'affiner le modèle en traitant le cas des électrons non-thermalisés [26]. Pour cela, on considère que la distribution électronique se scinde en deux parties : la population thermalisée, caractérisée par T_e et la population non-thermalisée $n(t)$.

Les équations couplées deviennent alors :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n(t) - \beta n(t) + P(t) \quad (\text{II.16})$$

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -G_{el} \left(T_e(t) - T_l(t) \right) + \alpha n(t) \quad (\text{II.17})$$

$$C_l(T_l) \frac{dT_l}{dt} = G_{el} \left(T_e(t) - T_l(t) \right) + \beta n(t) \quad (\text{II.18})$$

α est proportionnel à l'inverse du temps de thermalisation des électrons et β renvoie au couplage entre la population électronique initiale et le bain de phonons.

Modèle à trois bains

Il a été démontré par l'équipe de J. -Y. Bigot en 1996, qu'une excitation laser ultrarapide pouvait provoquer la désaimantation totale ou partielle d'un film de nickel [5]. Cette étape est suivie d'un processus de relaxation appelé ré-aimantation. Comme nous le verrons plus loin, la modélisation de la désaimantation est une question très complexe qui est aujourd'hui encore l'objet d'un intense débat au sein de la communauté scientifique. Une première approche phénoménologique a été proposée dans le même papier de 1996. L'idée principale est d'ajouter au modèle à deux bains un troisième réservoir : le bain de spin (figure II.4). Il en résulte une série de trois équations couplées :

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = G_{el} \left(T_l(t) - T_e(t) \right) + G_{es} \left(T_s(t) - T_e(t) \right) + P(t) \quad (\text{II.19})$$

$$C_l(T_l) \frac{dT_l}{dt} = G_{el} \left(T_e(t) - T_l(t) \right) - G_{sl} \left(T_l(t) - T_s(t) \right) \quad (\text{II.20})$$

$$C_s(T_s) \frac{dT_s}{dt} = G_{es} \left(T_e(t) - T_s(t) \right) - G_{sl} \left(T_l(t) - T_s(t) \right) \quad (\text{II.21})$$

Comme le montre la figure II.5, l'impulsion pompe est absorbée initialement par le bain d'électrons conduisant à une augmentation de sa température. La chaleur est alors redistribuée vers les deux autres réservoirs jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Les paramètres C_i influent fortement les températures de chaque bain. Généralement, la capacité thermique du bain électronique est largement plus faible que celle du réseau (d'un ou de deux ordres de grandeur). Ceci explique que la température du réservoir d'électrons peut ainsi atteindre plusieurs milliers de Kelvin alors que celle du réseau demeure relativement froide [30].

Dans ce modèle, la désaimantation est décrite par un transfert du moment angulaire des électrons ou du réseau vers le bain de spins.

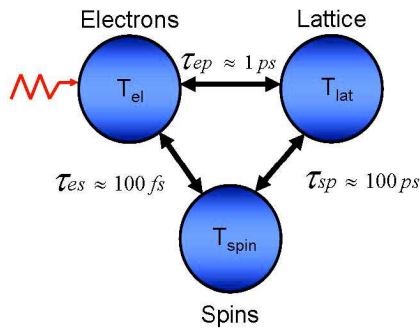


Fig. II.4 – Représentation schématique des interactions entre les trois réservoirs après excitation.

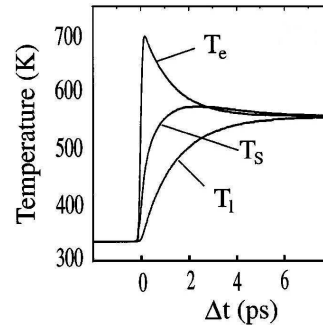


Fig. II.5 – Simulation de la variation temporelle de la température des trois bains dans un film de nickel [5].

II.3 Interprétations

Bien que le caractère intuitif du modèle à trois bains autorise une description phénoménologique de nombreux résultats expérimentaux, il ne permet pas de prédire de manière globale la dynamique ultrarapide d'aimantation. La compréhension des mécanismes microscopiques amenant à la désaimantation ultrarapide constitue un véritable challenge depuis près de 20 ans.

Cette section présente succinctement les principales théories permettant de comprendre les processus sous-jacents au transfert du moment angulaire de spin pendant la désaimantation. Nous présenterons ainsi : le modèle microscopique à trois températures, le transport superdiffusif de spin et enfin le couplage cohérent spin-photon. Une dernière partie présentera les résultats les plus récents traitant du rôle des interactions d'échange dans la dynamique ultrarapide d'aimantation.

Modèle microscopique à trois températures

Koopmans et al. proposent un modèle reposant sur l'idée audacieuse que le temps de désaimantation est directement lié à l'amortissement du mouvement de précession, décrit par le facteur d'amortissement de Gilbert α [31]. Selon les auteurs, les mécanismes mis en jeu au cours de la désaimantation ultrarapide seraient des processus de type Elliot-Yaffet. Le retournement de spin serait alors gouverné par des diffusions électron-phonon ou électron-impureté, permettant ainsi le transfert du moment angulaire de spin vers le réseau.

En dérivant l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert, les auteurs ont pu relier le facteur d'amortissement de Gilbert avec le temps de désaimantation via la température de Curie. Il s'en suit l'expression suivante : $\tau_M \propto 1/\alpha$. En 2010, la même équipe propose une interprétation de résultats précédemment publiés par Stamm et al. [32] en associant le processus d'Elliot-Yaffet au modèle à trois bains [33], ils nomment alors cette théorie 'le modèle à trois bains microscopique' (M3TM). Outre les approximations critiques présentes dans ce modèle (la structure de bande électronique et d'onde de spin du matériau sont ignorées), plusieurs études remettent en cause expérimentalement cette théorie. Citons par exemple les papiers de Radu et al. et de Walowski et al. qui montrent expérimentalement que la relation de proportionnalité entre τ_M et α ne s'applique pas dans le cas du permalloy dopé terre-rare [34] [35].

Transport superdiffusif de spins

Battiato et al. ont développé un modèle dans lequel le moment angulaire de spin est conservé [36]. La désaimantation ultrarapide est expliquée en terme de transport superdiffusif des charges polarisées en spin. L'excitation laser ultrabrève ferait passer les électrons de la bande d, quasi-localisée, vers la bande sp, beaucoup plus mobile. En supposant que cette excitation conserve le spin, on assisterait à un transport des électrons polarisés en spin de la zone excitée vers le substrat. Sachant que le libre parcours moyen des électrons majoritaires (dans le sens de Stoner) est supérieur à celui des électrons minoritaires, le temps de vie moyen des électrons majoritaires est plus important. L'ordre magnétique est alors 'transporté' dans le volume du matériau.

En 2013, cette même équipe prouve expérimentalement que des électrons chauds générés dans une couche non magnétique pouvaient engendrer une désaimantation ultrarapide dans un film ferromagnétique. En montrant que l'absorption de la couche magnétique est négligeable par rapport à celle de l'or, les auteurs concluent qu'une excitation laser directe ne constituerait pas une condition nécessaire à l'observation d'une désaimantation ultrarapide. Ces résultats sont interprétés à l'aide de la théorie de transport superdiffusif de spin [37].

Khorsand et al. mettent en doute ces résultats en arguant une erreur dans le calcul de l'absorption des différentes couches : en effet ce dernier ne prend en compte la partie réelle de l'indice de réfraction du matériau. En considérant les corrections, les auteurs montrent que l'absorption de la couche d'or est similaire à celle de la couche magnétique, rendant ainsi caduque leur interprétation de la désaimantation en terme d'électrons chauds uniquement [38]. Dans leur réponse, Eschenlohr et al. prennent en compte les corrections apportées dans le papier de Khorsand et al. mais considèrent également les effets diélectriques des défauts du film d'or. La combinaison de ces modifications mènent alors selon eux à des valeurs d'absorption similaires à celles du papier initial [39].

Plus récemment, Wieczorek et al. ont réussi à montrer sur un film de Co/Cu que le transport polarisé en spin et le renversement de spin ont lieu à des profondeurs différentes du film. Ainsi les cents premières femtosecondes de la dynamique d'aimantation sont dominées par les effets de transport alors que le système électronique n'est pas encore thermalisé. Le retournement de spin se produit une fois la thermalisation accomplie [40].

Couplage cohérent spin-photon

En exploitant un hamiltonien à plusieurs corps, Hübner et Zhang suggèrent que la dynamique ultrarapide est intimement liée au couplage spin-orbite et à l'interaction d'échange. Dans leurs premiers papiers, ils montrent que les dynamiques de spins et de charges au 1er et au 2ème ordre (via des éléments du tenseur de susceptibilité optique) ont lieu à une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de femtoseconde et que la dynamique électronique est toujours plus rapide que celle des spins [41] [42]. En faisant varier les propriétés intrinsèques du système étudié, les auteurs parviennent à démontrer qu'une diminution des interactions d'échange provoque une accélération

du temps de relaxation des spins. La dynamique électronique reste quant à elle inchangée. En outre, une diminution du temps de relaxation des spins est observée suite à une augmentation des interactions spin-orbite.

En 2000, un nouveau papier soumet l'idée que la désaimantation ultrarapide résulte d'une action conjuguée du champ électromagnétique de l'impulsion laser et du couplage spin-orbite interne [43]. Koopmans et al. [44] mettent en doute cette théorie en affirmant que le nombre de photons de l'impulsion ultrabrève n'est pas suffisant pour engendrer un taux de désaimantation aussi important que celui observé par Hübner et Zhang.

Plus tard, Bigot et al. montrent expérimentalement l'existence de couplages cohérents entre l'impulsion laser ultrarapide et les spins des électrons. C'est pendant ces processus cohérents qu'a lieu le transfert du moment angulaire nécessaire au retournement de spin. Les auteurs proposent alors le scénario suivant : l'impulsion laser interagit avec les charges et les spins, ce qui induit une désaimantation marquée par un pic cohérent initial. Vient alors la thermalisation des électrons et des spins qui vont ensuite interagir avec le réseau provoquant une émission terahertz [45].

Ces résultats ont été approfondis par un travail théorique modélisant des signaux magnéto-optique dans le cas d'un électron évoluant dans une structure à huit niveaux de type hydrogène. En se fondant sur l'électrodynamique quantique relativiste, H. Vonesch et J. -Y. Bigot démontrent l'importance des termes cohérents dans les signaux magnéto-optiques rendant ainsi patent l'implication majeure des interactions spin-orbite dans la désaimantation ultrarapide de matériaux magnétiques [46]. En 2014, l'équipe de J. -Y. Bigot évalue par des mesures de signaux de mélange à quatre ondes, émis par un grenat, les valeurs des temps de cohérence électronique et magnétique [47].

Le rôle de l'interaction spin-orbite dans la désaimantation ultrarapide reste une question très débattue dans le landerneau scientifique. Un élément de réponse a néanmoins été fourni par une expérience menée par notre groupe sur la ligne de femtoslicing de Bessy caractérisant un film de $Co_{0.5}Pd_{0.5}$ [48]. Les auteurs ont réussi à suivre l'évolution temporelle du moment orbital $L_z(t)$ et du moment angulaire de spin $S_z(t)$. Ils montrent que les deux moments varient au cours du temps, $S_z(t)$ accusant un retard de l'ordre 60 fs sur $L_z(t)$. Ce dernier résultat confirme ainsi que le retournement de spin a lieu après la perturbation du moment orbital par le laser. En étudiant des films ferrimagnétiques de $Co_{0.74}Tb_{0.26}$, Bergeard et al. montrent par ailleurs que la désaimantation est induit par un transfert local des moments angulaires entre les deux sous-réseaux alors que le moment angulaire total reste constant [7].

Récemment, un papier théorique de Krieger et al. prouve l'importance cruciale du spin-orbite sur la dynamique d'aimantation. En se fondant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps, les auteurs montrent que la désaimantation suit un processus en deux étapes : pendant les 5 premières femtosecondes, une partie des électrons se délocalisent via des transitions vers des états excités puis l'interaction spin-orbite entraîne un retournement de spin des électrons

restés localisés. En retirant le couplage spin-orbite du calcul, aucune désaimantation n'est observée, prouvant ainsi son rôle déterminant dans la dynamique de spins [49].

Implication des interactions d'échange

En examinant ces différents modèles, on peut légitimement se poser les questions suivantes : qu'en est-il de l'interaction d'échange ? Quel rôle joue-t-elle durant la désaimantation ultrarapide d'un matériau magnétique ? Ces questions trouvent une résonance particulière en sachant que les temps caractéristiques d'échange entre atomes dans les métaux sont compris entre 10 et 100 fs ce qui correspond aux temps 'classiques' de désaimantation. Comme le souligne J. -Y. Bigot et al., un doute est permis concernant une implication importante des interactions d'échange dans la dynamique ultrarapide d'aimantation [50]. Malgré ces interrogations fondées, peu d'études ont été menées sur ce sujet.

En 2014, Zhang et al. proposent d'étudier les conséquences que pourrait avoir une impulsion ultrabrève sur les interactions d'échange [51]. En simulant un système à deux niveaux, les auteurs montrent que l'interaction d'échange est réduite dans les états excités et que cette diminution dépend de la polarisation de l'excitation. A l'aide d'un hamiltonien incluant une intégrale d'échange dépendante du temps, ils parviennent à modéliser la dynamique de spin (désaimantation, renversement de spin) dans trois configurations magnétiques (ferromagnétique, antiferromagnétique et 'spin-frustrated') en présence ou non d'une impulsion simulant l'interaction d'échange. Dans les deux premiers cas, la présence de l'impulsion permettrait d'accélérer la dynamique de spin de 37 fs. Ce retard serait d'autant plus long que l'impulsion est forte, ce qui est en adéquation avec de précédents travaux [52]. Ce phénomène de décalage temporel est accentué dans le cas de la configuration de 'spin-frustrated' où le retard atteint une valeur de plusieurs centaines de femtosecondes. Fondamentalement, Zhang et al. parviennent, dans ce papier, à démontrer qu'une impulsion laser ultrabrève peut changer dynamiquement l'interaction d'échange induisant ainsi de fortes modifications sur la dynamique de spins.

La première étude expérimentale sur le sujet date de 2012 [53]. Dans ce travail, Mathias et al. utilisent des impulsions UV obtenues par génération d'harmoniques élevées pour sonder spécifiquement un élément lors d'une désaimantation optiquement induite. Deux échantillons ont été étudiés : un alliage de fer et de nickel (permalloy) et un lot de $(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_{0.6}Cu_{0.4}$. Le premier possède une énergie d'échange moyenne environ trois fois plus grande que le second. Dans le cas du permalloy pur, l'aimantation du fer et du nickel décroît rapidement jusqu'à un minimum commun de 70% de l'aimantation totale. Plus surprenant, la désaimantation du fer précède celle du nickel de 10 à 20 fs. L'étude de la dynamique d'aimantation du permalloy dopé Cu montre également un décalage de la désaimantation d'environ 76 fs entre le fer et le nickel. Par ailleurs, les auteurs ne constatent aucune dépendance des retards avec l'intensité de la pompe. Ce dernier résultat écarte l'hypothèse d'une implication du transport superdiffusif de spin ou d'un changement transitoire de l'interaction d'échange (dû par exemple à des électrons chauds) dans l'origine du retard entre les deux éléments. Selon eux, ce phénomène serait directement lié à l'intensité de l'interaction

d'échange entre le fer et le nickel. Sommairement, plus l'énergie d'échange est élevée, plus le retard de désaimantation entre les deux éléments est faible.

Il est important de noter la différence majeure entre ces deux travaux. Selon Zhang et al. [51], c'est l'impulsion laser ultrarapide qui modifie les interactions d'échange au sein du matériau ce qui perturbe la dynamique de spin. Tandis que le travail de Mathias et al. met en évidence l'impact intrinsèque de l'interaction d'échange sur la dynamique d'aimantation [53].

Cette rapide description des différents modèles prouve bien qu'aucun consensus n'a été trouvé sur la question des mécanismes microscopiques de la désaimantation ultrarapide. Malgré des modèles prometteurs (comme le transport superdiffusif ou le couplage cohérent spin-photon), il n'existe pas à ce jour de théorie globale permettant de prédire avec certitude le comportement dynamique des spins dans un matériau magnétique. La question du rôle des interactions d'échange reste encore à élucider.

II.4 Précession

Outre une désaimantation ultrarapide, une impulsion laser peut induire un mouvement de précession de l'aimantation autour d'un champ effectif prenant en compte l'anisotropie (magnéto-cristalline et de forme), le champ démagnétisant et le champ magnétique externe. La première étude expérimentale révélant ce phénomène fût conduite par G. Ju et al. sur un film double-couches de NiFe/NiO à l'aide d'un montage pompe-sonde en configuration TR-MOKE [54]. Fondamentalement, le faisceau laser ultrabref perturbe la direction du champ effectif, engendrant ainsi un déplacement hors-équilibre du moment magnétique. Ce dernier va alors s'aligner le long de la nouvelle position du champ effectif par un mouvement de précession. La modification de la position du champ effectif est engendrée par une variation de l'anisotropie et une réduction du module de l'aimantation $|\vec{M}|$.

Dans les cas où la précession a lieu à température constante (e.g. induite par une impulsion de champ magnétique), la modélisation du mouvement du moment magnétique peut se faire à l'aide de l'équation de LLG (I.12). Lorsque la dynamique est induite optiquement, la variation de la température provoque un changement dynamique du module du vecteur de l'aimantation. Il n'est donc plus possible d'utiliser directement l'équation de LLG. En 2005, Bigot et al. propose un modèle phénoménologique qui se fonde sur les équations de Bloch et sur le modèle à deux températures [28].

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} * \overrightarrow{H_{eff}}(T_e(t), T_l(t), \vec{M}(t)) - \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{relax} \quad (\text{II.22})$$

Le dernier terme correspond à l'amortissement durant la relaxation de l'aimantation, T_e et T_l désigne la température respective des électrons et du réseau.

La variation de $|\vec{M}|$ en fonction de la température est donnée par :

$$|\vec{M}| = \begin{cases} M_s \sqrt{1 - (T_e/T_c)^2}, & \text{si } T_e \leq T_c \\ 0, & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

T_c renvoie à la température de Curie. La température électronique peut être calculée grâce au modèle à deux bains. Il est également possible de déterminer l'évolution en température de l'anisotropie magnéto-cristalline via l'expression de la constante d'anisotropie :

$$K_a(T) = K_a(0) \left(\frac{|\vec{M}(T)|}{|\vec{M}(0)|} \right)^{10} \quad (\text{II.24})$$

Où $K_a(0)$ et $M(0)$ désignent la constante d'anisotropie et l'aimantation à température nulle.

II.5 Le cas des nanoparticules magnétiques

Depuis l'expérience fondatrice de 1996 [5], la dynamique ultrarapide d'aimantation dans des matériaux magnétiques est devenue un sujet d'intenses recherches. Il est néanmoins remarquable de constater que les travaux expérimentaux de femtomagnétisme se portent principalement sur l'étude des films minces. La dynamique ultrarapide d'aimantation dans des nanostructures reste un sujet relativement peu traité. Ceci peut s'expliquer par la difficulté expérimentale de concilier la résolution temporelle et la résolution spatiale [50], mais aussi par la nécessité d'avoir une puissance d'excitation laser suffisamment importante pour obtenir un signal dynamique exploitable [55] tout en évitant la destruction de l'échantillon. Il existe toutefois plusieurs travaux notables sur le sujet, dont nous donnons un aperçu non exhaustif dans ce qui suit.

Etude de la précession

La première étude expérimentale portant sur la dynamique ultrarapide d'aimantation dans une assemblée de nanoparticules a été menée dans notre équipe en 2006. Le groupe de J. -Y. Bigot [56] a réussi à déterminer la trajectoire du vecteur aimantation dans des nanoparticules de cobalt de différentes tailles (2.5 nm, 4 nm, 10 nm) (figure II.6). Ils observent alors un mouvement de précession rapidement amorti et ce phénomène est d'autant plus marqué que les nanoparticules sont petites.

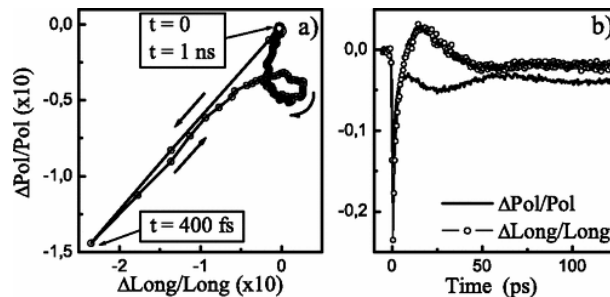


Fig. II.6 – Dynamique d'aimantation de nanoparticules de 4 nm. (a) Trajectoire de l'aimantation. (b) Dynamique d'aimantation en configuration polaire et longitudinale [56].

En se fondant sur la théorie de Brown, les auteurs ont pu constater que les trois paramètres temporels : τ_0 (préfacteur du temps de relaxation de Néel), $1/\gamma_0 H_c$ (période précession) et η (l'amortissement) avaient le même ordre de grandeur. Ceci signifie que la précession est amortie avant qu'un retournement de l'aimantation puisse se produire.

Une étude publiée dans Nanoletters montre que la dynamique ultrarapide d'aimantation mesurée par TR-MO Faraday peut permettre de distinguer les différences structurales entre deux phases d'un même échantillon [57]. Dans un premier temps, l'étude porte sur une assemblée de nanoparticules coeur-coquille de cobalt-platine ayant une température de blocage de 66 K. Comme le montre la figure II.7 (a), aucun mouvement de précession n'est visible durant la relaxation de l'aimantation. En procédant à un recuit sur l'échantillon initial, les auteurs constatent une aug-

mentation remarquable de la température de blocage à 347 K, passant ainsi d'un régime superparamagnétique à un régime ferromagnétique. Cette modification de structure des nanoparticules leur a permis d'observer un mouvement de précession de l'aimantation à température ambiante (figure II.7 (b)).

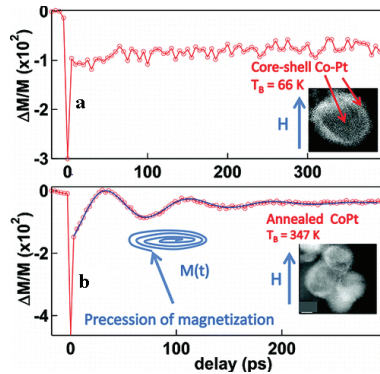


Fig. II.7 – Dynamique d'aimantation dans des nanoparticules de coeur-coquille de cobalt (a) natives (b) recuites [57].

Cette étude démontre que le régime superparamagnétique est caractérisé par un mouvement de précession très fortement amorti, confirmant ainsi les travaux de Andrade et al. [56].

Effets des interactions entre les nanoparticules

Plusieurs études se sont penchées sur les effets des interactions entre nanoparticules sur la dynamique d'aimantation [58] [59]. Les travaux de Rana et al. portent sur les conséquences dynamiques que peut engendrer une variation de la distance inter-particule S dans une assemblée de nanostructures cubiques de $Ni_{80}Fe_{20}$. Les mesures, effectuées grâce un montage pompe-sonde intégrant un microscope résolu en temps exploitant l'effet Kerr magnéto-optique, ont permis de mettre en évidence une transition du régime de nanoparticule isolée (grande distance inter-particule) vers un régime fortement couplé. Les auteurs ont en effet observé un mode précessionnel unique pour les distances supérieures à 75 nm, et dont la fréquence augmente avec une diminution de S . Avec la plus petite distance, ils notent une séparation du mode résonant avec l'apparition d'un mode de plus basse fréquence. Appuyé par un modèle théorique, les auteurs attribuent cette dérive en fréquence et cette transition de phase aux effets des interactions dipolaires et quadripolaires entre nanoparticules.

Etude de la relaxation de la dynamique d'aimantation

Après la désaimantation ultrarapide d'un matériau magnétique, il est possible d'observer une ré-aimantation partielle du système. Ce phénomène, appelé relaxation, a été l'objet de plusieurs travaux. En 2008, Hsia et al. proposent d'étudier la dynamique d'aimantation de nanoparticules de Fe_3O_4 grâce à un montage pompe-sonde exploitant l'effet Faraday magnéto-optique résolu en temps [60]. Ils observent alors une désaimantation ultrarapide en 100 fs suivie d'une relaxation en deux temps : une étape rapide (quelques picosecondes) et une étape lente (quelques centaines

de picosecondes). En menant une étude en densité d'excitation laser, les auteurs ont également constaté que le taux de désaimantation et l'amplitude de l'ajustement exponentielle de la relaxation lente augmentent avec la densité d'excitation (figure II.8 b).

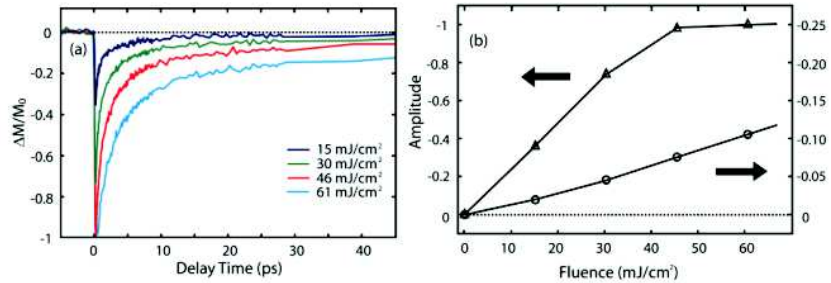


Fig. II.8 – (a) Etude en intensité de la dynamique d'aimantation dans des nanoparticules de Fe_3O_4 de 4.5 nm. (b) Dépendance en intensité du taux de désaimantation (triangle), de l'amplitude de l'ajustement exponentielle de la relaxation phase lente (cercle) [60].

Par ailleurs, la relaxation d'aimantation lente se déroule à des échelles de temps similaires à la relaxation électronique quelque soit la densité d'excitation laser, suggérant ainsi que cette relaxation lente revoie à la relaxation électronique de l'état excité vers l'état fondamental. La partie rapide de la relaxation d'aimantation est quant à elle attribuée à un rétablissement partiel de l'ordre ferrimagnétique précédant la relaxation électronique.

La même équipe a publié en 2010 un papier qui démontre qu'en augmentant la concentration en cobalt dans des nanoparticules de $Co_xFe_{3-x}O_4$ le temps de relaxation spin-réseau (temps long de la relaxation) augmente linéairement jusqu'à atteindre une saturation [61]. Les auteurs y voient l'effet des interactions spin-orbite qui augmentent avec la concentration en cobalt entrainant ainsi une relaxation plus lente.

De plus, une étude en taille des nanoparticules montre que l'effet de la concentration en cobalt sur la relaxation est d'autant plus faible que les nanoparticules sont petites ; et que plus cette concentration est importante plus la dépendance du temps de relaxation sur la taille est faible. Ces observations traduisent, selon les auteurs, une dépendance moins marquée des variations de stoechiométrie à la surface sur le couplage spin-orbite qu'à l'intérieur des nanoparticules.

Effets de taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules s'avère être un facteur déterminant dans l'étude de la dynamique ultrarapide d'aimantation. Evidemment, elle détermine le régime magnétique du matériau (superparamagnétique ou ferromagnétique), mais d'autres effets sont également à noter.

Grâce à des mesures de rotation Faraday résolues en temps sur des nanocristaux de Fe_3O_4 , Hsia et al. ont pu observer que le temps long de la relaxation augmentait avec le diamètre des nanoparticules (figure II.9 (a)) [62]. Selon eux, ce phénomène résulte des interactions spin-orbite, plus importantes dans les petites nanoparticules.

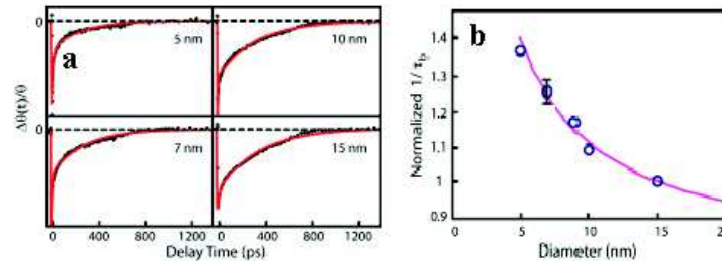


Fig. II.9 – (a) Variation de la rotation Faraday résolue en temps de nanocristaux de Fe_3O_4 de taille différente. (b) Variation du temps de relaxation avec la taille des nanoparticules (cercle) et modèle théorique associé (ligne) [62]

A l'aide d'un modèle prenant en compte la contribution de la surface dans le calcul de l'énergie de relaxation, les auteurs montrent que l'efficacité du temps de relaxation est trois fois plus grande à la surface des nanocristaux qu'à l'intérieur (figure II.9 (b)).

D'autres travaux se sont efforcés à étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur leur mouvement de précession [63] [64]. Il a ainsi été montré que plus le diamètre des particules de Ni était important plus le terme d'amortissement α_{eff} était faible (figures II.10 (a) et (c)). En faisant varier le champ magnétique externe, on constate également une forte dépendance en champ de α_{eff} pour les particules $> 2\mu m$ alors qu'aucune variation n'est à relever pour les nanoparticules $< 1\mu m$.

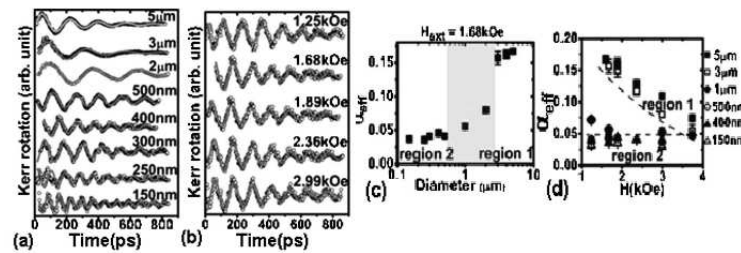


Fig. II.10 – (a) Rotation Kerr résolue en temps de particules de Ni de taille différente avec un champ externe de 1.68 kOe. (b) Rotation Kerr résolue en temps d'une particule de Ni de 400 nm pour plusieurs intensité de champs. (c) Variation de α_{eff} avec le diamètre des particules. (d) Valeur de l'amortissement pour des diamètres différents en fonction du champ magnétique appliqué [64].

L'analyse du spectre fréquentiel révèle deux modes résonants pour chaque type de particules : un mode précessionnel principal et un mode de plus basse fréquence. Dans le cas des particules de $5\ \mu m$ avec un fort champ magnétique, ces deux modes sont largement espacés (figure II.11(a)). En réduisant l'intensité du champ, le mode précessionnel décroît en fréquence alors que le mode de basse fréquence augmente. Ce rapprochement fréquentiel des modes est susceptible d'ouvrir une nouvelle voie de dissipation d'énergie pouvant provoquer le renforcement de l'amortissement du mouvement de précession observé dans les nanoparticules $\geq 1\ \mu m$. Concernant les nanoparticules de $400\ nm$, la variation du champ magnétique ne provoque aucune variation fréquentielle des deux modes, l'amortissement est donc plus faible dans ce cas.

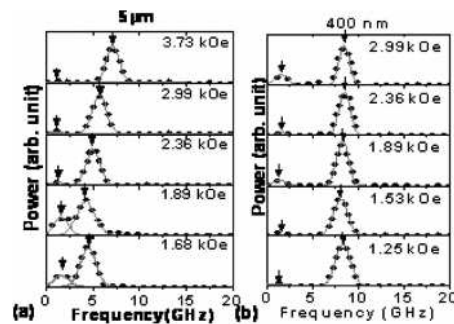


Fig. II.11 – Spectre de la transformée de Fourier rapide de la dynamique ultrarapide pour les particules de $5\ \mu m$ (a) et $400\ nm$ (b) [64].

Effets des plasmons de surface sur les dynamiques électroniques et d'aimantation dans des nanostructures

Lorsqu'une onde lumineuse interagit avec des nanoparticules métalliques, il est possible d'assister au phénomène de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). A la surface d'un métal, les électrons, très mobiles, ont la propriété d'osciller collectivement à une fréquence propre à chaque matériau. Ainsi quand la fréquence de la lumière excitatrice est proche de celle du LSPR, on observe une augmentation importante de l'amplitude des ondes électromagnétiques à proximité des nanoparticules. On assiste alors à un renforcement drastique de l'absorption, de la fluorescence, de la génération de seconde harmonique, de la diffusion Raman et d'autres processus non-linéaires [65].

L'une des premières études dynamiques portant sur ce sujet été réalisée à Strasbourg en 1998 [66]. Ces travaux mettent en évidence un ralentissement de la dynamique électronique à la résonance de plasmon de surface dans des nanoparticule d'argent qui n'apparaît pas dans les films métalliques. En outre, les auteurs démontrent que la dynamique de relaxation électronique dépend non seulement de la taille des nanoparticules mais aussi de la nature de la matrice hôte.

Concernant les effets des plasmons de surface sur l'aimantation des nanoparticules, il faut attendre 2009 pour observer pour la première fois un renforcement de la rotation Faraday optique dû au LSPR dans une nanostructure composée de maghémite et d'or [67]. Dans une suite logique, il a été récemment démontré, grâce à des nanoparticules hybrides Ag-Co, la possibilité de renforcer la désaimantation ultrarapide en profitant du phénomène de résonance de plasmon de surface localisé [55].

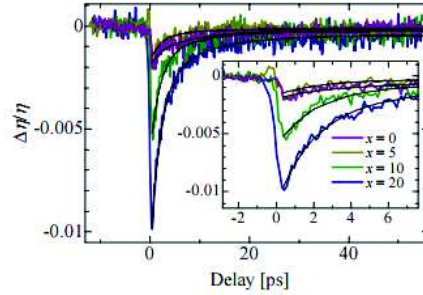


Fig. II.12 – Signal dynamique de l'ellipticité Faraday de film de $(Ag_x, Co) : TiO_2/TiO_2$ avec une densité d'excitation de pompe de $0.06 mJ/cm^2$ [55]

Conclusion

Le travail pionnier de E. Beaurepaire et J.-Y. Bigot en 1996 a permis l'émergence de tout un pan de la physique de la matière condensée [5], et aujourd'hui encore les mécanismes impliqués dans la désaimantation ultrarapide restent très largement débattu. Des modèles tels que le transport superdiffusif ou le couplage cohérent spin-phonon sont très prometteurs et de nombreuses études théoriques et expérimentales en découlent. Depuis quelques années, des travaux expérimentaux tentent de comprendre le rôle joué par les interactions d'échange lors de la dynamique ultrarapide de spins. Une partie de ce travail de thèse s'inscrit pleinement dans cet objectif. Pour se faire, nous avons étudié la dynamique ultrarapide d'aimantation dans des nanoparticules de ferrite. Comme nous avons pu le voir dans cette partie, la littérature sur ce sujet est relativement peu développée. Cela s'explique par la difficulté d'obtenir des signaux exploitables, stables et reproductibles avec ce type d'échantillon. Le chapitre suivant détaille les méthodes expérimentales que nous avons suivies tout au long de cette thèse.

Chapitre III

Montages expérimentaux de magnéto-optique résolue en temps

III.1 Description du système laser femtoseconde

Un système laser femtoseconde est constitué de deux principaux étages : un oscillateur, qui permet de produire des impulsions ultracourtes de quelques nanojoules et un amplificateur dont la fonction est d'augmenter l'énergie des impulsions. La génération de lumière visible peut être réalisée à l'aide d'un amplificateur paramétrique optique (OPA), la dernière partie est dédiée à la présentation théorique d'un tel instrument.

III.1.1 Oscillateur

Produire un train d'impulsions ultra-rapides nécessite de prendre en compte plusieurs facteurs :

Le milieu de gain

Selon la version temps-fréquence du principe d'incertitude, une impulsion laser d'une durée Δt doit avoir un spectre d'une largeur spectrale $\Delta\omega$ telle que :

$$\Delta t \cdot \Delta\omega \geq 1/2 \quad (\text{III.1})$$

Il est alors possible de relier le temps à la fréquence $\Delta\nu$ par la relation :

$$\Delta t \cdot \Delta\nu \geq K \quad (\text{III.2})$$

Où K est une constante dépendante du profil temporel de l'impulsion ($K = 0.441$ pour une gaussienne). L'égalité de l'expression [III.2](#) détermine la plus courte durée théorique de l'impulsion étant donné sa largeur spectrale et son profil temporel.

Ainsi la première condition à remplir pour produire des impulsions ultracourte est d'avoir un milieu de gain présentant une grande largeur spectrale. Typiquement, on utilise un cristal de saphir dopé titane ($Ti : Sa$). Ce matériau présente de nombreux avantages : une large bande spectrale (de 600

nm à $1\ \mu\text{m}$), une bonne conductivité thermique qui permet une dissipation efficace de la chaleur et une grande stabilité mécanique.

Le blocage de modes

La grande largeur spectrale du milieu actif induit un nombre important de modes longitudinaux participant à l'émission de l'impulsion. Il est donc indispensable de fixer la relation de phase entre tous ces modes afin qu'ils interfèrent entre eux de manière constructive en un point de la cavité et de manière destructive en tout autre endroit. Une impulsion est alors créée et circule au sein du résonateur. Le temps séparant les impulsions en sortie de l'oscillateur est le temps pris par une impulsion pour faire un aller-retour dans la cavité.

Il existe deux types de techniques pour verrouiller la relation de phase : le blocage de modes actif et le blocage de modes passif. Le premier repose sur l'utilisation d'un modulateur acousto-optique permettant de moduler périodiquement les pertes de la cavité. Le modulateur est constitué d'un matériau possédant une grande qualité optique (e.g. quartz) et dont les faces sont disposées parallèlement à la propagation de la lumière. L'une des faces est équipée d'un transducteur piezo-électrique permettant de générer des ondes acoustiques. Cela induit une sorte de réseau dont l'indice de réfraction dépend du temps. Placé dans la cavité, le modulateur va induire une diffraction et un décalage fréquentiel sinusoïdal de la lumière qui le traverse. Après le passage dans le modulateur, les faisceaux diffractés et non diffractés sont réfléchis, une certaine portion de chaque rayon est alors diffractée une nouvelle fois.

Avec une fréquence de modulation égale à ω , le pseudo-réseau est successivement actif et inactif à une fréquence de 2ω . Si la modulation est synchronisée avec le temps d'aller-retour dans la cavité ($2\omega = c/2L$), le modulateur diffracte la lumière hors de la cavité lorsque le réseau est actif. Dans le domaine fréquentiel, ces pertes 'transmettent' leur modulation aux autres ondes traversant le modulateur (figure III.1). Ce dernier permet donc de communiquer une phase à tous les modes longitudinaux de la cavité.

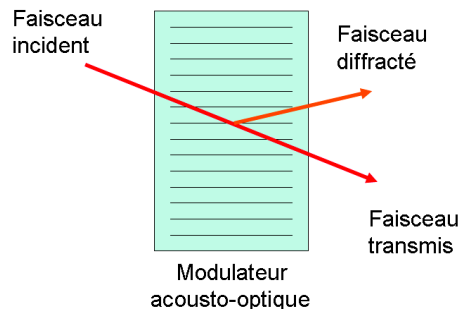


Fig. III.1 – Principe du modulateur acousto-optique.

Le blocage de mode passif se fonde sur l'utilisation d'un matériau absorbant saturable. Ce dernier permet une modulation plus rapide que les modulateurs précédemment cités, les impulsions générées sont donc en général beaucoup plus courtes. Une des techniques les plus répandues de blocage de modes passif est l'utilisation de l'effet Kerr optique. Lorsqu'une impulsion gaussienne se propage dans un milieu non-linéaire (tel qu'un cristal de titane :saphir), le centre du faisceau, plus intense, voit un indice de réfraction plus fort que le bord du faisceau. Ce gradient d'indice est comparable à une lentille de focale dépendante de l'intensité du faisceau induisant ainsi un phénomène d'autofocalisation. Pour provoquer le verrouillage des modes, il suffit alors d'ajouter une fente après le cristal afin de couper les composantes continues (d'intensité faible) et ainsi ne garder que les composantes impulsionnelles.

La compensation de la dispersion de vitesse de groupe

Les propriétés dispersives du cristal et des éléments optiques présents dans la cavité engendrent un élargissement temporel non négligeable de l'impulsion. En effet, la dépendance de l'indice de réfraction du milieu en fonction de la longueur d'onde induit une différence de vitesse de groupe entre les fréquences de l'impulsion. Cet effet est connu sous le nom de dispersion de vitesse de groupe v_G . Dans un système laser femtoseconde, la dispersion est positive ($v_G(\text{bleu}) < v_G(\text{rouge})$), il est possible de compenser ce phénomène en utilisant soit des prismes soit des réseaux de diffraction (figure III.2).

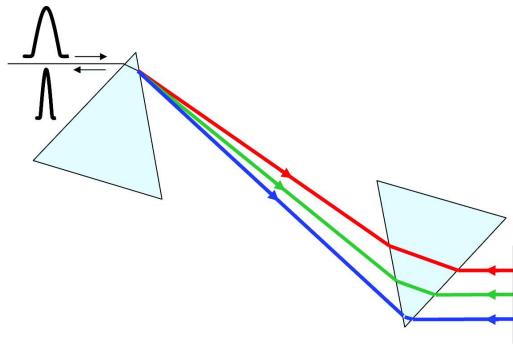


Fig. III.2 – Compensation de la dispersion de vitesse de groupe par des prismes.

Dans la première configuration, la diffraction dans le prisme initial engendre une déviation plus importante des longueurs d'onde dans le bleu que des longueurs d'onde dans le rouge. En disposant astucieusement le deuxième prisme, il est possible d'augmenter le chemin optique du rouge par rapport à celui du bleu. Un miroir oblige alors le faisceau à un second passage dans le système permettant de doubler l'effet et de recombinaison le faisceau.

III.1.2 Chaîne CPA

En sortie d'oscillateur, l'énergie par impulsion est de l'ordre de quelques nanojoules, ce qui s'avère être trop faible pour la plupart des applications menées en laboratoire. Une première idée serait donc d'amplifier directement l'impulsion à l'aide d'un milieu à fort gain. Cette technique présente malheureusement de forts désavantages : en se propageant dans le milieu actif, les impulsions peuvent atteindre des intensités crêtes très importantes pouvant mener au phénomène d'autofocalisation précédemment décrit. Les conséquences de ces effets non-linéaires peuvent être dramatiques : endommagement du cristal, distorsion du front d'onde du faisceau... Il s'agit donc de limiter la valeur de l'intensité crête I_c de l'impulsion, donnée par la formule suivante :

$$I_c = \frac{E}{S \cdot \Delta t} \quad (\text{III.3})$$

Où E désigne l'énergie par impulsion, S la surface du faisceau et Δt la durée d'une impulsion.

D'après cette expression, il est possible de diminuer I_c en augmentant soit S soit la durée de l'impulsion. La technique CPA (Chirped Pulse Amplification) exploite la seconde solution.

Développée par Mourou [68] en 1988, la chaîne CPA se décompose en trois temps : élargissement temporel de l'impulsion, amplification puis compression (figure III.3).

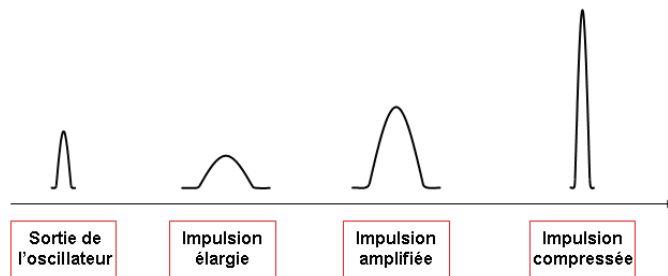


Fig. III.3 – Principe de la chaîne CPA

Étireur

L'étirement de l'impulsion se fait à l'aide d'une paire de réseau de diffraction : comme nous pouvons le voir sur le schéma III.4, les courtes longueurs d'onde vont effectuer un chemin plus long que les longueurs d'onde élevées, provoquant ainsi une dispersion de vitesse de groupe. L'étireur permet donc un étalement spatial des fréquences du spectre de l'impulsion induisant un élargissement temporel de celle-ci. Typiquement, la durée de l'impulsion passe de quelques dizaines de femtosecondes à quelques centaines de picosecondes.

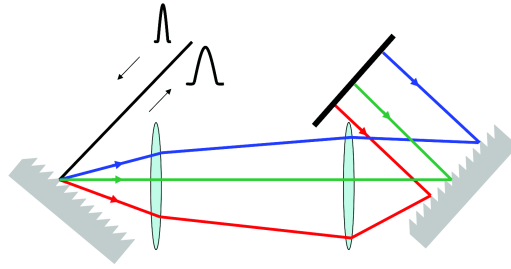


Fig. III.4 – Principe de l'étireur dans une chaîne CPA.

Etage amplificateur

Une fois assuré que l'intensité crête de l'impulsion est suffisamment faible, l'amplification s'effectue dans une cavité possédant un milieu actif à fort gain comme dans les lasers standards. La plupart des systèmes lasers femtosecondes sur lequel nous avons travaillé possèdent un deuxième étage d'amplification appelé cavité régénérative. Cette dernière est une cavité amplificatrice qui permet à l'impulsion d'effectuer plusieurs passages dans un second milieu actif. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.5, après être passé une première fois dans le milieu de gain, l'impulsion traverse la cellule de Pockels 1 provoquant une rotation de 90° de sa polarisation. Le double passage à travers la lame quart d'onde rétablit son orientation initiale. Durant le processus d'amplification, la seconde cellule de Pockels est inactive : l'impulsion circule ainsi librement dans la cavité régénérative. Après plusieurs aller-retour, l'impulsion amplifiée peut quitter le résonateur : la cellule de Pockels 2 est alors activée par effet électro-optique. Cette dernière engendre une rotation de 90° de la polarisation de l'impulsion, ce qui provoque la réflexion du faisceau sur le polariseur. L'impulsion est ensuite envoyée vers le compresseur.

Généralement, le milieu de gain est un barreau de Ti:Sa. Le pompage est effectué par un laser à diode émettant à 530 nm. Le gain d'une cavité régénérative peut être supérieur à 10^6 .

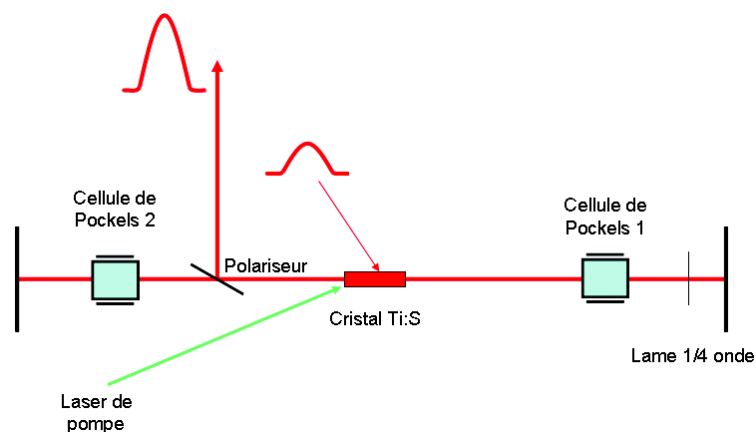


Fig. III.5 – Chemin d'une impulsion dans une cavité régénérative.

Compresseur

La compression permet de redonner à l'impulsion élargie une durée aussi proche que possible de celle de l'impulsion sortant de l'oscillateur. Dans la majorité des cas, des réseaux de diffraction sont utilisés afin d'induire une dispersion négative. La configuration est décrite en figure III.6.

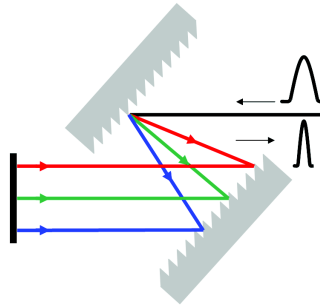


Fig. III.6 – Principe du compresseur à réseaux.

III.1.3 Amplificateur Paramétrique Optique (OPA)

Comme nous le verrons, nos expériences requièrent l'utilisation de sources émettant dans le visible. Nous avons pour cela utilisé un amplificateur paramétrique optique dont le fonctionnement théorique est décrit dans ce qui suit.

L'amplification paramétrique est un phénomène d'optique non-linéaire d'ordre 2 qui permet d'amplifier un faisceau incident de faible puissance (signal de pulsation ω_1) grâce à un faisceau beaucoup plus puissant (pompe ω_3) en passant à travers un cristal non-linéaire et de générer un troisième faisceau (le complémentaire de pulsation ω_2) correspondant à la différence de fréquence entre les deux ondes incidentes.

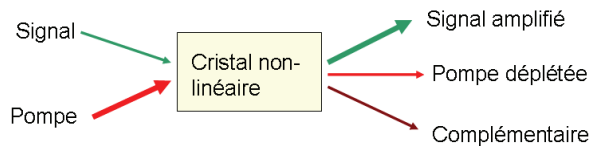


Fig. III.7 – Principe de l'amplification paramétrique.

Essayons de décrire la propagation des différents faisceaux lors de ce phénomène d'amplification paramétrique. Dans un premier temps, en se fondant sur les équations de Maxwell, il est possible d'exprimer l'équation générale de propagation d'une onde dans un milieu non-linéaire :

$$\nabla^2 E_n - \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P_n^{NL}}{\partial t^2} \quad (\text{III.4})$$

E_n renvoie au composant du champ électrique total de fréquence n , P^{NL} est la partie non-linéaire du vecteur polarisation et $\epsilon^{(1)}$ désigne le tenseur diélectrique.

Par ailleurs, la composante de polarisation non linéaire au deuxième ordre décrivant le phénomène de génération de différence de fréquence s'écrit :

$$P_2(\vec{r}, t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_3(\vec{r}) \cdot E_1^*(\vec{r}) \cdot e^{-i(\omega_3 - \omega_1)t} + c.c \quad (\text{III.5})$$

$\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et ϵ_0 correspond à la permittivité du vide. Si on suppose que le faisceau laser se propage suivant la direction z , est de pulsation ω_j et possède un champ électrique E_j uniforme dans le plan (x,y), on peut écrire :

$$E_j(z, t) = E_j(z) e^{-i\omega_j t} + c.c \quad (\text{III.6})$$

$$E_j(z, t) = A_j(z) e^{i(k_j z - \omega_j t)} + c.c \quad (\text{III.7})$$

Où A_j est l'amplitude de l'onde. Pour une direction de propagation et de polarisation donnée, il est possible de définir un coefficient d_{eff} qui renvoie à l'efficacité des processus non-linéaires du deuxième ordre au sein du cristal non-linéaire. En admettant que la symétrie du cristal permet d'écrire : $d_{eff} = 1/2 \cdot \chi^{(2)}$, on peut donc reformuler III.11 :

$$P_2(z, t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} A_3(z) \cdot A_1^*(z) \cdot e^{i(k_3 - k_1)z} \cdot e^{-i\omega_2 t} + c.c \quad (\text{III.8})$$

$$P_2(z, t) = 4\epsilon_0 \cdot d_{eff} A_3(z) \cdot A_1^*(z) \cdot e^{i(k_3 - k_1)z} \cdot e^{-i\omega_2 t} + c.c \quad (\text{III.9})$$

En injectant III.7, III.9 dans l'équation générale de propagation III.4 et en notant bien que les champs ne dépendent que de z :

$$\frac{d^2 A_2}{dz^2} + 2ik_2 \frac{dA_2}{dz} = -\frac{4d_{eff}\omega_2^2}{c^2} A_3 A_1^* e^{i(k_3 - k_1 - k_2)z} \quad (\text{III.10})$$

En supposant que l'enveloppe varie lentement pendant une période d'oscillation (approximation de l'amplitude lentement variable) :

$$\left| \frac{d^2 A_2}{dz^2} \right| \ll \left| k_2 \frac{dA_2}{dz} \right| \quad (\text{III.11})$$

L'équation III.10 se simplifie alors :

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{2id_{eff}\omega_2^2}{k_2c^2}A_3A_1^*e^{i(k_3-k_1-k_2)z} \quad (\text{III.12})$$

De la même façon, il est possible de calculer l'équation de propagation de l'onde incidente d'amplitude A_1 :

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{2id_{eff}\omega_1^2}{k_1c^2}A_3A_2^*e^{i(k_3-k_1-k_2)z} \quad (\text{III.13})$$

Dans le cas de l'amplification paramétrique, on peut considérer que ω_3 a une énergie suffisamment grande pour ne pas subir de diminution d'amplitude due aux effets non-linéaires, ainsi A_3 peut être assimilé à une constante.

On se place dans le cas d'un accord de phase idéal tel que :

$$k_3 - k_1 - k_2 = 0 \quad (\text{III.14})$$

En dérivant III.12 selon z , on obtient :

$$\frac{d^2A_2}{dz^2} = \frac{2id_{eff}\omega_2^2}{k_2c^2} \frac{dA_3}{dz} \frac{dA_1^*}{dz} \quad (\text{III.15})$$

$$= \frac{4d_{eff}\omega_1^2\omega_2^2}{k_1.k_2c^4}A_3A_3^*A_2 \quad (\text{III.16})$$

En notant :

$$\kappa^2 = \frac{4d_{eff}\omega_1^2\omega_2^2}{k_1.k_2c^4}|A_3|^2 \quad (\text{III.17})$$

La solution générale de cette équation s'écrit :

$$A_2(z) = C.\sinh(\kappa z) + D.\cosh(\kappa z) \quad (\text{III.18})$$

Avec : $A_2(0) = 0$ et $A_1(0)$ une valeur arbitraire.

$$A_1(z) = A_1(0).\cosh(\kappa z) \quad (\text{III.19})$$

$$A_2(z) = i \left(\frac{n_1\omega_2}{n_2\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{A_3}{|A_3|} A_1^*(0) \sinh(\kappa z) \quad (\text{III.20})$$

La variation selon z des deux amplitudes montre une croissance monotone et un comportement asymptotique en $+\infty$ tendant vers $e^{\kappa z}$. De plus, la phase du complémentaire dépend de celle de la pompe et du signal. Concernant le signal, sa phase ne change pas, seule son amplitude est amplifiée.

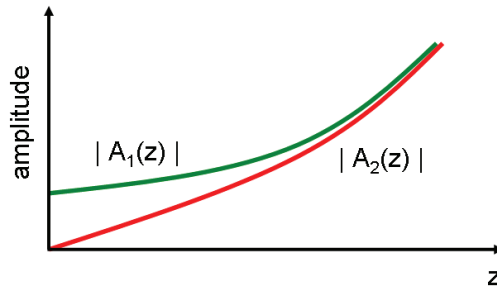


Fig. III.8 – Evolution spatiale de l’amplitude des ondes issues d’une génération de différence de fréquence dans le cas d’un accord de phase parfait.

III.2 Sources laser

Durant ma thèse, plusieurs sources laser femtoseconde ont été utilisées. Chacun des systèmes ayant des particularités propres, nous allons dans cette partie nous attacher à les décrire précisément. Une autre section est consacrée aux différentes caractérisations des impulsions que nous avons effectuées.

III.2.1 Système 5 kHz

La première partie de cette thèse a été réalisée sur un système amplifié provenant de la société *Spectra Physics*. L’oscillateur (*Tsunami*) est pompé par un laser continu (*Millenia*). Le second étage du système est constitué d’un laser de pompe (*Empower*) et d’une cavité régénérative (*Spitfire*).

Tsunami/Millenia

Le milieu de gain de l’oscillateur est un cristal de saphir dopé aux ions titane. L’inversion de population se fait grâce au laser de pompe continu *Millenia* qui émet à 532 nm à une puissance de 5 mW. Le blocage de mode dans le *Tsunami* est réalisé par un modulateur acousto-optique comme nous avons pu le décrire en section III.1.1.

Le spectre en sortie est centré autour de 801 nm et possède une largeur à mi-hauteur de 36 nm. L’énergie par impulsion est de 6 nJ. Par ailleurs, le taux de répétition est de 80 MHz, ce qui correspond à un temps de 12.5 ns entre deux impulsions. On peut noter que le *Tsunami* est doté d’un jeu de prismes permettant de compenser la dispersion de vitesse de groupe engendrée par le milieu de gain.

Spitfire/Empower

L’amplificateur *Spitfire* est pourvu d’un cristal Ti :Sa, pompé par le laser à diode *Empower*. Ce dernier fonctionne en régime impulsionnel avec un taux de répétition de 5kHz, son milieu actif est un barreau de grenat d’yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd :YLF) qui lui permet d’émettre

à 1053 nm. Le faisceau est ensuite doublé dans un cristal LBO. En sortie, les impulsions sont donc centrées autour de 527 nm et possèdent une énergie de 2.5 mJ. Le *Spitfire* est une cavité amplificatrice régénérative. Les impulsions en sortie sont centrées autour de 800 nm et ont une durée moyenne de 50 fs et une énergie de 0.4 mJ.

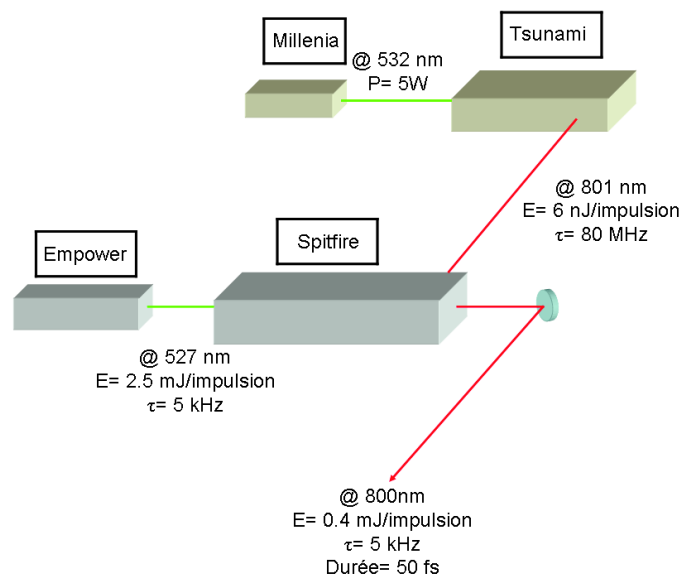


Fig. III.9 – Schéma du système laser femtoseconde 5 kHz.

III.2.2 Système 10 kHz

Les études en température, menées dans ces travaux de thèse, ont été effectuées sur un système laser femtoseconde constitué de deux cavités (*Vitara* et *Legend Elite*, respectivement l'oscillateur et la chaîne CPA) et de deux lasers de pompe (*Verdi* et *Evolution*) fabriqués par l'entreprise *Coherent*. Un amplificateur paramétrique optique a également été utilisé, il s'agit du modèle OPERA développé par *Coherent*.

Vitara/Verdi

Le laser de pompe de l'oscillateur ne possède pas un milieu de gain traditionnel. Les ingénieurs de *Coherent* l'ont remplacé par une puce semi-conductrice pompée optiquement, ce qui permet de réduire drastiquement le bruit sur le spectre de sortie. Après doublage dans un cristal LBO, le spectre du faisceau est centré autour de 532 nm. La puissance de sortie est de 4.80 W.

Le milieu du *Vitara* est un barreau de Ti :Sa. La synchronisation en phase des modes se fait par exploitation de l'effet Kerr optique (cf. III.1.1). La compensation de la dispersion de vitesse de groupe est également assurée par une paire de prismes. Cet oscillateur délivre des impulsions d'une durée de 20 fs, cadencées à 80 MHz et centrées autour de 800 nm. L'énergie par impulsion est de 5.9 nJ.

Legend Elite/Evolution

Grâce à un barreau de Nd/YLF et d'une génération de second harmonique, le laser de pompe *Evolution* émet des impulsions à 527 nm ayant chacune une énergie de 7.5 mJ. L'étage d'amplification du *Legend Elite* est composé de deux sous-niveaux : une pré-amplification et d'une cavité régénérative, tous deux possèdent un milieu actif Ti :Sa. Après ces étapes d'amplification, le faisceau est divisé en deux, une des parties est injectée dans le compresseur à réseaux de la cavité, l'autre est envoyée vers un deuxième compresseur de même type que le premier. Les impulsions en sortie des compresseurs possèdent les caractéristiques suivantes : leur durée est de 26 fs, le taux de répétition est de 10 kHz, leur spectre est centré autour de 800 nm et leur énergie est de 0.6 mJ par impulsion. Un des bras est destiné à être injecté dans un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA). Ainsi cette configuration particulière permet d'optimiser, en jouant sur le compresseur correspondant, l'énergie en sortie d'OPA sans modifier la compression du faisceau centré autour de 800 nm.

Opera

Le faisceau d'entrée, centré autour de 800 nm, est divisé en trois bras d'énergie différente. Une petite partie (1-3 μJ) est utilisée pour produire un continuum de lumière grâce à un cristal de saphir. Ce faisceau de lumière blanche ainsi qu'une portion de la pompe à 800 nm (30-70 μJ)

sont focalisés sur un cristal non-linéaire. Les impulsions sont spatialement et temporellement superposées de manière non-colinéaire au sein du cristal, permettant ainsi d'induire une première amplification paramétrique. Le faisceau complémentaire et la pompe déplétée sont bloqués. L'énergie du signal amplifié est alors compris entre 0.5 et 3 μJ selon la longueur d'onde.

Le reste de la pompe initiale et le signal pré-amplifié sont ensuite superposés colinéairement dans un second cristal non-linéaire. L'énergie du signal augmente drastiquement (entre 10 et 100 μJ), le faisceau complémentaire et la pompe déplétée restent à disposition de l'utilisateur.

Le changement de longueur d'onde s'effectue en modifiant l'angle des cristaux (d'abord au niveau de la pré-amplification puis au niveau de l'amplification) ce qui permet ainsi d'optimiser les accords de phase. Le recouvrement temporel est rendu possible grâce à deux lignes à retard situées sur chaque étage amplificateur.

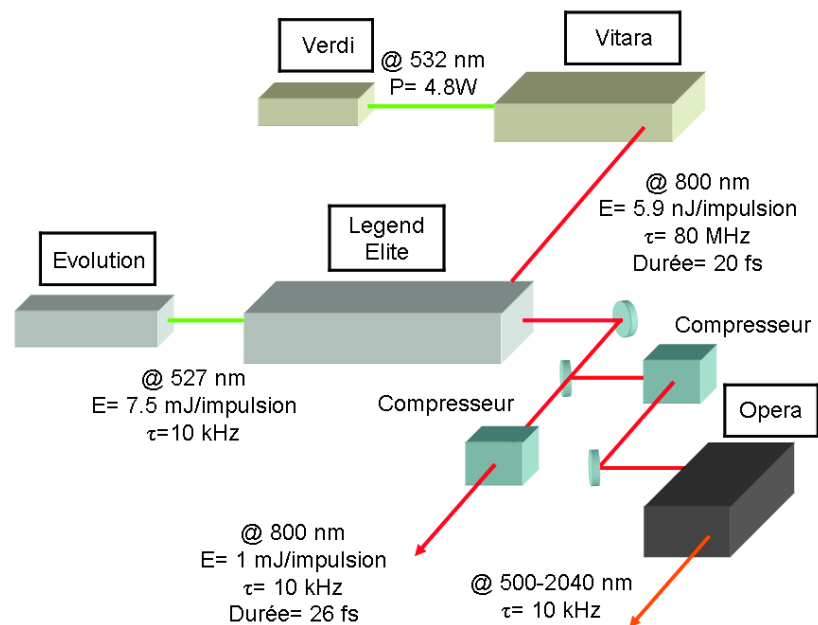


Fig. III.10 – Schéma du système laser femtoseconde 10 kHz.

III.3 Dispositifs expérimentaux et caractérisation

III.3.1 Spectroscopie pompe-sonde résolu en temps

Comme nous l'avons déjà mentionné, la spectroscopie pompe-sonde s'est imposée comme étant l'un des procédés expérimental le plus puissant pour étudier la dynamique ultra-rapide des processus électroniques.

Principe général

Fondamentalement, un tel dispositif combine deux impulsions laser ultra-brèves décalées dans le temps. Le premier faisceau atteignant l'échantillon est appelé 'pompe', il s'agit du plus intense. Un deuxième faisceau, appelé 'sonde', permet de mesurer les effets induits par le faisceau pompe sur les propriétés microscopiques de l'échantillon.

Dans le cas simple d'un système à deux niveaux, le faisceau pompe engendre un transfert de populations de l'état fondamental vers un état excité. Cela mène à un changement de l'absorption de l'échantillon, induisant ainsi un changement de transmission et de réflectivité. La mesure de la dynamique consiste donc à recueillir le signal en fonction du retard relatif t , induit par une ligne à retard motorisée entre la pompe et la sonde. Le signal pompe-sonde I (transmis ou réfléchi) s'écrit :

$$\frac{\Delta I_{SP}(t)}{I_S(t)} = \frac{I_{SP}(t) - I_S(t)}{I_S(t)} \quad (\text{III.21})$$

Où I_{SP} est le signal de la sonde avec la pompe, I_S est le signal de la sonde sans la pompe.

Il est possible de comprendre le principe d'un montage pompe-sonde à l'aide de l'optique non-linéaire. La configuration d'un tel dispositif renvoie à un processus non-linéaire d'ordre 3. L'expression de la polarisation $P^{(3)}$ en fonction de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ s'écrit alors :

$$P^{(3)} \propto \sum_{i,j,k} \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_s; \omega_i; \omega_j; \omega_k) E_i(\omega_i) E_j^*(\omega_j) E_k(\omega_k) \quad (\text{III.22})$$

i, j, k renvoient soit à la pompe p soit à la sonde s si les impulsions pompe et sonde sont présentes. Dans notre cas, toutes les permutations possibles entre E_i, E_j, E_k ne sont pas à prendre en compte. En effet, nous détectons le signal dans la direction de la sonde, ainsi seuls les termes proportionnels à E_s sont pertinents. Par ailleurs, notre configuration expérimentale impose que l'intensité de la pompe soit au minimum dix fois supérieure à celle de la sonde, on peut ainsi négliger le terme $E_s E_s^* E_s$ ainsi que ses permutations.

Il reste alors les termes suivants [69] :

1. $E_s E_p^* E_p$: ce terme traduit la perturbation de la sonde sur la pompe. Il n'est présent qu'aux temps négatifs.
2. $E_p^* E_s E_p$: il s'agit du terme de cohérence. Non nul lorsque le retard entre pompe et sonde est au voisinage de zéro.
3. $E_p E_p^* E_s$: ce terme, dit 'de population', il atteint son maximum aux temps positifs puis décroît exponentiellement.

Implémentation des effets magnéto-optiques dans un dispositif pompe-sonde

Dans la partie II.1, nous avons expliqué l'origine des effets Faraday/Kerr magnéto-optiques. Nous souhaitons maintenant comprendre comment extraire une information magnétique d'un échantillon donné avec un dispositif de type pompe-sonde. Le signal transmis par l'échantillon magnétique voit sa polarisation tourner et devenir légèrement elliptique, on note α l'angle de rotation de l'ellipse et $\epsilon = b/a = \tan(\omega)$ l'ellipticité (cf figure III.11). E_x et E_y correspondent respectivement à la composante du champ électrique suivant l'axe x et y , β étant l'angle entre l'axe des x et le champ électrique.

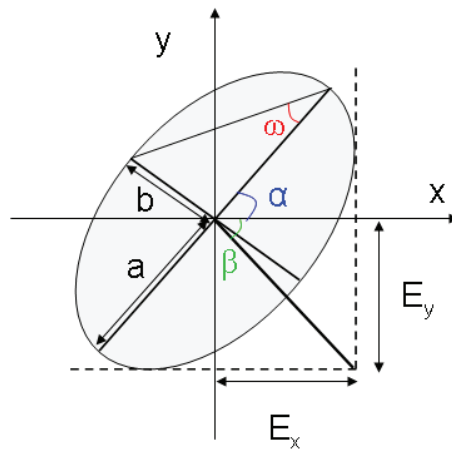


Fig. III.11 — Définition des angles représentant la rotation et l'ellipticité d'un champ électrique E .

Durant nos expériences, nous avons utilisé un pont de polarisation afin d'analyser l'état de la polarisation du faisceau transmis. Ce dernier se compose d'une lame demi-onde tournée d'un angle de 22.5° , d'un prisme de Wollaston et de deux photodiodes pour l'étude de la rotation Faraday (figure III.12). On ajoute une lame quart d'onde orienté selon son axe neutre avant la lame demi-onde pour analyser l'ellipticité Faraday.

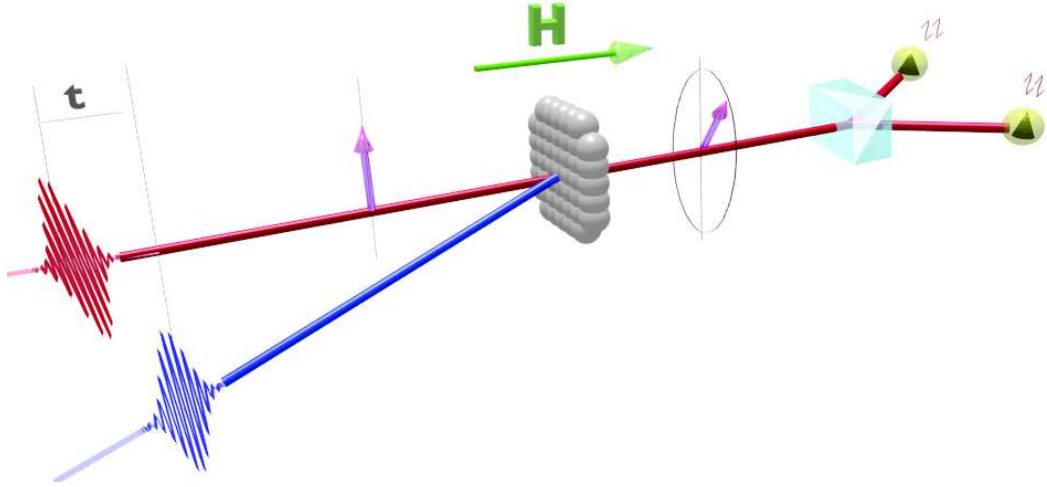


Fig. III.12 – Dispositif expérimental permettant de mesurer la rotation Faraday magnéto-optique statique.

Nous allons démontrer, dans ce qui suit, que ces différentes séquences d'éléments optiques permettent bien de caractériser la polarisation de l'onde transmise en régime statique.

En se plaçant dans le formalisme de Jones, une onde polarisée elliptiquement s'écrit :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\beta)e^{-i\Delta/2} \\ \sin(\beta)e^{i\Delta/2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.23})$$

Avec

$$\Delta = \arctan \left(\frac{2\epsilon}{(1 - \epsilon^2)\sin(2\alpha)} \right) \quad (\text{III.24})$$

Une lame demi-onde tournée de 22.5° s'exprime :

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.25})$$

Le montage complet pour caractériser la rotation Faraday est définie par la séquence suivante projetée en x :

$$E_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta)e^{-i\Delta/2} \\ \sin(\beta)e^{i\Delta/2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.26})$$

$$= \frac{1}{2} \left(\cos(\beta)e^{-i\Delta/2} + \sin(\beta)e^{i\Delta/2} \right) \quad (\text{III.27})$$

Le facteur $1/\sqrt{2}$ provient du fait que le prisme de Wollaston divise l'intensité par 2. Par suite, on peut exprimer l'intensité suivant x et y :

$$I_x = |E_x^2| = \frac{1}{4} (\cos^2(\beta) + \sin^2(\beta) + 2\sin\beta\cos\beta\cos\Delta) \quad (\text{III.28})$$

$$I_y = |E_y^2| = \frac{1}{4} (\cos^2(\beta) + \sin^2(\beta) - 2\sin\beta\cos\beta\cos\Delta) \quad (\text{III.29})$$

Le signal mesuré effectivement est la différence d'intensité entre les deux bras :

$$\Delta I = \sin\beta\cos\beta\cos\Delta \quad (\text{III.30})$$

En considérant que les angles impliqués sont faibles et en utilisant les formules usuelles de trigonométrie, on peut montrer que :

$$\Delta I \approx \alpha \quad (\text{III.31})$$

De la même façon, on peut exprimer la séquence permettant de calculer l'ellipticité. Selon x , on a :

$$E_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\Pi/4} & 0 \\ 0 & -e^{-i\Pi/4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta)e^{-i\Delta/2} \\ \sin(\beta)e^{i\Delta/2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.32})$$

$$= \frac{1}{2} (\cos(\beta)e^{i(\Pi/4-\Delta/2)} + \sin(\beta)e^{-i(\Pi/4+\Delta/2)}) \quad (\text{III.33})$$

Il vient alors :

$$\Delta I = \frac{1}{2} \sin(2\omega) \approx \omega \quad (\text{III.34})$$

Nous avons donc vérifié que les montages proposés permettent bien de mesurer la rotation et l'ellipticité de la polarisation de l'onde transmise par l'échantillon.

Que mesure-t-on ?

Pour chaque échantillon étudié dans ce travail de thèse, nous avons mesuré la dynamique électronique ainsi que la dynamique d'aimantation. Concernant l'étude dynamique des charges, il suffit de détecter le signal transmis à l'aide d'une seule photodiode I . Il est toutefois nécessaire d'effectuer une mesure pour chaque orientation du champ magnétique afin d'éliminer toute contribution magnétique. Par ailleurs, dans le but de réduire le bruit, nous avons réalisé des mesures différentielles à l'aide d'une photodiode de référence qui détecte le signal sonde avant interaction

avec l'échantillon I_{ref} . Ce signal dynamique est ensuite normalisé par le signal statique transmis I_{stat} correspondant :

$$\frac{\Delta T(t)}{T} = \frac{(I(t) - I_{ref})_{+H} + (I(t) - I_{ref})_{-H}}{2I_{stat}} \quad (\text{III.35})$$

Comme nous l'avons vu, l'aimantation est directement proportionnelle à la différence d'intensité ΔI entre les deux bras sortants du prisme de Wollaston. La contribution optique est éliminée en effectuant les mesures dans chaque direction du champ magnétique, puis en les soustrayant entre elles. Une normalisation par le signal statique est également réalisée. Le signal dynamique mesuré est donc :

$$\frac{\Delta M(t)}{M} = \frac{(\Delta I(t))_{+H} - (\Delta I(t))_{-H}}{I_{stat}} \quad (\text{III.36})$$

Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux durant cette thèse. Le premier est un montage pomp-sonde non-dégénéré et résolu en temps, exploitant l'effet Faraday magnéto-optique. La sonde est centrée autour de 800 nm et la pompe autour de 400 nm. Cette dernière longueur d'onde est obtenue par génération de seconde harmonique à l'aide d'un cristal de bêta-borate de baryum (BBO) de 150 μm . Le polariseur situé sur le chemin de la sonde nous assure que la polarisation est bien linéaire (p).

Le faisceau sonde (resp. pompe) est focalisé avec un angle de 50° (resp. 0°) par rapport à la normale à l'échantillon. Le champ magnétique est délivré par un aimant permanent de 0.35 T situé au-dessus de l'échantillon. Les signaux sont détectés par des photodiodes (PD) de manière synchrone via des amplificateurs *Lock-in*. La modulation est réalisée grâce à un chopper, cadencé à 220 Hz, et placé sur le bras de pompe (figure III.13).

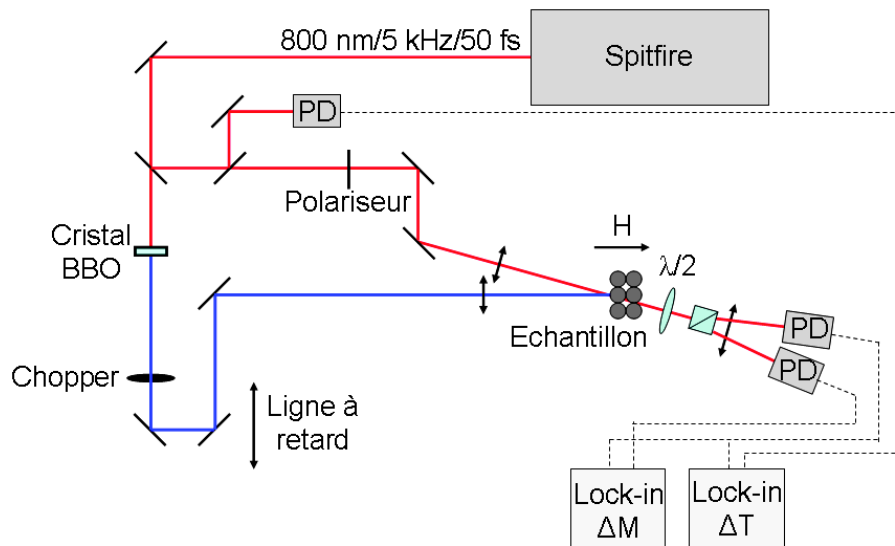


Fig. III.13 – Dispositif expérimental sur le système 5 kHz.

Le second montage est également un dispositif pompe-sonde résolu en temps et exploitant l'effet Faraday magnéto-optique. Deux différences majeures existent avec le montage précédent. Premièrement, il est possible d'utiliser la sortie de l'OPA comme faisceau sonde. Grâce à un jeu de flipper, nous pouvons aussi centrer la sonde autour de 800 nm. La pompe est aussi accordable en longueur d'onde : à 800 et 400 nm. La seconde particularité est l'emploi d'un cryostat fabriqué par la marque *Montana Instrument* fonctionnant en circuit fermé ('helium free'). La température minimale est de 5 K, le système est également pourvu d'un électroaimant de 0.75 T maximum. Par ailleurs, deux platines piezo-électriques (translation verticale et rotation) permettent d'orienter l'échantillon même à basse température (figure III.14).

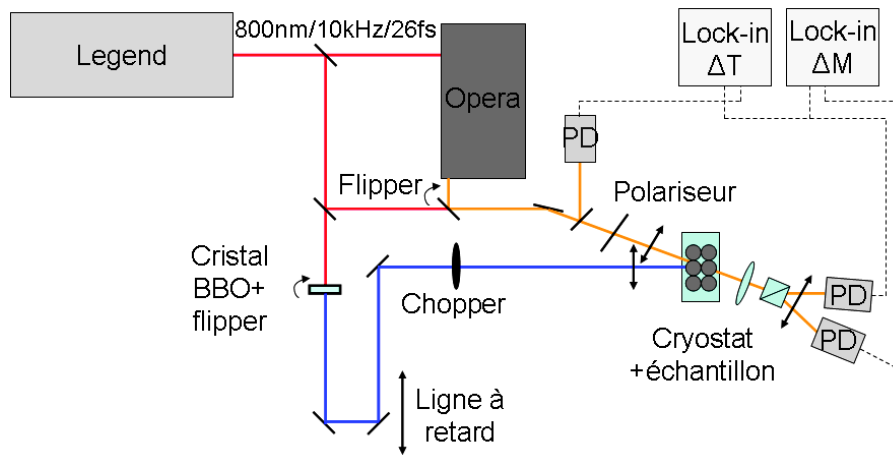


Fig. III.14 – Dispositif expérimental sur le système 10 kHz.

Le faisceau sonde (resp. pompe) fait un angle de 25° (resp. 0°) avec la normale à l'échantillon. Les systèmes de détection et d'acquisition sont identiques à ceux du premier montage.

III.3.2 Résolution temporelle

L'étude des phénomènes dynamiques ultrarapides nécessite de connaître précisément la durée des impulsions. La première partie est destinée à présenter les caractéristiques temporelles et spectrales des impulsions en sortie de chaîne CPA des différents systèmes utilisés. Puis, nous nous intéresserons aux différentes méthodes permettant de mesurer efficacement la résolution temporelle au niveau de l'échantillon.

Autocorrélation interférométrique

Avant d'essayer de déterminer la résolution temporelle de nos montages, il est indispensable de caractériser les impulsions provenant des amplificateurs. Pour cela, nous avons utilisé un autocorrélateur interférométrique commercial nommé *Femtometer*. Il se présente sous la forme d'un interféromètre de Michelson : le faisceau à caractériser est divisé en deux, chaque faisceau parcourt un chemin différent. L'un d'entre eux possède un moteur piezo-électrique permettant de faire varier le retard entre les impulsions de chaque bras. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés colinéairement sur un cristal de BBO. Le recouvrement spatio-temporel des impulsions au sein du cristal engendre alors une génération de seconde harmonique. Le signal interférométrique émis dépend du retard relatif entre les deux impulsions, il s'écrit sous la forme suivante :

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |E_2(t, \tau)|^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |(E(t) + E(t - \tau))^2|^2 dt \quad (\text{III.37})$$

E_2 est le champ de seconde harmonique, $E(t)$ et $E(t_\tau)$ sont les faisceaux incidents.

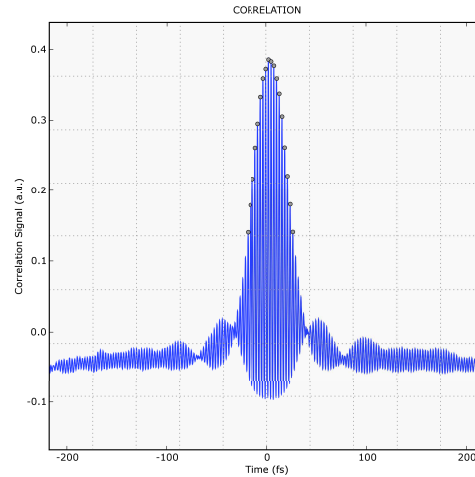


Fig. III.15 – Trace d'autocorrélation interférométrique en sortie du système 10 kHz.

Ce signal, détecté à l'aide d'un photomultiplicateur, permet de connaître en temps réel la durée d'une impulsion en comptant le nombre de franges. La durée d'une frange est estimée par une mesure du spectre effectuée au préalable.

Sur la trace [III.15](#), réalisée à la sortie de l'amplificateur *Legend*, on peut observer que la durée de l'impulsion est de 26 fs (le spectre était centré autour de 800 nm avec une largeur à mi-hauteur

de). L'autocorrélation interférométrique permet également de constater la présence ou non d'une dérive de fréquence de l'impulsion. Sur la figure III.15, on observe clairement des ailes de part et d'autre de l'impulsion. C'est la signature d'une dispersion de vitesse de groupe d'ordre 2 et 3.

La trace d'autocorrélation interférométrique des impulsions en sortie de l'amplificateur Spitfire (non montrée) présentait une durée de 52 fs.

Absorption à deux photons

L'absorption à deux photons est un processus non-linéaire du troisième ordre, prédit en 1931 par Goeppert-Mayer [70] puis confirmé expérimentalement en 1961 [71]. L'absorption à deux photons consiste à exciter un matériau à fort gap à l'aide de deux faisceaux. Ainsi, si deux photons issus de chacune de ces ondes pénètrent simultanément dans le matériau, le système passe de son état fondamental à un état excité (figure III.16).

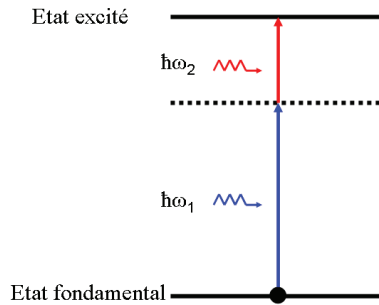


Fig. III.16 – Représentation schématique de l'absorption à deux photons

Ce phénomène n'est observable que si la somme des énergies des deux photons est environ égale à l'énergie de gap du matériau étudié. Le mécanisme d'absorption à deux photons étant un processus cohérent, le signal de transmission sera "l'image" de l'impulsion fondamentale. Ainsi la largeur à mi-hauteur de l'ajustement gaussien de la courbe de transmission correspond alors à la résolution temporelle du montage.

Sur le système 5 kHz, les deux bras du montage sont centrés autour de 800 nm et 400 nm, la somme des énergies des photons est donc de 4.65 eV. Le zinc sulfide (ZnS), dont l'énergie de gap est de 3.91 eV (à 300K), s'avère être un matériau semi-conducteur tout à fait adapté à l'absorption à deux photons à ces longueurs d'onde. Les énergies d'excitation des deux bras doivent être faibles (quelques dizaines de microwatt), dans le cas contraire, des phénomènes de population viendraient causer un élargissement temporel de la gaussienne.

Le fit indique une résolution temporelle de 134 fs. Compte tenu de la durée des impulsions en sortie de chaîne CPA (50 fs), cette valeur ne semble pas réaliste. Il est en effet peu probable que le montage induise une dispersion si élevée. Il est possible que l'échantillon de ZnS utilisé est

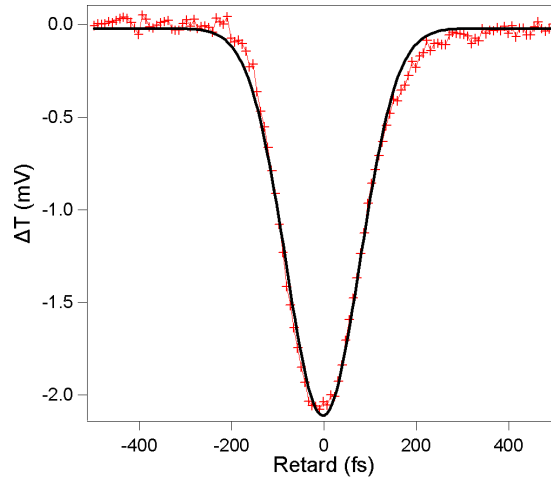


Fig. III.17 – Courbe de transmission de l'absorption à deux photons dans le ZnS (croix rouges) et fit gaussien (trait noir).

trop épais ($50 \mu m$), ce qui aurait eu pour conséquence d'engendrer une grande dispersion dans l'échantillon lui-même. La technique de l'absorption à deux photons s'est donc révélée inadaptée pour déterminer la résolution temporelle de notre montage.

Intercorrélation par génération de différence de fréquence (DFG)

Nous avons donc décidé d'utiliser un intercorrélateur en intensité exploitant la génération de différence de fréquences. Le principe d'un intercorrélateur est très similaire à celui d'un autocorrélateur décrit précédemment. Deux faisceaux de différentes longueurs d'onde sont focalisés sur un matériau possédant une non-linéarité d'ordre deux. La longueur relative des deux bras peut être ajustée afin de faire varier le retard entre deux impulsions. Si ce retard est faible, les deux impulsions vont interagir dans le matériau et ainsi engendrer divers effets non-linéaires dont la DFG. Quand le retard augmente, les impulsions ne seront plus superposées temporellement dans le cristal et les effets non-linéaires disparaîtront. La mesure de la résolution temporelle se fait en mesurant le signal d'intercorrrelation dépendant du retard, donné par :

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\omega_1}(t) \cdot I_{\omega_3}(t - \tau) dt \quad (\text{III.38})$$

En reprenant les notations de la partie III.1.3, on peut exprimer les intensités des différents faisceaux :

$$I_{\omega_1}(t) = |A_1(z_0)| \cdot \left(e^{-\left(\frac{t}{2\Delta t_1}\right)^2} \right) \quad (\text{III.39})$$

$$I_{\omega_3}(t - \tau) = |A_3(z_0)| \cdot \left(e^{-\left(\frac{t - \tau}{2\Delta t_2}\right)^2} \right) \quad (\text{III.40})$$

$A_1(z_0)$ et $A_3(z_0)$ sont les amplitudes des deux ondes incidentes en z_0 , l'exponentielle renvoie au profil gaussien des impulsions dont la durée est notée Δt .

Le signal que nous avons étudié est celui issu de la DFG. Ce choix est dicté par le fait que les faisceaux incidents sont centrés à 800 et 400 nm, le processus de différence de fréquence engendre donc un faisceau centré en 800 nm, facilement détectable par une simple photodiode et un cristal de BBO taillé à un angle de 29° . Selon III.14, les conditions d'accord de phase imposent que $k_2 = k_3 - k_1$, ainsi la détection se fera suivant la géométrie décrite ci-dessous :

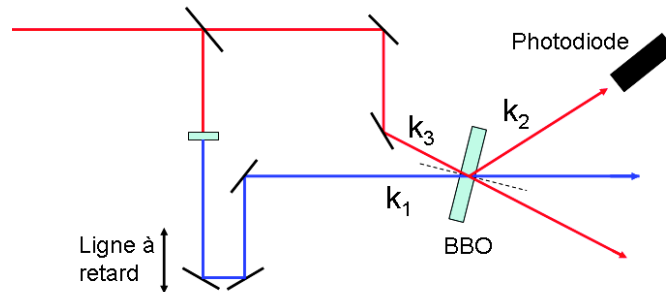


Fig. III.18 – Description du montage de l'intercorrélateur en intensité.

Etant donné qu'à 800 et 400 nm, les conditions d'accord de phase du BBO sont quasi identiques, le cristal de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, est disposé de façon à faire correspondre la bissectrice de l'angle formé par les rayons incidents $\vec{k}_3$ et $\vec{k}_1$ avec la normale au cristal.

Grâce à notre dispositif, nous avons obtenu la trace suivante :

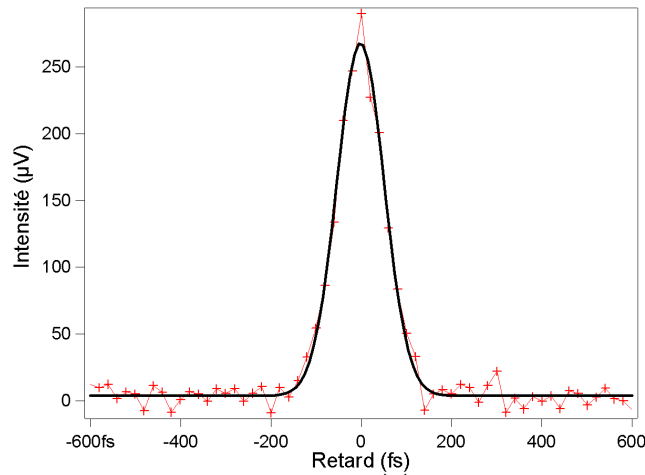


Fig. III.19 – Signal de DFG (croix rouges) et fit gaussien (trait noir).

La largeur à mi-hauteur du fit gaussien indique une résolution temporelle de 75 fs au niveau de l'échantillon. Cette valeur semble beaucoup plus cohérente que celle obtenue par l'absorption à deux photons. L'élargissement de l'impulsion dans le montage est principalement dû à la dispersion de vitesse de groupe dans le cristal de BBO qui double le faisceau pompe.

Conclusion

Les différentes mesures de dynamiques ultrarapides d'aimantation et de charges que nous présenterons ultérieurement ont été réalisées par spectroscopie pompe-sonde résolue en temps exploitant l'effet Faraday magnéto-optique. Pour se faire, plusieurs montages ont été utilisés, chacun ayant ses particularités propres : dans le premier, le faisceau sonde (resp. pompe) est centré à 800 nm (resp. 400 nm) et possède une résolution temporelle de 75 fs. Le second a la caractéristique d'être accordable en longueur d'onde et d'intégrer un cryostat. Le chapitre suivant aborde la question générale du magnétisme dans les oxydes de fer, nous discutons également de la synthèse et de la caractérisation des échantillons étudiés lors de ce travail de thèse.

Chapitre IV

Etude du magnétisme dans les oxydes de fer

Durant ce travail de thèse, nous avons étudié plusieurs types d'oxydes de fer (magnétite et maghémite) sous différentes formes (nanoparticules et films minces). Les motivations sont nombreuses : tout d'abord, ces matériaux constituent un excellent modèle de système fortement corrélé. Les spins, les électrons et les phonons sont fortement couplés dans ces solides et une perturbation extérieure peut vivement modifier le matériau. Il est ainsi possible grâce une impulsion laser de porter le système dans un état final interdit à l'équilibre, les études dynamiques sont donc particulièrement bien adaptées à ces types d'échantillons [72].

Les systèmes fortement corrélés se caractérisent également par des interactions entre électrons pouvant dominer l'énergie cinétique. Cela induit des propriétés originales comme la supraconductivité à haute température critique, le ferro et l'antiferromagnétisme, ou encore des transitions isolant-métal. Ces deux derniers points constituent les axes centraux de ce manuscrit. Nous verrons en effet qu'il est possible de mettre en évidence, grâce à des signaux TR-MO Faraday, des modifications des interactions d'échange (superéchange) ainsi qu'une transition isolant-métal dans la magnétite.

Outre leur intérêt fondamental, les oxydes de fer offrent de prometteuses applications. La polarisation totale en spin des électrons de Fermi ainsi que leur haute température de Curie en font de très bons candidats à l'électronique de spin [73]. L'utilisation de ces matériaux sous forme de nanoparticules ouvrent encore plus le champ des possibles : traitement de cancer par hyperthermie [11], capteurs magnétiques [12] ou encore stockage d'énergie [13].

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude structurale, électronique et magnétique de la magnétite et de la maghémite. La deuxième détaille le mode opératoire de la synthèse des échantillons étudiés dans ce travail. Enfin, nous exposerons les différentes caractérisations statiques obtenues par SQUID et par spectromètre magnéto-optique.

IV.1 Propriétés des échantillons

IV.1.1 Structure

Fe_3O_4

La magnétite (Fe_3O_4) possède une structure de spinelle inverse. Décrite pour la première fois en 1915 par Bragg [74] et Nishikawa [75], elle se caractérise par une organisation des anions (ici O^{2-}) en réseau cubique face centré. Leur empilement compact conduit à la formation de deux types de sites, occupés par les cations (ici les ions ferreux) : des sites tétraédriques (site A) et des sites octaédriques (site B). La principale différence de la magnétite avec les autres oxydes de fer est la présence combinée d'ions fer divalents (Fe^{2+}) et d'ions fer trivalents (Fe^{3+}). Les sites A sont occupés par les ions trivalents et les sites B par les ions divalents et trivalents. La formule exacte s'écrit : $(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$.

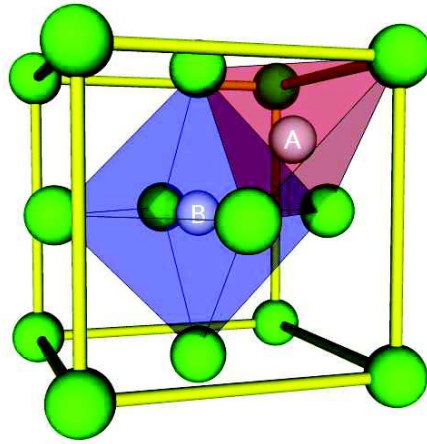


Fig. IV.1 – Représentation d'une structure spinelle (figure tirée de [76]).

$\gamma\text{-}Fe_2O_3$

La maghémite ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) est obtenue par oxydation de la magnétite. Elle adopte également une structure de spinelle inverse. La nature des cations dans la maghémite diffère de celle dans la magnétite puisque seuls sont conservés les ions trivalents. L'oxydation des ions divalents est compensée par l'apparition de lacunes dans les sites octaédriques. Ainsi les sites A sont occupés uniquement par des ions Fe^{3+} et les sites B soit par des ions Fe^{3+} soit sont laissés vagues. Ces lacunes s'organisent de différentes manières suivant le type d'élaboration : soit de manière totalement aléatoire sans déformation de la maille, soit avec un ordre partiel sur les sites octaédriques, soit avec un changement de type de maille (de cubique à tétragonale). L'oxydation est également à l'origine d'une contraction de la maille dont le paramètre varie de 0.8396 nm pour la magnétite à 0.833 nm pour la maghémite [77].

La forte ressemblance structurale entre la magnétite et la maghémite rend leur différenciation assez difficile par les méthodes conventionnelles telles que la diffraction par rayons X ou par spectroscopie Mössbauer [78].

IV.1.2 Propriétés électroniques et magnétiques

Dans les matériaux simples, l'ordre magnétique est principalement engendré par les interactions d'échange directes entre deux ions magnétiques voisins. Or le recouvrement des orbitales cationiques dans les oxydes de fer est beaucoup trop faible pour induire une interaction d'échange directe. Les moments sont donc couplés indirectement via l'oxygène (premier voisin de chaque cation). Ce couplage, que l'on nomme superéchange, engendre la délocalisation simultanée de deux électrons de l'oxygène provenant de l'orbitale 2p vers un état inoccupé de plus basse énergie de l'orbitale 3d des cations. Si cette orbitale est à demi-pleine, alors par application du principe de Pauli, il n'existe qu'un seul état libre de spin opposé. Si l'orbitale est vide, l'électron se délocalise vers l'état possédant la même orientation que celle des spins majoritaires du cation. Le signe du superéchange est déterminé par le remplissage et la dégénérescence des orbitales cationiques. Les différents cas à considérer ont été résumés par Goodenough [79] et Kanamori [80].

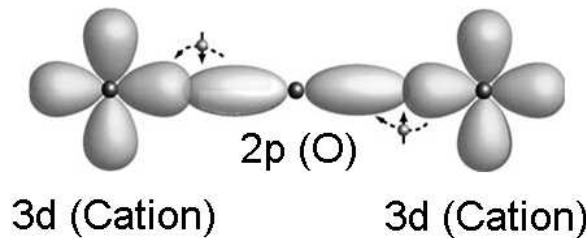


Fig. IV.2 – Représentation de l'interaction de superéchange dans le cas antiferromagnétique (figure adaptée de [81]).

Dans Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$, les distances entre les sites de même nature sont très grandes devant les distances séparant les sites A des sites B. Ainsi les interactions AB dominent largement sur les autres types d'interactions (AA et BB). Nous négligerons donc dans la suite ces dernières interactions. Les orbitales mises en jeu dans le superéchange AB sont toutes à demi-remplies, ce qui implique d'après les règles de Goodenough-Kanamori une interaction antiferromagnétique. En outre, cette interaction sera d'autant plus forte que l'angle Fe-O-Fe sera proche de 180° et les liaisons seront courtes.

Concernant les aspects purement électroniques, il est possible de déceler expérimentalement dans la structure de bande de la magnétite, un gap de 0.14 eV [83]. De plus, à température ambiante, ce matériau se comporte comme un semi-métal avec une conductivité comprise entre 10^2 et $10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ [84].

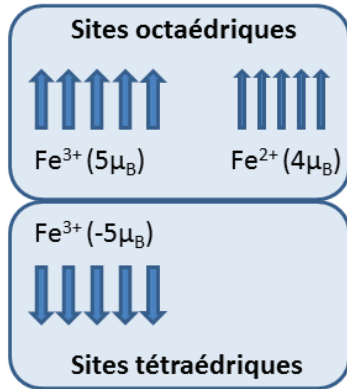


Fig. IV.3 – Organisation des moments magnétiques dans les différents sites de la magnétite.

Dans les sites octaédriques de la magnétite, les moments magnétiques sont tous positifs (portés soit par Fe^{+3} soit par Fe^{+2}), les moments magnétiques alignés au niveau des sites tétraédriques sont négatifs (portés par Fe^{+3}). Comme nous pouvons le voir sur la figure ci-contre, les moments des ions trivalents s'annulent, seul subsiste le moment net des ions divalents. La température de Curie de la magnétite est d'environ 850 K [82]. L'imprécision de cette valeur s'explique par la difficulté de garder la bonne stoechiométrie à haute température.

Comme nous l'avons vu l'oxydation des ions Fe^{2+} de la magnétite provoque l'apparition de lacunes au niveau de sites octaédriques. Ainsi l'aimantation permanente de la maghémite est due au déséquilibre des moments magnétiques entre sites A et B engendré par la présence de sites vacants. La maghémite est également un semi-conducteur possédant un gap de 2.03 eV.

IV.1.3 Transition de Verwey

Comme nous avons pu l'évoquer par ailleurs, les systèmes hautement corrélés sont susceptibles de présenter des transitions isolant-métal. La magnétite est un très bon exemple puisqu'aux alentours de $T_V = 120K$ (la température peut varier de quelques kelvin suivant la stoechiométrie de l'échantillon), on peut observer une chute brutale de la conductivité de deux ordres de grandeur : c'est la transition de Verwey (figure IV.4 c). Mise en évidence en 1939 [85], elle s'accompagne d'une série d'anomalies physiques dont nous allons donner une liste non exhaustive. Un pic de la capacité thermique a été constaté entre 113 K et 115K pour la première par Park et al [86] (figure IV.4 b). Plus tard, les travaux de Weiss et Forrer ont permis de détecter un saut anormal de la saturation magnétique à 120K [87] (figure IV.4 a). Enfin, à une température proche de celle de T_V , on remarque également une modification structurale, la magnétite passe en effet d'une symétrie cubique à haute température à une structure de moindre symétrie à basse température.

Comprendre la physique de la transition de Verwey n'est pas chose aisée : aujourd'hui encore de nombreux travaux sont publiés sur le sujet avec une grande diversité de point de vue. Dès 1947, Verwey interprète ce saut de la conductivité en terme d'ordre et de désordre des charges [89]. Selon lui, la faible résistivité à $T > T_V$ est due à une distribution aléatoire des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sur les sites octaédriques (sites B), favorisant ainsi des échanges d'électrons entre cations. En dessous de T_V , les charges passeraient alors à un état ordonné, ce qui aurait pour conséquence d'empêcher les sauts d'électrons et donc de diminuer la conductivité.

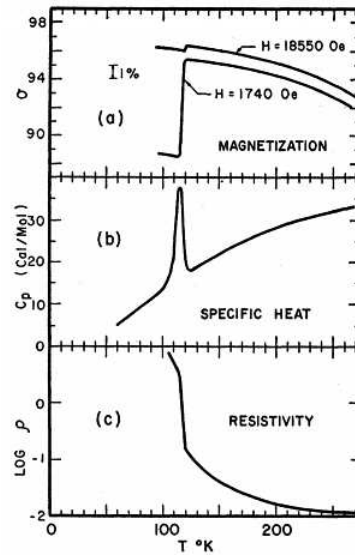


Fig. IV.4 – Différentes anomalies physiques à la transition de Verwey. a) Saturation de l'aimantation. b) Chaleur spécifique. c) Résistivité. [88]

A haute température, ce modèle a été largement accepté et confirmé par l'expérience. En effet, des travaux effectués par spectroscopie Mössbauer et RMN (Résonnance Magnétique Nucléaire) à $T > T_V$ ont révélé des spectres de sites B n'ayant ni les caractéristiques de Fe^{2+} , ni celles de Fe^{3+} . Les auteurs y voient la confirmation de l'existence de sauts d'électrons entre les deux ions à une fréquence beaucoup plus élevée que celle du détecteur Mössbauer. Le signal mesuré correspond donc à une valence moyenne $Fe^{2.5+}$ [90]. On peut noter par ailleurs que le couplage électron-phonon est très important dans la magnétite, si bien qu'il est possible que les porteurs soient des polarons et non des électrons [91].

A basse température, le modèle de Verwey pose certains problèmes : il a été prouvé expérimentalement qu'un ordre des charges existe bien sous T_V [92] mais aucune preuve directe de la localisation des ions n'avait pu être donnée jusqu'en 2012. Cette étude [93], s'appuyant sur des mesures de diffraction de neutrons, prouve que les sites Fe^{2+} forment des liaisons avec ses deux voisins proches (Fe^{3+}) de telle sorte que leur densité électronique se répartit sur les trois atomes. Les auteurs nomment ce système : 'trimerons'. Des travaux plus récents ont permis de confirmer cette hypothèse en mettant en évidence la dynamique des trimerons passant la transition de Verwey par des expériences de diffraction de rayon X résolues en temps [94].

on peut trouver de plus amples informations sur la transition de Verwey, dans l'article très complet de Walz [95].

IV.1.4 Anisotropie de la magnétite

La valeur du K_1 (formule I.8) dans la magnétite adopte un comportement très particulier. A température ambiante, celle-ci est négative puis décroît avec la température, commence à augmenter à 230K et devient positif à partir du point isotropique $T = 130K$ (figure IV.5). Ainsi l'axe de facile aimantation passe d'une orientation $\langle 111 \rangle$ à une direction $\langle 100 \rangle$ sous ce point.

Comme nous venons de l'évoquer, sous T_V la structure cristalline passe d'une géométrie cubique à une structure à symétrie moins élevée. La plupart des travaux expérimentaux estime qu'il s'agit d'une structure monoclinique caractérisée par une inclinaison de 0.23° . En se fondant sur cette hypothèse, Abe et al. proposent une expression de l'anisotropie magnétocristalline de ce système monoclinique [96] :

$$E_{mag} = K_0 + K_a \alpha_a^2 + K_b \alpha_b^2 - K_u \alpha_{111}^2 + K_{aa} \alpha_a^4 + K_{bb} \alpha_b^4 + K_{ab} \alpha_a^2 \alpha_b^2 \quad (\text{IV.1})$$

où α_a , α_b et α_{111} désignent le cosinus de l'angle entre la direction de l'aimantation et respectivement les axes monocliniques a et b et l'axe cubique $[111]$. On peut noter que le terme d'anisotropie uniaxial $K_u \alpha_{111}^2$ provient d'un papier antérieur qui traduisait une faible distorsion rhomboédrique [97]. Les constantes K_{aa} , K_{bb} et K_{ab} correspondent au K_1 de la phase cubique.

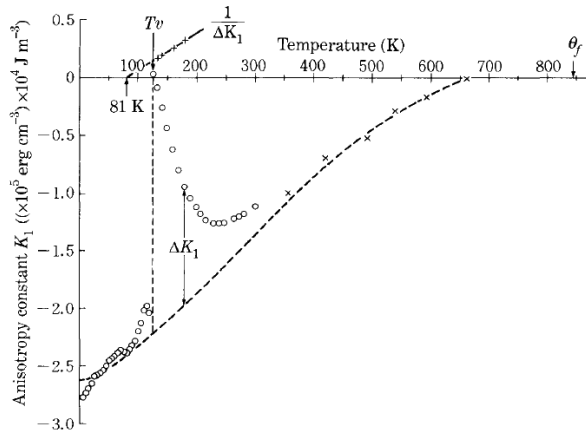


Fig. IV.5 – Variation du K_1 en fonction de la température [96].

Dans le même papier de Abe et al., les auteurs parviennent à calculer l'évolution du K_1 aux très basses températures (figure IV.5). On remarque que l'on peut dégager deux grandes tendances : une même évolution quasi-linéaire entre 0 et T_V et pour $T > 230\text{ K}$, une divergence à T_V commençant vers 230 K.

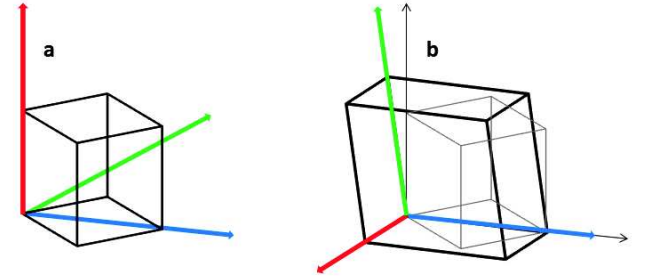


Fig. IV.6 – Changement d'orientation des axes d'anisotropie. Vert : axe de facile aimantation. Bleu : intermédiaire. Rouge : difficile. a) au-dessus de 130K. b) au-dessous de 130K.

IV.2 Elaboration et caractérisations des échantillons

Nous avons étudié la magnétite sous différentes géométries durant cette thèse : sous forme de nanoparticules puis sous forme de films minces. Dans le premier cas, les échantillons ont été réalisés par l'équipe de Sylvie Bégin-Colin (IPCMS). Les films ont été synthétisés par l'équipe du Pr. Sunglae Cho de l'Université d'Ulsan (Corée du Sud). En plus des couches minces de magnétite, nous avons également analysé des films de $Co_xFe_{3-x}O_4$ (x allant de 0.2 à 1). Nous détaillerons dans ce qui suit les différentes étapes de synthèse des échantillons ainsi que leur caractérisation.

IV.2.1 Nanoparticules de Fe_3O_4

Les nanoparticules de magnétite ont été élaborées par décomposition thermique de Fe(stearate) en présence d'acide oléique, utilisé comme agent stabilisant, et de docosène (solvant solide à température ambiante) [98]. Les nanoparticules synthétisées subissent alors plusieurs lavages puis le dépôt est réalisé au goutte-à-goutte sur un substrat de verre (encart de la figure IV.7 a.). Avant d'opter pour cette technique de dépôt, nous avons essayé d'utiliser la méthode de Langmuir-Blodgett. Néanmoins, la faible quantité de matière que cette technique permet de déposer sur le substrat s'est avéré être rédhibitoire pour obtenir un bon signal dynamique. Nous avons donc choisi un mode de dépôt par goutte. Une fois déposées, les nanoparticules possèdent un diamètre de 20 nm, la distribution de taille reste très étroite avec une maximum de déviation de 10%.

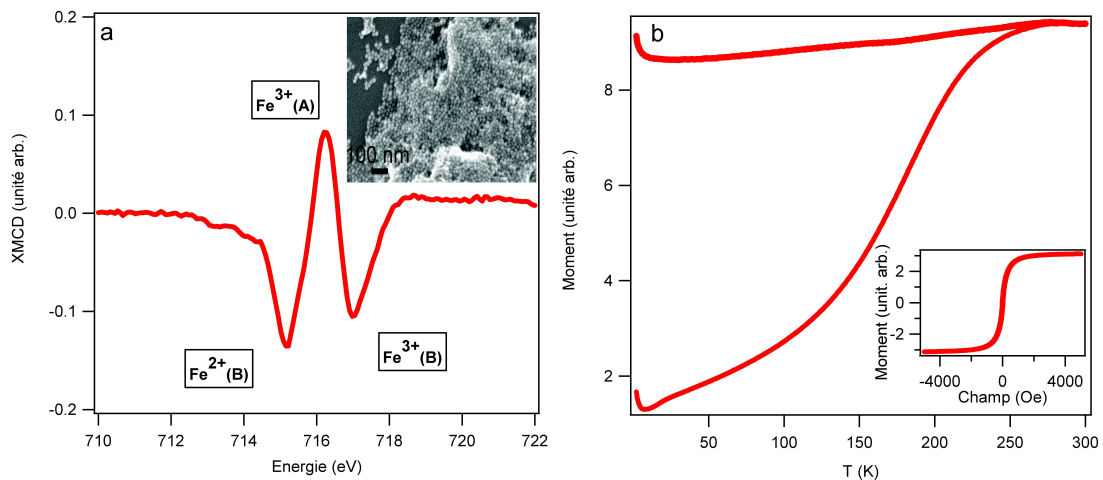


Fig. IV.7 – a) Spectre XMCD d'une assemblée de Fe_3O_4 au seuil du Fer L_3 . Encart : Image MEB des NPs de Fe_3O_4 . b) Courbe de ZFC/FC. Encart : Cycle d'hystérésis dans le plan à 300K.

L'acide oléique recouvre les nanoparticules et permet ainsi de créer une couche séparatrice entre elles (1-2 nm) : cela nous assure des interactions inter-particules négligeables [99]. Des mesures réalisées au spectromètre Mössbauer ont montré que les nanoparticules avaient une structure coeur-coquille : le coeur ayant une stoechiométrie de magnétite et la coquille étant oxydée sur moins de 2 nm [98]. Afin de s'assurer de la nature des nanoparticules, nous avons effectué des mesures XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) sur la ligne DEIMOS du synchrotron Soleil.

Cette technique permet de mesurer, pour un matériau magnétique donné, la différence d'absorption entre un rayon X polarisé circulairement droit et un rayon X polarisé circulairement gauche. Les seuils d'absorption ont alors des énergies caractéristiques de chaque élément. Pour cette mesure, les nanoparticules ont été déposées sur une membrane de Si_3N_4 par Langmuir Blodgett. Un champ de 0.5T est appliqué hors du plan le long de la direction du faisceau. Comme nous pouvons le constater sur le spectre (IV.7), trois principaux pics sont visibles au seuil Fe L3 : les sites octaédriques (B) et tétraédriques (A) Fe^{3+} ainsi que le site octaédrique Fe^{2+} . Cela confirme la structure de spinelle inverse caractéristique de la magnétite [100].

On montre sur la figure IV.7 b, la courbe de ZFC/FC (Zero Field Cooling / Field Cooling) des nanoparticules de magnétite, effectuée grâce à un magnétomètre à SQUID-VSM. La mesure de ZFC consiste à refroidir l'échantillon de 300 à 0 K sans champ magnétique externe puis une fois la basse température atteinte, à appliquer un champ extérieur. On mesure alors les moments magnétiques en fonction de la hausse de la température. Pendant les mesures FC, l'échantillon est refroidi de 300 K à 0 K sous un champ de 100 Oe et on détermine la valeur des moment en augmentant la température. Cette courbe (figure IV.7 b) met en évidence une température de blocage aux environs de 250K. L'encart renvoie au cycle d'hysteresis effectué dans le plan à 300K, on y voit un champ coercitif nul, ce qui confirme le caractère superparamagnétique des nanoparticules à température ambiante.

Nous avons également étudié un lot de maghémite ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) déposé sur un substrat de verre. Ce dernier est obtenu par recuit thermique du bain de nanoparticules de magnétite (discuté précédemment) à 300°C sous argon. Il a en effet été démontré que le recuit de nanoparticules de Fe_3O_4 au-dessus de 200°C provoque une transformation totale de la magnétite en maghémite [101]. De surcroît, cet échantillon a été laissé à l'air libre durant plusieurs jours, ce qui ne laisse pas de doute quant à son oxydation. Par ailleurs, C. Vichery et al. suggèrent que ce type de traitement thermique réarrange les défauts de surface et ordonne les lacunes, ce qui entraîne *in fine* un renforcement des interactions antiferromagnétiques [102].

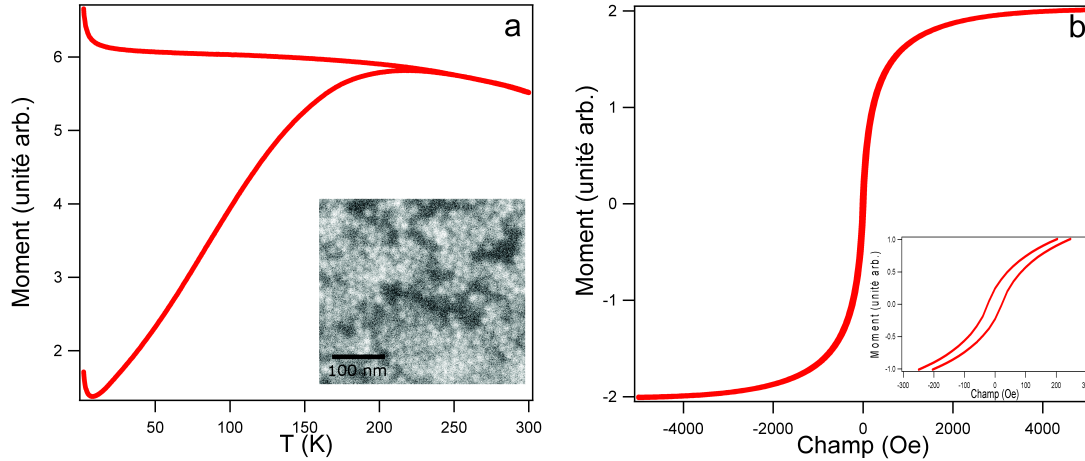


Fig. IV.8 – Assemblée de nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (échantillon recuit) a) Courbe de ZFC/FC. Encart : image MEB de l'échantillon. b) Cycle d'hystérésis dans le plan à 300K. Encart : Zoom sur le champ coercitif.

La courbe de ZFC/FC (figure IV.8 a) montre une température de blocage à 215K. La légère diminution de cette valeur peut provenir d'un affaiblissement des interactions dipolaires [103] dû à un réarrangement des chaînes de polymères après le recuit. Le caractère superparamagnétique est confirmé par un champ coercitif quasi nul (figure IV.8). Avec certaines techniques d'élaboration, un recuit de nanoparticules peut induire une augmentation de leur taille [104][105]. Ici les nanoparticules sont entourées de chaînes d'acide oléique, ce qui permet d'assurer une bonne stabilité thermique ainsi qu'un maintien des dimensions des particules après traitement thermique[106]. De plus, l'image MEB (Microscope électronique à balayage) montre qu'il n'y a pas de phénomène d'agglomération des nanoparticules après recuit (encart IV.8).

IV.2.2 Film de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

L'équipe du Pr. Cho nous a fourni un lot d'échantillons de magnétite dopé cobalt ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, x allant de 0 à 1 par pas de 0.2). La croissance de ces films, de 200 nm d'épaisseur, a été réalisée par MBE (Molecular Beam Epitaxy) sur un substrat de MgO(100). La température de croissance est fixée à 400°C, le taux d'évaporation du Fe est de 0.2 Å/s et la pression en oxygène s'élève à 2.3×10^{-7} Torr. L'évaporation du fer est effectué à l'aide d'une cellule d'effusion haute température [107]. Une couche de protection de SiO_2 de 2 nm d'épaisseur est également déposée sur chaque échantillon afin d'éviter une oxydation trop rapide.

Une caractérisation magnétique du film de Fe_3O_4 a été réalisée grâce à un magnétomètre à SQUID. Nous nous sommes limités au film de magnétite car, comme nous le verrons par la suite, la grande majorité de nos résultats dynamiques porte sur cet échantillon. On peut voir sur la figure IV.9 les cycles d'hystérésis de l'échantillon à 300 K et 5 K avec un champ appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan de l'échantillon.

Il est clair qu'à température ambiante, l'anisotropie du film est planaire. Un léger changement de direction de l'axe de facile aimantation est visible à 5 K, ce qui correspond au changement

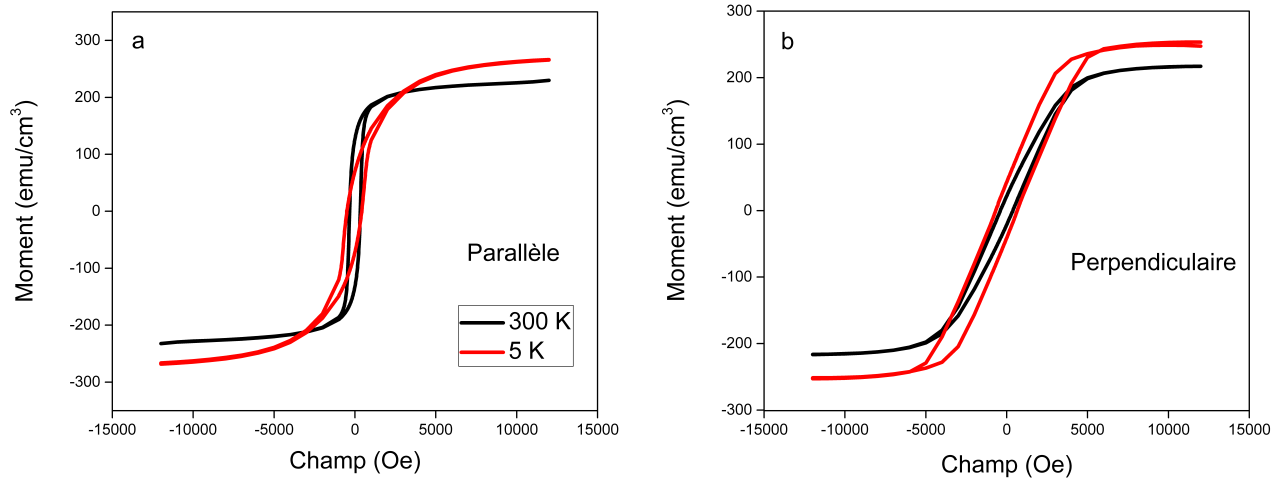


Fig. IV.9 – Cycles d’hystérésis du film de Fe_3O_4 à 300K (courbe noire) et à 5K (courbe rouge) a) Champ appliqué parallèlement au plan de l’échantillon. b) Champ appliqué perpendiculairement au plan de l’échantillon.

structural décrit dans la section précédente (IV.1.4). On remarque de plus que la valeur de l’aimantation de saturation est toujours plus importante à 5 K qu’à 300 K (250 emu/cm^3 à 5 K contre 210 emu/cm^3 à 300 K dans le cas d’un champ parallèle). Ce phénomène semble être dû à une augmentation de la contrainte qu’impose le substrat sur le film : en effet la contrainte d’épitaxie au niveau du substrat cubique de MgO s’oppose au changement structural monoclinique de l’échantillon [76] [108]. Enfin, on peut observer une augmentation de la valeur du champ coercitif avec une diminution de la température : avec le champ appliqué parallèlement au plan de l’échantillon, le champ coercitif passe de 660 Oe à 300 K à 920 Oe à 5 K et avec le champ appliqué perpendiculairement au plan de l’échantillon, de 786 Oe à 1332 Oe. Ce résultat est conforme à plusieurs travaux précédents et est attribué à une modification des constantes d’anisotropie, constitutif du changement structural observé à $T_I = 130 \text{ K}$ [109] [76][110].

Les mesures TR-MO Faraday que nous exposerons par la suite ont pour objectif de caractériser la transition de Verwey de manière dynamique. Il est donc nécessaire de déterminer précisément la température de Verwey propre à notre film de Fe_3O_4 . Pour cela, nous avons réalisé des mesures de ZFC/FC (figure IV.10 a). On peut clairement observer une augmentation brutale des moments magnétiques aux alentours de 110-120K. Afin d’affiner l’analyse, nous avons tracé la dérivée au premier ordre de la courbe de ZFC en fonction de la température (figure IV.10 b). La transition de Verwey est nettement visible à 114K, cette valeur est caractéristique des couches minces (dans les matériaux massifs, T_v peut s’élever jusqu’à 125 K) [111].

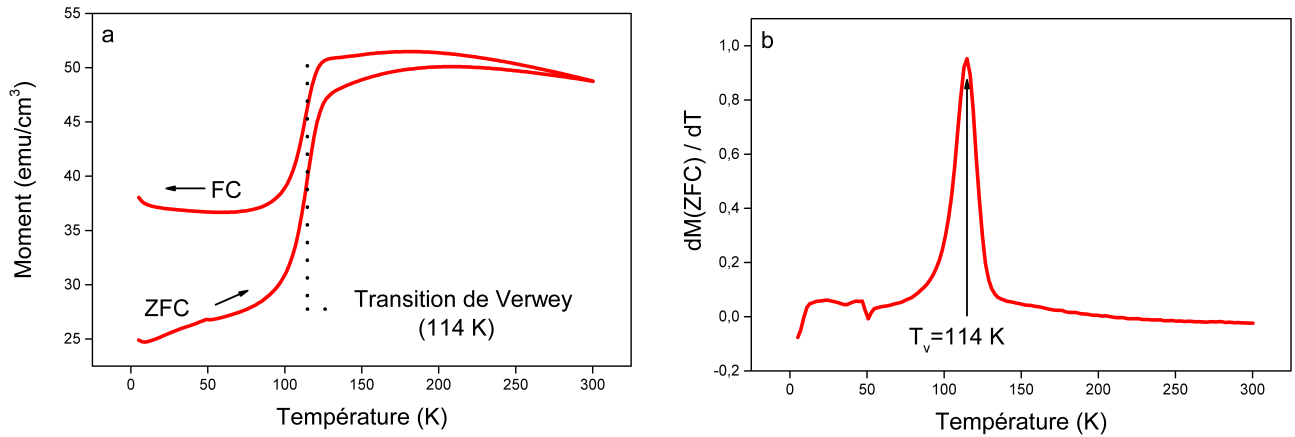


Fig. IV.10 – a) Courbe de ZFC/FC du film de Fe_3O_4 à 100 Oe. b) Dérivée au premier ordre de la courbe de ZFC par rapport à la température.

IV.3 Magnéto-optique statique

Afin d'avoir une vue globale des propriétés magnétiques des échantillons, nous avons effectué des mesures magnéto-optiques statiques. Dans cette section, une description du spectromètre magnéto-optique utilisé lors des mesures précèdera la présentation des résultats.

IV.3.1 Spectromètre magnéto-optique

Connaître les propriétés magnéto-optiques (hystérésis, spectre en longueur d'onde) avant d'aborder les mesures dynamiques se révèle être particulièrement utile, notamment pour déterminer quelle longueur d'onde de sonde choisir.

Les mesures ont été effectuées grâce à un spectromètre utilisant la technique de la modulation de polarisation. Comme le montre la figure IV.11, une lumière blanche est polarisée via un polariseur Rochon et modulé à la fréquence de 50 kHz par un modulateur photo-élastique (PEM). Ce dernier élément est constitué d'un cristal piézo-électrique et d'un matériau isotrope. Le cristal est alors soumis à une tension électrique alternative dans une direction précise ce qui lui impose successivement des contractions et des dilatations. Les vibrations se propagent au matériau isotrope sous forme d'onde acoustique créant ainsi une modulation de la polarisation des ondes transmises. La lumière ainsi modulée est alors focalisée sur l'échantillon à incidence normale. Une fois la lumière transmise collimatée et analysée, elle est focalisée dans un monochromateur équipé de trois réseaux de diffraction permettant ainsi de couvrir un spectre allant de 200 nm à 2200 nm. La mesure du signal se fait par détection synchrone à l'aide d'un photomultiplicateur et de deux lock-in. Le premier est fixé à la fréquence fondamentale du PEM et le second au double de cette fréquence. La première harmonique est proportionnelle à l'ellipticité et la seconde à la rotation [112].

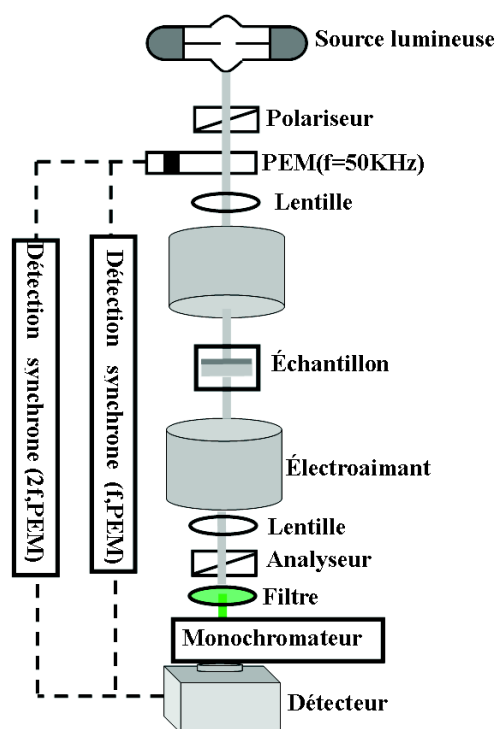


Fig. IV.11 – Schéma descriptif du spectromètre magnéto-optique en configuration Faraday. Avec l'aimable accord de Marwan Deb.

IV.3.2 Résultats

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures de rotation et d'ellipticité sur le film de Fe_3O_4 , élaboré par le groupe de S. Cho, en configuration Kerr. La figure IV.12 permet de comparer nos mesures (en noir) avec celles provenant d'une étude similaire menée par Kim et al. [113] (en rouge). On retrouve dans nos mesures les principales signatures spectrales publiées dans le papier de Kim et al. La dissimilitude entre valeurs absolues peut s'expliquer par une différence de profondeur de pénétration dans les échantillons certainement due à une puissance de lumière incidente différente. Ce parallèle avec le travail de Kim et al. permet de nous assurer de la bonne qualité de nos films.

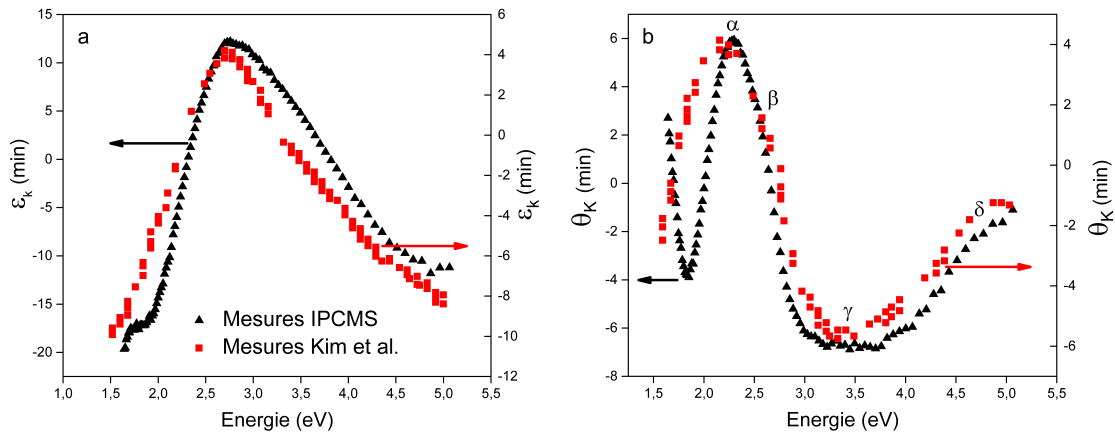


Fig. IV.12 – Comparaison de spectres magnéto-optiques d'un film de Fe_3O_4 en configuration Kerr. En noir : mesures réalisées à l'IPCMS. En rouge : mesures issues du papier de Kim et al. [113]. a) Ellipticité. b) Rotation.

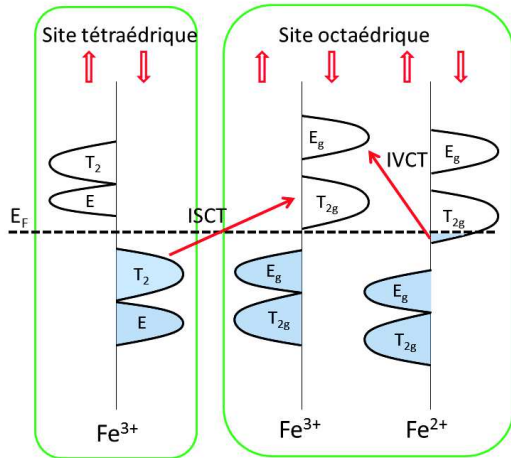


Fig. IV.13 – Représentation schématisée des transferts possibles dans la magnétite. E_g et T_{2g} étant les niveaux d'énergie issus de la levée de dégénérescence des orbitales d .

Afin d'interpréter ces spectres magnéto-optiques, il est nécessaire d'introduire deux concepts : le transfert de charge inter-valence (IVCT) et le transfert de charge inter-sous-réseau (ISCT). Durant un IVCT, un électron est transféré entre deux cations ayant un état d'oxydation différent. Dans notre cas, ce transfert est induit optiquement. Dans la magnétite, les charges sont transférées entre Fe^{2+} et Fe^{3+} via l'ion O^{2-} . Une transition ISCT implique un transfert d'électron entre deux ions ayant le même état d'oxydation (Fe^{3+} dans Fe_3O_4). La figure IV.13 permet de synthétiser les différents transferts de charges possibles dans la magnétite.

Les différentes transitions visibles sur le spectre IV.12 ont été identifiées expérimentalement par Fontijn et al. [114] :

Dénomination	Nature	Transition
α	IVCT	$[Fe^{2+}]t_{2g} \rightarrow [Fe^{3+}]e_g$
β	ISCT	$[Fe^{3+}]t_2 \rightarrow [Fe^{3+}]t_{2g}$
γ	IVCT	$[Fe^{2+}]t_{2g} \rightarrow [Fe^{3+}]e$
δ	ISCT	$[Fe^{3+}]t_2 \rightarrow [Fe^{3+}]t_{2g}$

Ces mesures en configuration Kerr avaient pour objectif d'évaluer la bonne qualité de nos films en les comparant à d'autres résultats précédemment publiés. La concordance des différentes transitions nous permet de confirmer la nature même de l'échantillon.

Comme nous l'avons vu, notre montage pompe-sonde est en configuration Faraday. Il est donc indispensable de réaliser les mesures magnéto-optiques dans cette géométrie afin de déterminer la longueur d'onde de sonde que l'on utilisera durant nos mesures dynamiques. La figure IV.14 montre la variation de la rotation et de l'ellipticité en fonction de la longueur d'onde. Les zones où l'ellipticité Faraday est importante se situent entre 350 et 450 nm (signal de 38 min au maximum) et entre 520 et 650 nm (21 min au maximum). Concernant la rotation Faraday, les plages d'intérêt sont entre 300 et 400 nm et entre 600 et 800 nm (respectivement 50 min et 18 min au maximum).

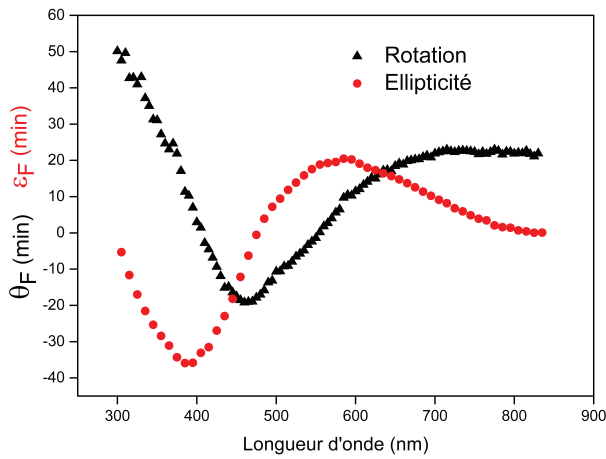


Fig. IV.14 – Spectre magnéto-optique du film de Fe_3O_4 en configuration Faraday. Triangle noir : rotation. Rond rouge : ellipticité.

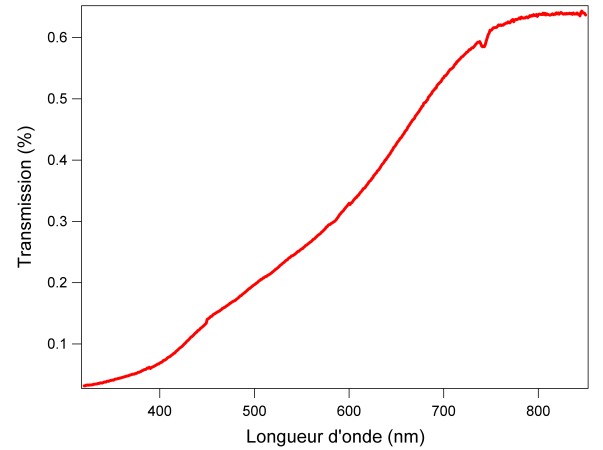


Fig. IV.15 – Spectre de transmission du film de Fe_3O_4 .

Le choix de la longueur d'onde de sonde doit également prendre en compte celle de la pompe. La figure IV.15 représente le spectre en transmission du film de Fe_3O_4 , on y voit clairement que la transmission est maximum à partir de 800 nm. Afin de limiter les effets thermiques, il est nécessaire de réduire le plus possible l'absorption du faisceau pompe dans l'échantillon. La longueur d'onde de pompe sera donc centrée à 800 nm. De plus, nous souhaitons avoir une faible résolution temporelle, la sonde doit donc se rapprocher le plus possible de 800 nm (ce qui limite

la dispersion de groupe dans les optiques et les hublots du cryostat). Comme nous le verrons plus tard, des tests expérimentaux nous ont permis de choisir sur un faisceau sonde centré à 640 nm.

Enfin, nous avons mesuré les spectres magnéto-optiques des différents films de $Co_xFe_{3-x}O_4$. La figure IV.16 montre la variation de la rotation et de l'ellipticité (respectivement a et b) en fonction de la longueur d'onde en configuration Faraday.

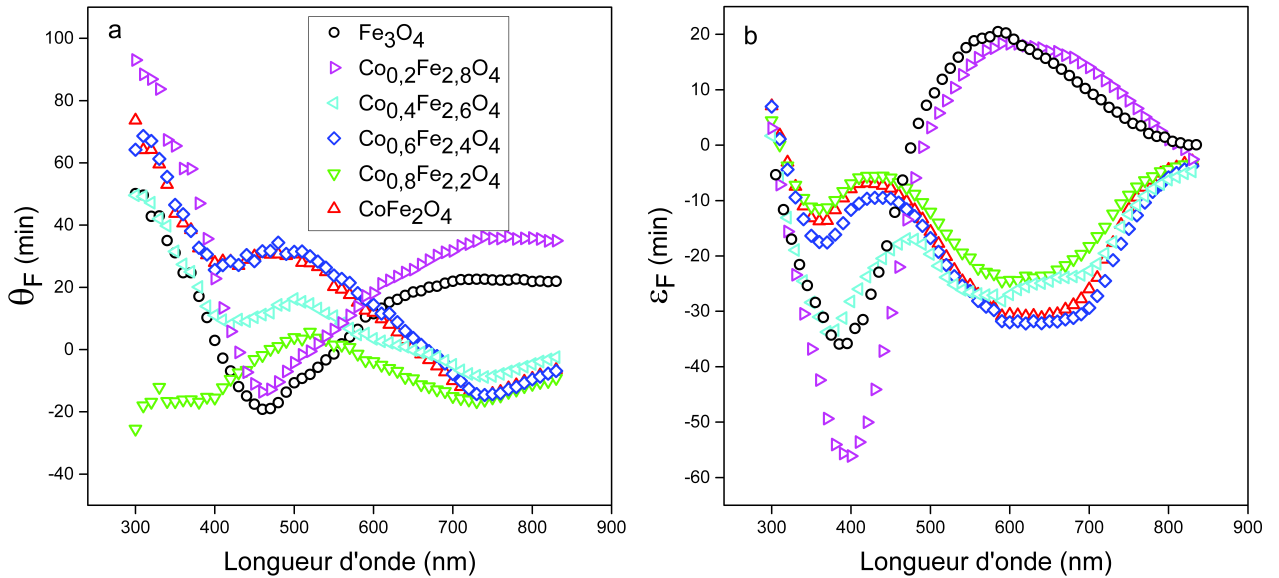


Fig. IV.16 – Spectres magnéto-optiques des films de $Co_xFe_{3-x}O_4$ en configuration Faraday. a) Rotation. b) Ellipticité.

L'effet du dopage en cobalt est particulièrement remarquable à partir de $x = 0.4$. On voit en effet sur le spectre de rotation Faraday, un changement de signe vers 630 nm. Alors que pour Fe_3O_4 et $Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4$, la rotation est positive, elle devient négative pour tous les autres échantillons. Un phénomène similaire est visible sur l'ellipticité à partir de 500 nm.

Aux alentours de 400 nm, le film de $Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ présente un signal d'ellipticité 1.6 fois plus importante que celui de Fe_3O_4 . Des mesures d'épaisseur de ces deux films ont été effectuées au profilomètre afin de s'assurer que ce pic de signal ne provient pas d'une différence exagérée de quantité de matière. Les résultats montrent un écart de 10 nm entre les deux films, on peut donc conclure qu'il s'agit réellement d'un effet dû au dopage en cobalt. Cette étude dépasse le cadre de ce travail de thèse, des mesures complémentaires seront menées afin de mieux comprendre ce phénomène.

Conclusion

Cette présentation générale de la magnétite nous a permis de nous rendre compte de la grande complexité des propriétés de ce matériau. La nature particulière des interactions entre les spins, la transition de Verwey ou encore le changement d'anisotropie sont autant de caractéristiques que nous allons tenter d'identifier et d'analyser à l'aide de signaux TR-MO Faraday.

Grâce aux différentes caractérisations statiques, nous avons pu d'une part confirmer la nature de nos échantillons et d'autre part tirer de précieuses informations en vue de l'étude dynamique.

Chapitre V

Désaimantation ultrarapide : étude du temps de désaimantation

Ce chapitre expose les résultats dynamiques que nous avons pu obtenir avec les différentes assemblées de nanoparticules de ferrite. Comme nous avons pu le voir, ces types d'échantillons sont très étudiés en raison de leur fort potentiel applicatif. En effet, les nanoparticules d'oxyde de fer sont de bons candidats pour le développement de capteurs magnétiques [12] ou encore pour l'hyperthermie [11]. Néanmoins, l'étude bibliographique du chapitre 2 nous a permis de constater que peu d'équipes de recherche travaillaient sur la dynamique d'aimantation dans les nanoparticules. La difficulté de synthèse des échantillons conjuguée à celle de mener à bien de délicates mesures dynamiques sont autant de raisons qui peuvent expliquer une littérature peu abondante sur le sujet.

V.1 Contexte expérimental

A l'aide d'un montage pompe-sonde intégrant l'effet Faraday magnéto-optique résolu en temps, nous avons pu étudier les dynamiques de spins et de charges dans une assemblée de nanoparticules sphériques de magnétite (Fe_3O_4) et de maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$) de 20 nm de diamètre. L'ensemble des mesures suivantes ont été réalisées en transmission. Les faisceaux pompe et sonde proviennent tous les deux d'un système laser amplifié (Titane-Saphir), cadencé à 5 kHz et délivrant des impulsions de 50 fs. La sonde est centrée à 800 nm (longueur d'onde fondamentale du système laser) alors que le faisceau pompe, centré à 400 nm, est obtenu par génération de seconde harmonique dans un cristal de BBO. Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution temporelle totale a été mesurée par différence de fréquence dans un cristal fin de BBO, la valeur obtenue est de 75 fs (figure III.19). Un aimant permanent de 0.35 T est disposé au-dessus de l'échantillon de façon à garantir un état magnétique initial saturé. De plus, grâce à un pont de polarisation, nous sommes capables d'extraire simultanément la dynamique de charges et de spins. Dans ce chapitre, toutes les courbes de dynamique d'aimantation représentent la variation de la composante polaire de la rotation.

Lors de ce travail, nous avons étudié des nanoparticules de Fe_3O_4 et de $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. La synthèse de la maghémite a été réalisée par un recuit de la magnétite pendant deux heures à 300 °C, cet échantillon a également été laissé à l'air libre durant plusieurs jours afin de s'assurer de sa complète oxydation. La magnétite est en effet susceptible de s'oxyder à température ambiante. Nous avons donc pu tirer profit de l'oxydation naturelle de Fe_3O_4 lors de l'élaboration de la maghémite, mais cet avantage s'est mué en contrainte dès qu'il fut question d'étudier la magnétite. Il était en effet impératif lors de l'étude de Fe_3O_4 , de prendre en compte ce phénomène d'oxydation et de le limiter au maximum. Ainsi, dès que le dépôt du bain de nanoparticules de magnétite sur le substrat était réalisé, il était nécessaire d'enchaîner directement les mesures magnéto-optiques résolues en temps. En laissant les nanoparticules de Fe_3O_4 plus de 24 heures à l'air libre, nous pouvions déjà distinguer certains changements sur le signal dynamique. Nous reviendrons plus tard sur cet aspect.

Il semble également important de discuter de la méthode employée pour déposer les nanoparticules sur le substrat de verre. L'idée première était d'utiliser la technique de Langmuir-Blodgett. Malheureusement la trop faible quantité de matière que cette technique autorise à déposer (quelques couches monoatomiques) s'est avérée être insuffisante pour obtenir un signal dynamique exploitable. Nous avons donc opté pour une technique de dépôt direct par goutte, ce qui nous a permis d'obtenir des échantillons possédant suffisamment de matière pour détecter un signal dynamique. Avec ce procédé, le dépôt de nanoparticules est relativement inhomogène, ce qui rendait sur certaines zones de l'échantillon, le signal du faisceau sonde instable. Dans ce cas, un changement de la zone sondée s'avérait indispensable.

Notre travail a pour objectif d'analyser les dynamiques électroniques et de spins dans les nanoparticules de Fe_3O_4 et de $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. Nous verrons qu'avec un montage pompe-sonde exploitant les effets Faraday magnéto-optiques résolus en temps, des différences apparaissent sur les signaux dynamiques de la magnétite et de la maghémite ce qui permet de les distinguer. Nous proposerons d'en expliquer et d'en interpréter l'origine. Dans la première section, nous nous intéresserons à une analyse du temps de relaxation dans les différents échantillons. Puis, l'étude du temps de désaimantation de la magnétite et la maghémite constituera le cœur de ce travail expérimental. La dernière section détaillera les procédures du traitement de données. Nous testerons également leur robustesse.

V.2 Etude de la relaxation électron-phonon

Les figures V.1 et V.2 montrent respectivement la dynamique d'aimantation et de charges d'une assemblée de nanoparticules de magnétite sur les temps très longs. On y retrouve les principales caractéristiques de la dynamique ultrarapide d'aimantation d'un matériau ferromagnétique [26].

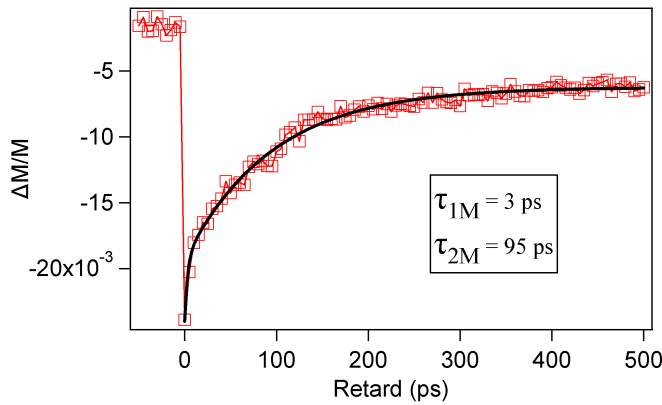


Fig. V.1 – Dynamique ultrarapide d'aimantation $\Delta M/M$ des nanoparticules de magnétite avec une densité d'excitation de 0.80 mJ/cm^2 et leur ajustement en double exponentielle.

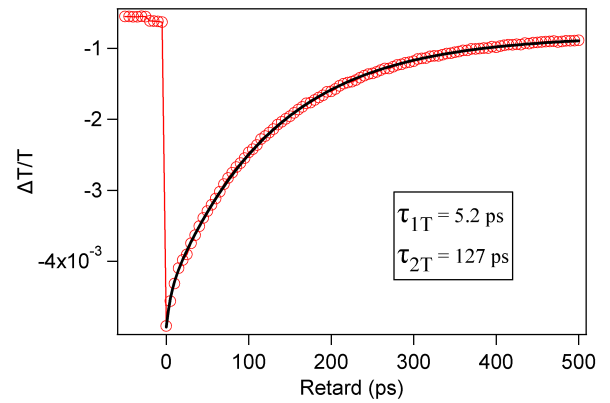


Fig. V.2 – Dynamique ultrarapide d'aimantation $\Delta T/T$ des nanoparticules de magnétite avec une densité d'excitation de 0.80 mJ/cm^2 et leur ajustement en double exponentielle.

Pendant la thermalisation des électrons, on observe une désaimantation ultrarapide définie par un temps de désaimantation τ_{mag} . Puis, via le couplage spin-phonon, les spins relaxent vers le réseau avec un temps caractéristique τ_{sph} de l'ordre de la picoseconde. Finalement sur des échelles de temps beaucoup longues (de l'ordre de la centaine de picosecondes), l'énergie diffuse vers l'environnement constitué de chaînes organiques, des nanoparticules hors zone d'excitation et du substrat. La transmission résolue en temps suit le même processus à trois étapes (figure V.3 b).

Nous n'avons observé aucun mouvement clair de précession, contrairement à ce qui a été reporté dans le cas d'une assemblée de nanoparticules de cobalt [115]. On peut penser que le mode de dépôt par goutte empêche toute auto-organisation de l'assemblée des nanoparticules qui a tendance à favoriser les vibrations collectives des nanostructures.

Focalisons-nous plus attentivement sur l'étape de la relaxation. Comme nous l'avons vu, cette dernière se décompose habituellement en deux phases : une relaxation exponentielle rapide (de la centaine de femtosecondes à la picoseconde) et une relaxation exponentielle lente (plusieurs centaines de picosecondes). Il est ainsi possible de déterminer les différents temps caractéristiques en effectuant un ajustement en double exponentielle sur la zone d'intérêt. En ajustant la courbe V.1, nous obtenons les deux valeurs suivantes : $\tau_{1M} = 3 \text{ ps}$ et $\tau_{2M} = 95 \text{ ps}$ pour $\Delta M/M$. Concernant $\Delta T/T$, nous avons : $\tau_{1T} = 5.2 \text{ ps}$ et $\tau_{2T} = 127 \text{ ps}$.

Nous avons alors effectué (figure V.3) des mesures identiques aux précédentes (signaux magnéto-optiques $\Delta M/M$ et $\Delta T/T$) mais sur des échelles de temps plus courtes (jusqu'à 20 ps). En procédant à un nouvel ajustement, il est possible d'observer qu'à cette échelle également la relaxation suit une double exponentielle : $\tau_{1M'}=200$ fs et $\tau_{2M'}=2.98$ ps pour $\Delta M/M$ et $\tau_{1T'}=185$ fs et $\tau_{2T'}=5.2$ ps pour $\Delta T/T$. Ainsi la relaxation totale suit une triple exponentielle sur les deux dynamiques de spins et de charges. Ce résultat a déjà été observé sur des nanoparticules de maghémite par Cherepy et al. [116]. Le temps caractéristique le plus rapide correspond à la relaxation spin/phonon (électron/phonon). On peut d'ailleurs remarquer que ces valeurs sont particulièrement courtes : ceci est lié au fort rapport surface/volume des nanoparticules qui favorise un transfert rapide de l'énergie vers le réseau [117] [118]. Les deux autres constantes temporelles renvoient à la relaxation de l'énergie vers l'environnement mais chacune vers des zones distinctes. Ainsi le temps intermédiaire $\tau_{s-env1}=2.98$ ps correspond à une diffusion de l'énergie vers les nanoparticules situées hors zone d'excitation. La rapidité de ce phénomène peut s'expliquer par le contact quasi direct existant entre les nanoparticules. Le temps long $\tau_{s-env2}=95$ ps est lié au transfert de l'énergie vers le substrat.

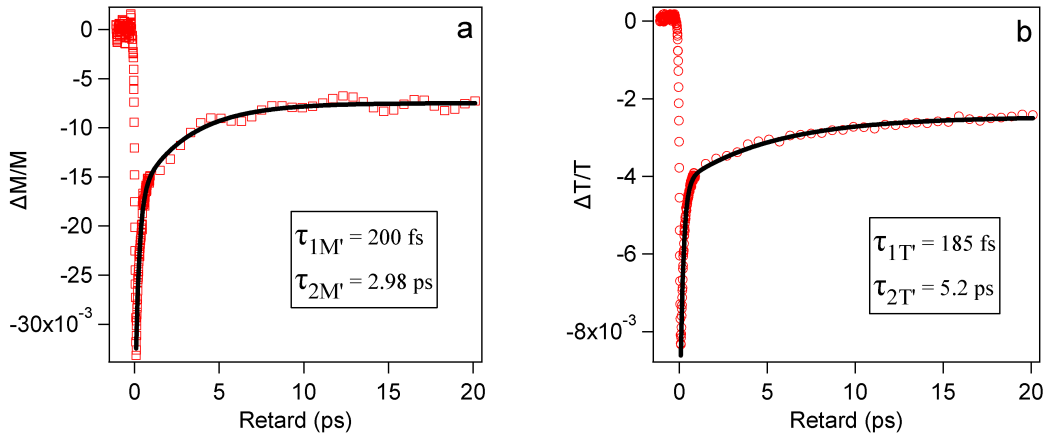


Fig. V.3 – Dynamique ultrarapide d'aimantation $\Delta M/M$ (a) et de charges $\Delta T/T$ (b) des nanoparticules de magnétite avec une densité d'excitation de 1.65 mJ/cm^2 et leur ajustement en double exponentielle.

Dans la suite de l'analyse, nous nous sommes restreint à l'étude de la variation de la composante la plus rapide de la relaxation avec la densité d'excitation du faisceau pompe I_p . En règle générale, la composante τ_{eph} varie linéairement avec l'intensité de la pompe. Il existe en effet une dépendance en température du taux de transfert d'énergie entre les bains d'électrons et de phonons. Selon le modèle à deux températures, la chaleur spécifique électronique dépend linéairement de la température électronique, on observe ainsi habituellement une augmentation des temps de relaxation avec la densité d'excitation [118].

La figure V.4 montre l'évolution des temps de relaxation des spins (carrés rouges) et des électrons (triangles bleus) dans la magnétite (a) et la maghémite (b) en fonction de I_p .

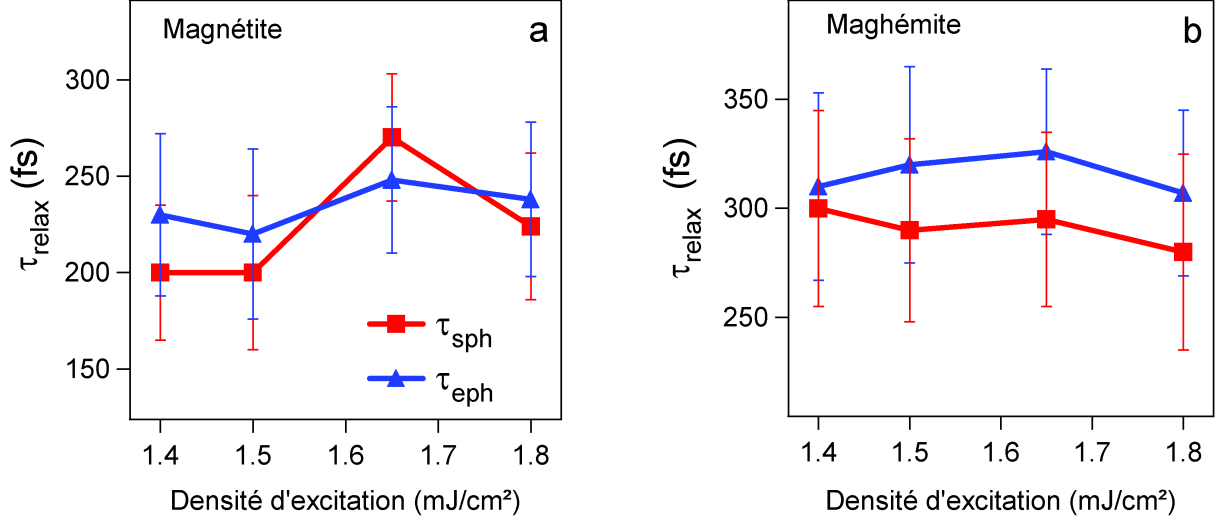


Fig. V.4 – Temps de relaxation déduit de la procédure d'ajustement pour l'aimantation (carrés rouges) et les électrons (triangles bleus) avec leur barre d'erreur en fonction de la densité d'excitation. a) magnétite b) maghémite.

On n'observe aucune variation notable des temps caractéristiques avec la densité d'excitation, ni dans Fe_3O_4 ni dans $\gamma-Fe_2O_3$. Les travaux de Cherepy reporte également cette indépendance des temps de relaxation avec la densité d'excitation de la pompe dans des nanoparticules de maghémite [116]. Les auteurs attribuent ce phénomène à la présence de bandes interdites intermédiaires et d'états pièges pouvant constituer pour les charges une voie supplémentaire de dissipation de l'énergie. Nos résultats montrent un comportement similaire sur la dynamique d'aimantation. Il est fortement probable que de tels états extrinsèques influent également la relaxation des spins.

La détermination des temps de relaxation nous est particulièrement utile pour la suite de notre travail. Notre objectif est d'étudier le temps de désaimantation des différents échantillons. Comme nous le verrons par la suite, ce paramètre est déterminé grâce à un ajustement des courbes dynamiques $\Delta M/M$ qui nécessite de fixer la valeur de la composante rapide du temps de relaxation.

V.3 Etude du temps de désaimantation

Parvenir à contrôler le magnétisme de matériaux ferromagnétiques à l'aide d'impulsions laser ultrabrèves constitue très probablement l'avenir du stockage de données. Ce domaine se confronte actuellement à un double challenge : augmenter les densités de stockage et diminuer les temps d'accès aux données. Concernant le premier point, de grands espoirs sont portés sur l'alliance de la technologie HAMR (Heat Assisted Magnetic Recording) avec les matériaux possédant une grande anisotropie. Les prévisions font état de densité pouvant atteindre 1.5 Tb/inch^2 [119]. Si l'on souhaite améliorer la vitesse de lecture de données, il semble que les matériaux antiferromagnétiques ouvrent de perspectives intéressantes. Il a en effet été montré que la dynamique d'aimantation dans ces types de matériaux évoluait plus rapidement que dans les échantillons ferromagnétiques [120] [121].

Les travaux, dernièrement cités, posent également une interrogation d'ordre plus fondamentale : quels sont les mécanismes impliqués durant la dynamique ultrarapide de spins ? Comme nous l'avons évoqué par ailleurs (section II.3), de nombreux modèles ont été proposés : le couplage cohérent spin-photon [45], le modèle microscopique à trois températures [33], le transport superdiffusif des spins [36] ... Outre le rôle décisif que semble jouer l'interaction spin-orbite [49], la question de l'implication des interactions d'échange est un sujet hautement débattu. Dans certains travaux, les auteurs estiment que c'est l'impulsion laser ultrabrève qui modifie les interactions d'échange du matériau considéré [51] [122]. D'autres considèrent que les interactions d'échange propres au matériau modifient directement les propriétés dynamiques des spins [53]. Plusieurs études récentes se sont penchées plus précisément sur l'impact des interactions d'échange sur le temps de désaimantation τ_M . Radu et al. montrent ainsi que le signe de ces interactions joue un rôle crucial sur la valeur de τ_M dans des systèmes à plusieurs sous-réseaux [123]. De leur côté, Mikhaylovskiy et al. ont étudié les changements que provoquait une impulsion laser sur la désaimantation ultrarapide en modifiant les interactions d'échange dans des nanostructures d'oxydes de fer [124].

Nous nous proposons dans ce chapitre de mettre en évidence l'effet des interactions d'échange sur le temps de désaimantation ultrarapide dans des assemblées de nanoparticules de ferrite. La plupart des travaux cités ci-dessus axe leur réflexion sur le couplage d'échange entre plusieurs sous-réseaux. L'originalité de notre étude provient de notre capacité à mettre en valeur l'implication du couplage d'échange dans la dynamique de spins en étudiant des nanoparticules dans leur globalité.

Résultats Fe_3O_4

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés d'une part à la désaimantation ultrarapide et d'autre part à la thermalisation des électrons dans les deux matériaux : magnétite et maghémite. La figure V.5 a montre la dynamique de spins et de charges dans Fe_3O_4 (a) avec une densité d'excitation de 1.65 mJ/cm^2 . L'ajustement utilisé (lignes solides) se fonde sur une fonction analytique (qui prend en compte les différents processus temporels en accord avec le modèle à deux bains et les transferts d'énergie entre les populations des électrons thermalisés et non-thermalisés avec le bain de phonon [125]) convoluée avec la résolution temporelle du montage. Nous reviendrons en détail sur la procédure d'ajustement dans la prochaine section.

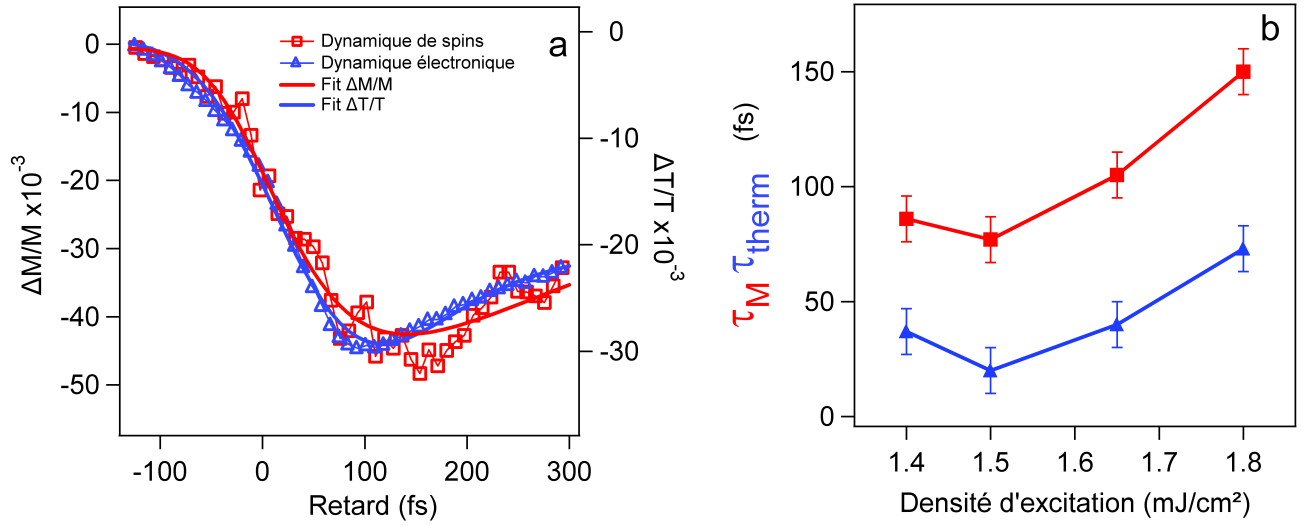


Fig. V.5 – Fe_3O_4 (a) Temps très court de la dynamique de spins (ronds rouges) et de charge (triangles bleus) et l'ajustement correspondant (lignes solides) avec une densité d'excitation de $I_p = 1.65 \text{ mJ/cm}^2$ dans la magnétite. (b) Evolution des temps de désaimantation (carrés rouges) et de thermalisation des charges (triangles bleus) en fonction de la densité d'excitation.

Grâce à notre technique d'ajustement, nous sommes capables d'extraire les temps de désaimantation τ_M et de thermalisations des charges τ_{therm} . Dans les nanoparticules de magnétite, nous obtenons des valeurs égales à $\tau_M = 105 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$ et $\tau_{therm} = 40 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$. La désaimantation a donc lieu après la thermalisation des électrons, ce qui constitue un résultat classique observé dans les films métalliques ferromagnétiques [6]. Afin de confirmer cette première constatation, nous avons mené une étude en intensité : la figure V.5 b montre la variation des temps de désaimantation et de thermalisation en fonction de la densité d'excitation. Il est clair, d'une part, que τ_{therm} devance τ_M quelque soit I_p et d'autre part que les deux temps augmentent avec la densité d'excitation. Ce dernier comportement est en accord avec de précédentes observations faites sur des films ferromagnétiques [45]. Néanmoins les auteurs de ce dernier papier notent également une saturation de τ_{therm} et τ_M à partir d'une certaine densité d'excitation. Ce phénomène résulte d'une compétition entre le principe d'exclusion de Pauli, qui a tendance à augmenter les temps de thermalisation, et une augmentation du taux de diffusion électron-électron lorsque la température du bain d'électron augmente, ce qui tend à diminuer les temps de thermalisation. On peut penser que les densités d'excitation que l'on applique à l'échantillon ne sont pas suffisamment

élevées pour observer une compensation de l'augmentation des temps de thermalisation : nous n'observons donc qu'une augmentation des temps de thermalisation. La plage de variation de I_p est en effet relativement étroite : avec une excitation moins élevée, le signal dynamique n'était pas suffisamment important pour être exploitable et au-delà de cette intervalle, le seuil de dommage était rapidement atteint.

Résultats $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nous avons également étudié les signaux magnéto-optiques résolus en temps des nanoparticules de maghémite. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le traitement thermique qui transforme la magnétite en maghémite, n'induit pas de modification structurale. La figure V.6 a. représente les dynamiques ultrarapides de spins (carrés rouges) et de charges (triangles bleus) aux temps très courts. On remarque visuellement une superposition des deux courbes. Cette observation est confirmée par les ajustements qui permettent d'extraire les valeurs suivantes : $\tau_{therm} = 20 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$ et $\tau_M = 30 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$. Nous avons également effectué une étude en intensité (figure V.6 b.) : on voit clairement que les deux temps se superposent pour chaque densité d'excitation. Il apparaît donc, qu'après le traitement thermique, la désaimantation subit une accélération et devient aussi rapide que la dynamique électronique. De plus, τ_{therm} et τ_M ne montrent aucune dépendance à la puissance de pompe. Nous pensons que cela peut-être dû à la présence déjà évoquée d'états pièges et de défauts ou bien à notre résolution (75 fs) qui n'est pas suffisante pour distinguer une variation fine.

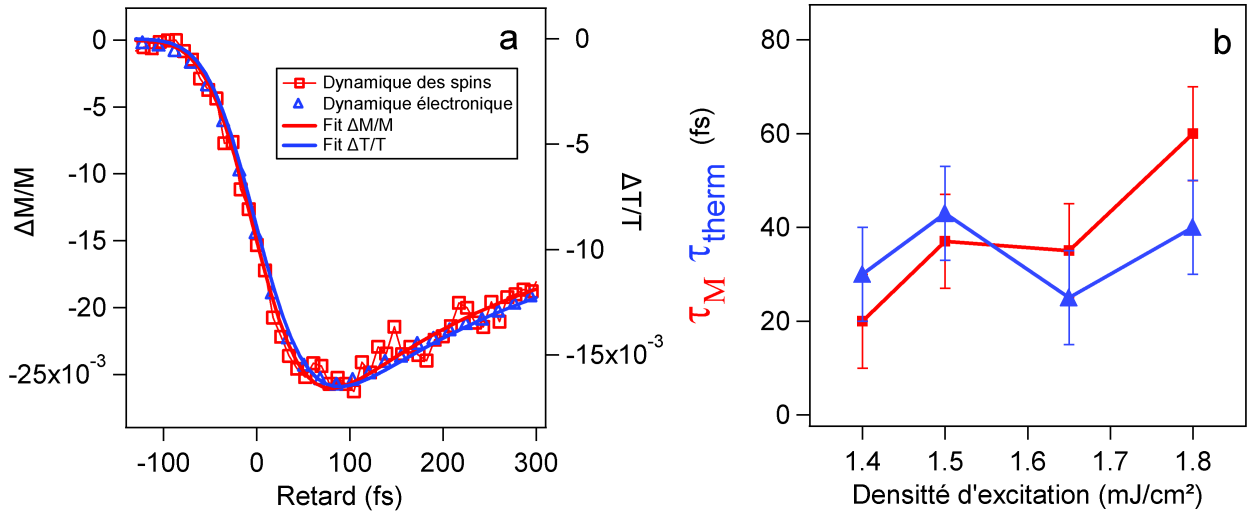


Fig. V.6 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) Temps très court de la dynamique de spins (ronds rouges) et de charge (triangles bleus) et l'ajustement correspondant (lignes solides) avec une densité d'excitation de $I_p = 1.65 \text{ mJ/cm}^2$ dans la maghémite. (b) Evolution des temps de désaimantation (carrés rouges) et de thermalisation des charges (triangles bleus) en fonction de la densité d'excitation.

Afin de confirmer nos résultats expérimentaux, nous avons étudié la dynamique ultrarapide d'aimantation d'un échantillon de nanoparticules de magnétite laissé plusieurs jours à l'air libre. Cet environnement oxydatif a pour conséquence une transformation partielle de la phase méta-

stable Fe_3O_4 en $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. Il est fortement probable qu'une couche de maghémite se soit formée sur la partie supérieure des nanoparticules de magnétite. Comme on peut le voir sur la figure V.7, les temps de désaimantation présentent des valeurs intermédiaires situées entre celles des nanoparticules de magnétite pure et celles de maghémite. Ce résultat confirme clairement que la vitesse de désaimantation dépend du degré d'oxydation dans la magnétite.

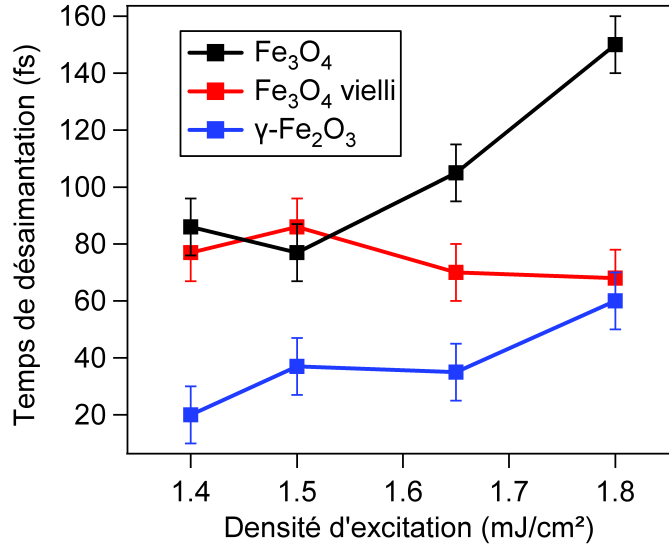


Fig. V.7 – Temps de désaimantation en fonction de la densité d'excitation de la pompe avec leur barre d'erreur pour les échantillon de magnétite (carrés noirs), de magnétite vieilli (carrés rouges) et maghémite (carré bleus).

La question est maintenant de comprendre l'origine de l'accélération du temps de désaimantation dans l'assemblée de nanoparticules recuites. A ces échelles de temps, les principaux mécanismes magnétiques qui peuvent être impliqués sont le couplage spin-orbite et l'interaction d'échange. Or dans ces types de systèmes, l'interaction spin-orbite est considérée comme relativement faible [83]. Ainsi, s'il ne fait nul doute que le couplage spin-orbite est impliqué dans la désaimantation ultrarapide, il semble très peu probable qu'il induise l'accélération de τ_M lors de la transition de phase magnétite/maghémite.

Considérons alors l'autre mécanisme possible : l'interaction d'échange. Nous l'avons déjà vu, il existe une littérature de plus en plus dense qui démontre son impact sur la dynamique de spins. On peut rappeler, par exemple, les travaux de Mathias et al. qui montrent, à l'aide d'impulsions UV, que les temps de désaimantation diffèrent au sein d'un alliage ferromagnétique suivant la force du couplage d'échange [53]. Les auteurs constatent en effet que plus cette interaction est forte plus le retard des temps de désaimantation entre les deux sous-réseaux est faible.

Comme évoqué auparavant (IV.1.2), l'ordre magnétique dans la magnétite et la maghémite est principalement gouverné par le superéchange entre les cations Fe^{3+} des sites tétraédriques et octaédriques via l'anion O^{2-} . Il s'agit d'une interaction antiferromagnétique dont la force dépend

directement de la distance entre les ions et de l'angle $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$: plus les liaisons sont courtes et proches de 180° , plus les interactions antiferromagnétiques sont fortes. Les estimations des énergies totales du superéchange dans les oxydes de fer sont assez rares dans la littérature. En 1957, Gilleo publie un article dans lequel il évalue cette énergie en se fondant sur la valeur de la température de Curie et le nombre d'interactions $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ par ions Fe^{3+} et par unité de formule. Il trouve alors une énergie de superéchange dans la magnétite de 106 K et de 120 K dans la maghémite [126]. La méthode utilisée lors des calculs nécessite des approximations qui rendent les valeurs absolues imprécises toutefois un écart d'énergie conséquent est constaté entre les deux matériaux. Calculons alors l'écart temporel correspondant à cette différence d'énergie :

$$\Delta t = \frac{h}{E^2} \cdot \Delta e \approx \frac{4.134 \cdot 10^{-15}}{9.409 \cdot 10^{-5}} \cdot 2.412 \cdot 10^{-2} = 52 fs \quad (V.1)$$

Avec h la constante de Planck, E l'énergie de superéchange moyenne entre la magnétite et la maghémite et Δe la différence d'énergie entre les deux.

On retrouve un écart comparable à celui que nous avons mesuré expérimentalement (entre 50 fs et 100 fs selon la densité d'excitation). Ainsi notre première hypothèse permettant d'expliquer l'accélération du temps de désaimantation dans la maghémite est la suivante : les interactions antiferromagnétiques, via le superéchange, sont intrinsèquement plus fortes dans la maghémite que dans la magnétite, ce qui conformément à plusieurs travaux [120], induit un temps de désaimantation plus rapide dans $\gamma-Fe_2O_3$.

Une autre hypothèse impliquant les interactions d'échange est envisageable : un papier publié en 2012 par Vichery et al. s'intéresse aux effets magnétiques et structuraux d'un traitement thermique de nanoparticules de $\gamma-Fe_2O_3$. Les auteurs montrent qu'à partir d'une température de $290^\circ C$, un recuit sur des nanoparticules de maghémite peut engendrer un réarrangement de la structure cristalline associé à un organisation des sites vacants et des défauts de volume depuis la surface. Vichery et al. émettent également l'idée que ce réagencement des lacunes et des défauts cristallins est à l'origine d'un renforcement des interactions antiferromagnétiques au sein de la maghémite [102]. Ainsi, il est possible que le traitement thermique ($300^\circ C$ pendant 2 heures) que nous avons fait subir aux nanoparticules ait induit, via un réarrangement cristallin, un renforcement des interactions antiferromagnétiques et donc une accélération du temps de désaimantation.

Nos résultats expérimentaux montrent clairement une accélération du temps de désaimantation dans la maghémite par rapport à la magnétite. Nous pensons que ce phénomène est dû à un renforcement des interactions antiferromagnétiques au sein de $\gamma-Fe_2O_3$. Intrinsèquement, il semble que l'énergie de superéchange soit plus forte dans la maghémite que dans la magnétite, malheureusement peu de données chiffrées existent à ce sujet. Une autre hypothèse est que le trai-

tement thermique qu'ont subi les nanoparticules de magnétite a engendré un réarrangement des sites vacants et des défauts provoquant un durcissement des interactions antiferromagnétiques.

V.4 Méthodologie de l'ajustement et test de robustesse

V.4.1 Méthodologie

Etant donné les différences ténues entre les temps de thermalisation, il semble nécessaire de préciser la méthode que nous avons suivie lors de l'ajustement des courbes [48][7]. Comme nous l'avons déjà dit, l'ajustement se fonde sur le modèle à deux bains dont on extrait une fonction analytique qui prend en compte les différents processus temporels convolués avec la résolution totale de notre système. Il est décrit par l'équation suivante :

$$F(t) = G(t) * \{C_0 + C_1 H(t - t_0)[1 - \exp(-(t - t_0)/\tau_{therm})]\exp(-(t - t_0)/\tau_{relax})\} \quad (V.2)$$

$G(t)$ correspond au profil gaussien de la résolution temporelle totale, C_0 et C_1 sont des constantes représentant respectivement l'amplitude du signal initial (avant l'arrivée de la pompe) et l'amplitude du signal lorsque les charges et le réseau sont en équilibre thermique. t_0 est le retard pour lequel la superposition temporelle de la pompe et de la sonde a lieu. $H(t)$ est la fonction d'Heaviside ($H(t - t_0) = 0$ si $t < t_0$ et $H(t - t_0) = 1$ si $t > t_0$) et décrit le transfert d'énergie provenant du laser. τ_{therm} et τ_{relax} sont respectivement les temps de thermalisation et de relaxation. Nous avons utilisé cette même fonction pour les dynamiques de spins et d'électrons.

La procédure d'ajustement fût bien évidemment systématique pour chaque courbe :

1. On fixe t_0 et $G(t)$ pour l'ensemble des courbes.
2. On reporte le temps caractéristique de la relaxation pour chaque courbe.
3. On détermine graphiquement C_0 et C_1 .
4. On extrait alors la valeur de τ_{therm} .

V.4.2 Minimisation du χ^2

Les paramètres C_0 et C_1 ont été optimisés dans le but de minimiser le χ^2 pour plusieurs valeurs de τ_M ou τ_{therm} fixés. Les figures V.8 et V.9 représentent respectivement cette variation pour chaque densité d'excitation étudiée. Il apparaît clairement que les minima du χ^2 correspondent aux valeurs de τ_M / τ_{therm} que nous avons déterminées lors de l'ajustement. Ce test permet de nous assurer de la viabilité de des différentes valeurs temporelles que nous avons pu extraire.

La figure V.10 montre la dynamique ultrarapide de spins dans le cas de la maghémite avec une densité d'excitation de 1.65 mJ/cm^2 . Trois courbes d'ajustement ont été réalisées avec trois valeurs de τ_M différentes, les autres paramètres étant égaux par ailleurs. La courbe d'ajustement centrale (en noir) représente la meilleure valeur correspondant au minimum du χ^2 . Les deux autres sont fixées à ± 20 fs. Il est clair que les ajustements périphériques ne sont pas corrects. Par ailleurs, les courbes V.8 et V.9 montrent qu'au delà d'une dispersion de 10 fs autour de la meilleure

valeur de τ_{therm} / τ_M , le χ^2 diverge rapidement. La barre d'erreur a donc été fixée à ± 10 fs indépendamment de la résolution temporelle étant donné que ce paramètre est utilisé durant la procédure d'ajustement.

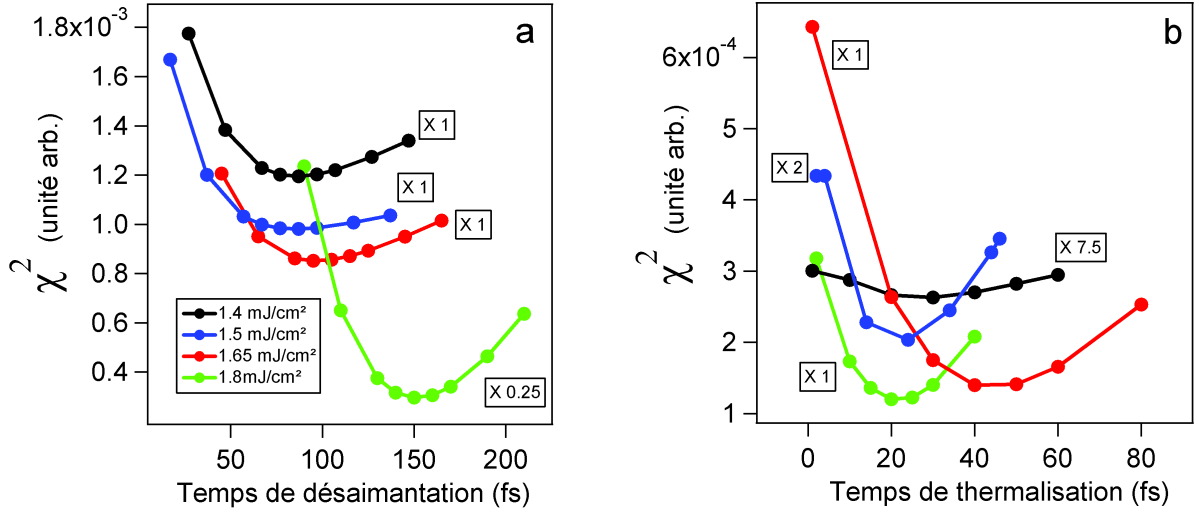


Fig. V.8 – Evolution du χ^2 , calculé en optimisant les paramètres C_0 et C_1 pour plusieurs valeurs de τ_M fixées (a) et de τ_{therm} fixées (b) dans le cas de la magnétite.

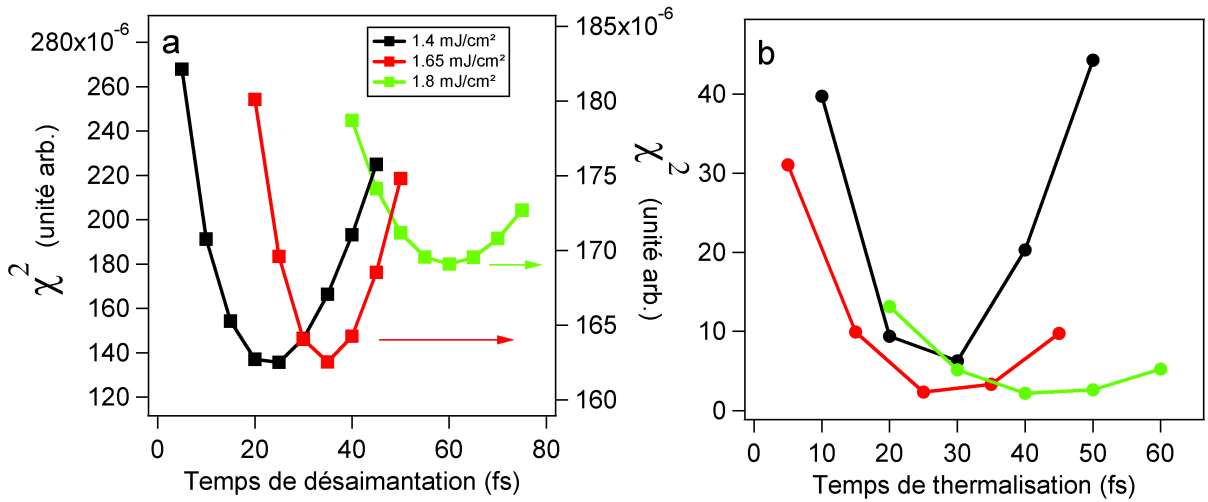


Fig. V.9 – Evolution du χ^2 , calculé en optimisant les paramètres C_0 et C_1 pour plusieurs valeurs de τ_M fixées (a) et de τ_{therm} fixées (b) dans le cas de la maghémite.

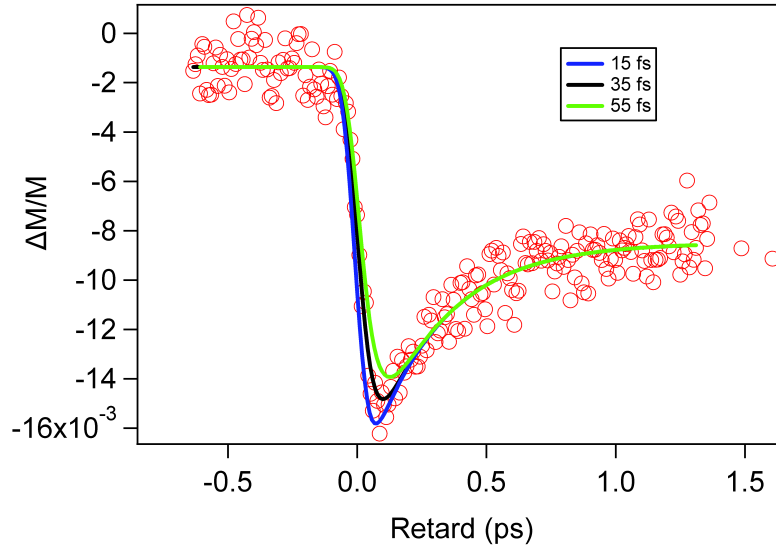


Fig. V.10 – Signal $\Delta M/M$ dans la maghémite pour une densité d'excitation de 1.65 mJ/cm^2 . Les lignes continues correspondent à différentes courbes d'ajustement : pour chacune d'entre elles, le τ_M varie de $\pm 20\text{fs}$.

Conclusion

Durant ce chapitre, nous avons pu constater que le temps de désaimantation dans une assemblée de nanoparticules de maghémite était plus rapide que celui dans une assemblée de nanoparticules de magnétite. Si bien qu'une superposition des temps de thermalisation des charges et des spins est observée dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Nous pensons que cette accélération de τ_M est induite par un renforcement des interactions antiferromagnétiques dans la maghémite. Il est possible, d'une part, que l'énergie de superéchange soit plus importante dans cet échantillon que dans la magnétite. La différence d'énergie relevée dans la littérature correspondrait à l'écart temporel constaté expérimentalement. D'autre part, des travaux font état d'un réordonnement cristallin dans des nanoparticules de maghémite à la suite d'un traitement thermique, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter l'intensité du couplage antiferromagnétique. Outre l'aspect fondamental que revêt notre étude, il faut noter qu'elle met également en lumière la puissance des mesures MOKE-Faraday résolues en temps en permettant de distinguer clairement la magnétite de la maghémite, ce que les mesures de caractérisations classiques (diffraction-X, spectroscopie Mössbauer) peinent à réaliser.

Chapitre VI

Etude de la précession

La transition de Verwey a été découverte en 1939 par le chimiste hollandais Evert Verwey dans la magnétite et reste encore à ce jour un phénomène mal compris. Cette transition isolant-métal, qui se produit aux alentours de 120 K, s'accompagne comme nous l'avons vu de plusieurs aberrations physiques comme un pic de capacité thermique ou encore un saut de la saturation magnétique. A une température un peu plus élevée que celle de Verwey, la magnétite présente une autre particularité : vers 130 K, la structure cristalline passe d'une symétrie monoclinique à basse température à une structure cubique à haute température. Ce changement se double d'une variation de signe du K_1 : à haute température, celle-ci est négative et diminue avec la température puis vers 250 K commence à augmenter jusqu'à devenir positif au point isotropique $T_V = 130K$. K_1 redevient négatif aux basses températures.

Il existe très peu d'études caractérisant la transition de Verwey de manière dynamique. Les travaux de de Jong et al. ont permis de mettre en évidence la dynamique des trimérons de part et d'autre de la transition de Verwey grâce à des mesures de diffraction de rayon X résolue en temps [94]. Dans ce même papier, les auteurs parviennent à identifier cette transition isolant-métal à l'aide de mesures en réflexion résolues en temps.

Quelques autres travaux se sont intéressés à la dynamique électronique au voisinage de T_V [127], mais à notre connaissance, il n'existe pas d'étude de la dynamique de spins à la température de cette transition. Dans ce chapitre, nous montrons qu'il est possible de détecter, de caractériser la transition de Verwey à l'aide de mesures TR-MO Faraday. Dans un premier temps, nous détaillerons le contexte expérimental, nous exposerons ensuite nos résultats concernant la dynamique de charges puis celle de spins.

VI.1 Dispositif expérimental

Pour cette étude, nous avons utilisé un montage pompe-sonde différent du précédent car certaines particularités étaient indispensables pour mener ce travail. Le système laser utilisé (Ti :Saphir) est cadencé à 10 kHz et délivre des impulsions de 25 fs centrées à 800 nm. Le faisceau pompe reste centré autour de 800 nm comme nous l'avons déjà expliqué alors que le faisceau sonde est fixé à 640 nm. Le choix s'est porté sur cette longueur d'onde pour deux raisons : tout d'abord, comme le montre le spectre magnéto-optique [IV.14](#), il s'agit d'une zone où le signal de rotation Faraday est relativement important (≈ 20 m). D'autre part, nous souhaitons une résolution temporelle faible et donc nous approcher le plus possible de 800 nm (ce qui limite la dispersion de vitesse de groupe). Malheureusement en polarisation croisée 800 nm/800 nm, les signaux dynamiques étaient noyés dans des franges d'interférences. Nous avons donc préféré centrer le faisceau sonde à 640 nm. Nous pouvons noter que le faisceau pompe arrive perpendiculairement au plan de l'échantillon et que le faisceau sonde décrit un angle de 25° avec la pompe.

Un champ magnétique de 0.7 T maximum est généré par un électroaimant. La configuration permet de mesurer la rotation Faraday et nous extrayons la composante polaire de l'aimantation. De manière similaire au chapitre précédent, nous utilisons un pont de polarisation qui permet d'obtenir simultanément la dynamique des spins et des charges.

La principale différence avec le montage antérieur est l'utilisation d'un cryostat. Il s'agit d'un cryostat de la marque Montana Instruments qui permet de descendre jusqu'à 5 K et qui a la particularité d'avoir une consommation d'hélium en boucle fermée. L'électroaimant est spécialement conçu pour ce cryostat de sorte que les pôles soient à quelques millimètres seulement du porte-échantillon (cf. photo [VI.1](#)). Ce dernier est orientable en rotation et en translation en z grâce à des moteurs piézo-électriques de la marque Attocube.

La photo ([VI.2](#)) montre une vue du porte-échantillon situé dans la chambre du cryostat, on peut y voir un capteur de température sur la base de la platine de rotation (flèche rouge). Une distance d'environ 1.3 cm sépare ce capteur de l'échantillon si bien que la température mesurée n'est pas exactement celle au niveau du matériau étudié : il sera nécessaire de prendre en compte cette erreur lors de nos mesures.



Fig. VI.1 – Photo d'ensemble du cryostat et de l'électro-aimant.

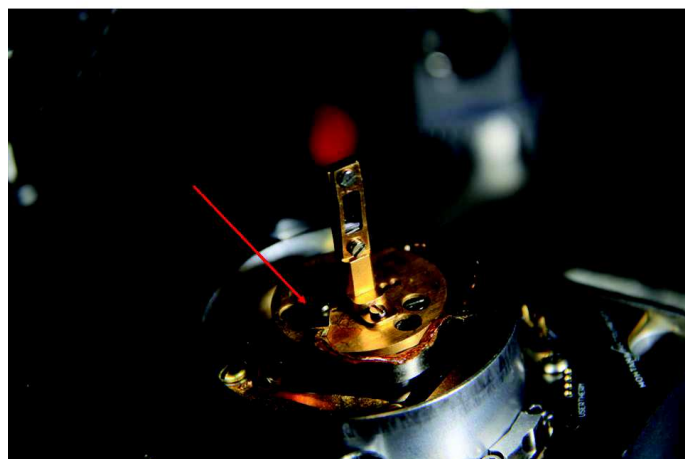


Fig. VI.2 – Photo du porte-échantillon. La flèche rouge indique le capteur de température.

VI.2 Dynamique électronique

VI.2.1 Temps longs

Nous avons, dans un premier temps, étudié la transmission différentielle résolue en temps (figure VI.3) pour plusieurs températures. Ces signaux ont été obtenus avec une densité d'excitation de 19 mJ/cm^2 . On peut constater deux comportements :

1. Pour les températures comprises entre 30 K et 90 K, la dynamique de transmission aux temps longs a une évolution en forme de marche : les plateaux de relaxation sont soit égaux soit inférieur au minimum T_{min} du signal à $t = 0$. Ce type de comportement est caractéristique des matériaux isolants, il a par exemple déjà été observé dans des échantillons de grenat [128].
2. A partir de 100 K et jusqu'à température ambiante, les signaux dynamiques suivent une évolution classique de matériau métallique : une diminution abrupte de la transmission précède une relaxation qui permet un rétablissement partiel du signal. Les plateaux se rapprochent alors de la position d'équilibre [129].

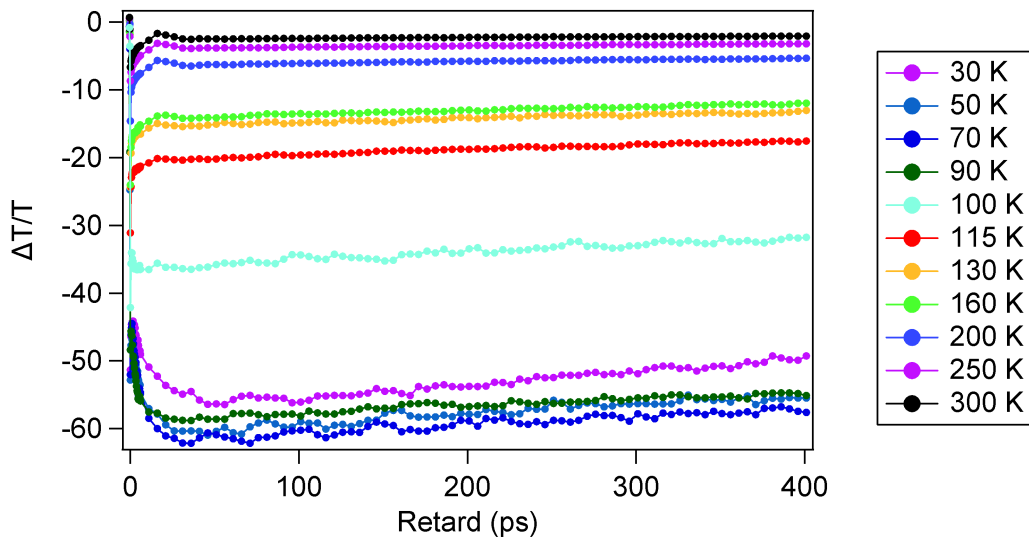


Fig. VI.3 – Transmission différentielle résolue en temps $\Delta T/T$ pour une densité d'excitation de 19 mJ/cm^2 à plusieurs températures aux temps longs.

Deux comportements sont clairement distinguables sur ces signaux dynamiques : une phase ayant les caractéristiques d'un isolant et une autre phase aux propriétés métalliques. Le passage entre les deux a lieu entre 90 K et 100 K, il paraît donc clair que nous observons la transition de Verwey. Rappelons que les mesures effectuées au magnétomètre à SQUID indiquaient une température de Verwey à 114 K (figure IV.10). Un écart de température d'environ 15 K est donc à noter entre la valeur statique et la valeur dynamique. Cela peut s'expliquer par une action conjuguée d'un échauffement dû au laser et de l'erreur induite par la position relativement excentrée du capteur de température par rapport à l'échantillon.

VI.2.2 Temps courts

En effectuant des mesures de transmission différentielle aux temps courts, on peut constater, sous la température de Verwey, une légère relaxation suivit d'un premier plateau durant quelques picosecondes (figure VI.4) puis le signal diminue pour atteindre, aux temps longs le second plateau, caractéristique de la phase isolante que nous venons d'étudier (figure VI.3).

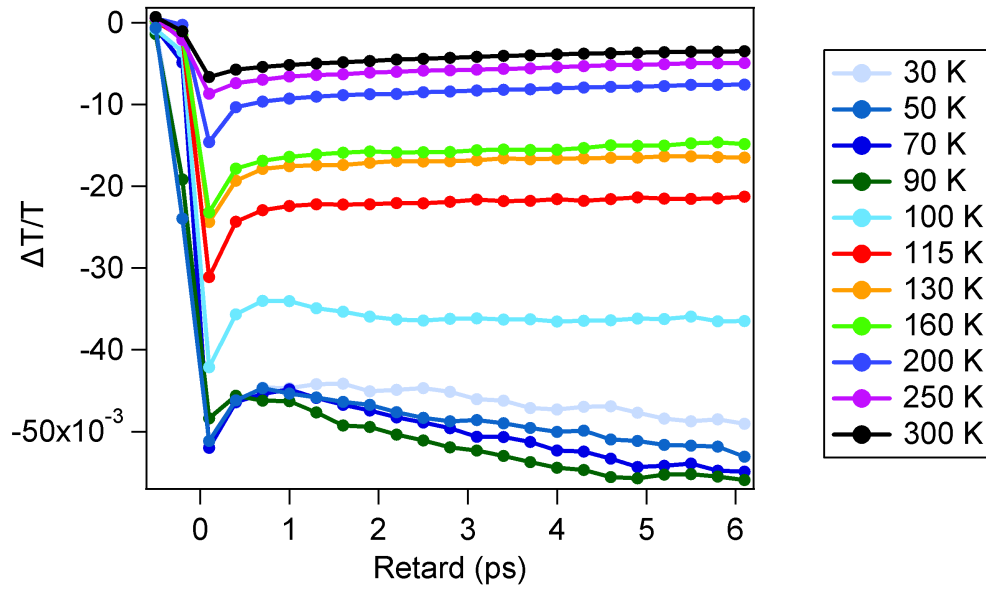


Fig. VI.4 – Transmission différentielle résolue en temps $\Delta T/T$ pour une densité d'excitation de 19 mJ/cm^2 à plusieurs températures aux temps courts.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, une avancée majeure a été réalisée par Senn et al. concernant l'agencement des charges sous la température de Verwey [93]. Les auteurs ont en effet découvert que la phase isolante de la magnétite se caractérise par la formation de quasiparticules constitués de trois ions fer, appelé trimeron. Sous la température de Verwey, les charges localisées sont linéairement réparties sur deux ions Fe^{+3} et un ion central Fe^{+2} . Cet arrangement électronique limite les transferts de charges et induit la phase isolante de la magnétite. Récemment, des mesures de diffraction par rayon X et de réflexion optique sur un cristal de magnétite entre 80 K et T_V ont permis d'étudier la dynamique de la transition de l'état ordonné (caractérisé par la présence des trimérons) à l'état de charges mobiles [94]. Selon les auteurs, pendant les 300 premières femtosecondes les impulsions laser induisent des transferts de charges $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ce qui provoquent la création de trous dans le réseau de trimérons. La suite de la dynamique dépend de la puissance de l'excitation laser, soit le réseau de trimérons se reforme et le système retourne à l'état isolant au bout de quelques picosecondes, soit l'énergie est suffisante pour faire passer le matériau dans l'état conducteur.

Nos résultats peuvent être interprétés en se fondant sur le scénario décrit ci-dessus : pour chaque courbe dont les températures sont situées sous T_V , le temps caractéristique de la relaxation est inférieure à la picoseconde. On peut donc penser qu'il s'agit d'un transfert de charge induit par les impulsions laser qui provoque une destruction partielle et temporaire des trimérons. Pendant un peu plus d'une picoseconde, les courbes sous T_V adoptent un comportement métallique. La diminution du signal $\Delta T/T$ à partir de deux picosecondes correspond alors à la reformation des trimérons : la magnétite retrouve une phase isolante qui se caractérise sur nos signaux dynamiques, par un plateau en forme de marche.

La propriété permettant de distinguer clairement la phase isolante de la phase métallique sur les courbes de dynamique (figure VI.3) est l'écart relatif entre T_{min} et la valeur du plateau final. Nous avons donc relevé cette différence en prenant la valeur du plateau à 100 ps (avec ce retard, la magnétite est revenue définitivement à sa phase initiale).

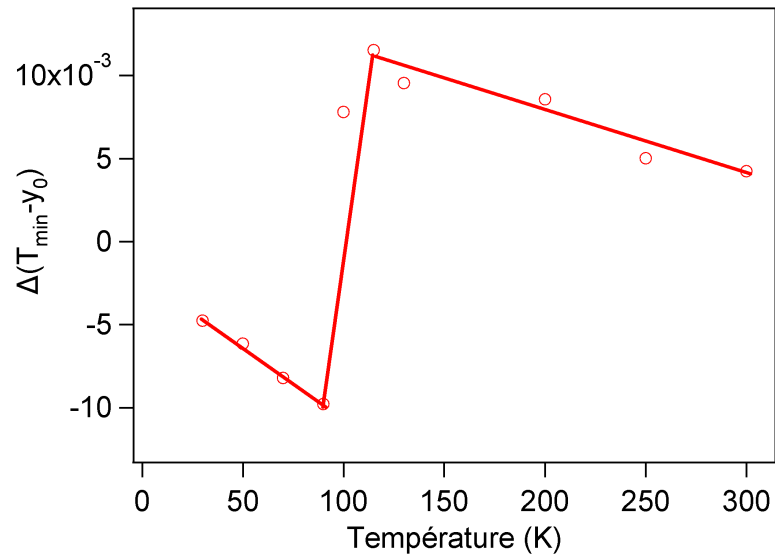


Fig. VI.5 – Variation de l'écart relatif entre T_{min} et la valeur du plateau à 100 ps en fonction de la température.

L'observation initiale est confirmée : un saut de l'écart relatif est visible entre 90 K et 100 K, correspondant à la transition de Verwey (après correction de la température réelle de l'échantillon). Ainsi il est possible, grâce à des mesures de transmission différentielle résolue en temps d'identifier et de caractériser la transition de phase isolant/métal.

VI.3 Dynamique de spins

A notre connaissance, la dynamique des spins n'a jamais été étudiée de part et d'autre de la température de Verwey dans la magnétite. Nous montrons ici que la variation de la valeur du K_1 avec la température induit des changements directement visibles sur les courbes de dynamique d'aimantation ce qui permet de déceler sans ambiguïté la transition de Verwey.

VI.3.1 Observations

La figure VI.6 représente l'aimantation différentielle résolue en temps $\Delta M/M$ à différentes températures avec une densité d'excitation de 19 mJ/cm^2 . La normale à l'échantillon fait un angle de 25° avec le faisceau pompe. De manière évidente, on observe qu'aux basses températures, la relaxation de la dynamique de l'aimantation présente un mouvement oscillatoire clair dont les amplitudes diminuent avec l'augmentation de la température. A température ambiante, ce comportement a quasiment disparu. On remarque également que la position finale du plateau de relaxation dépend de la température : sa valeur augmente avec la température.

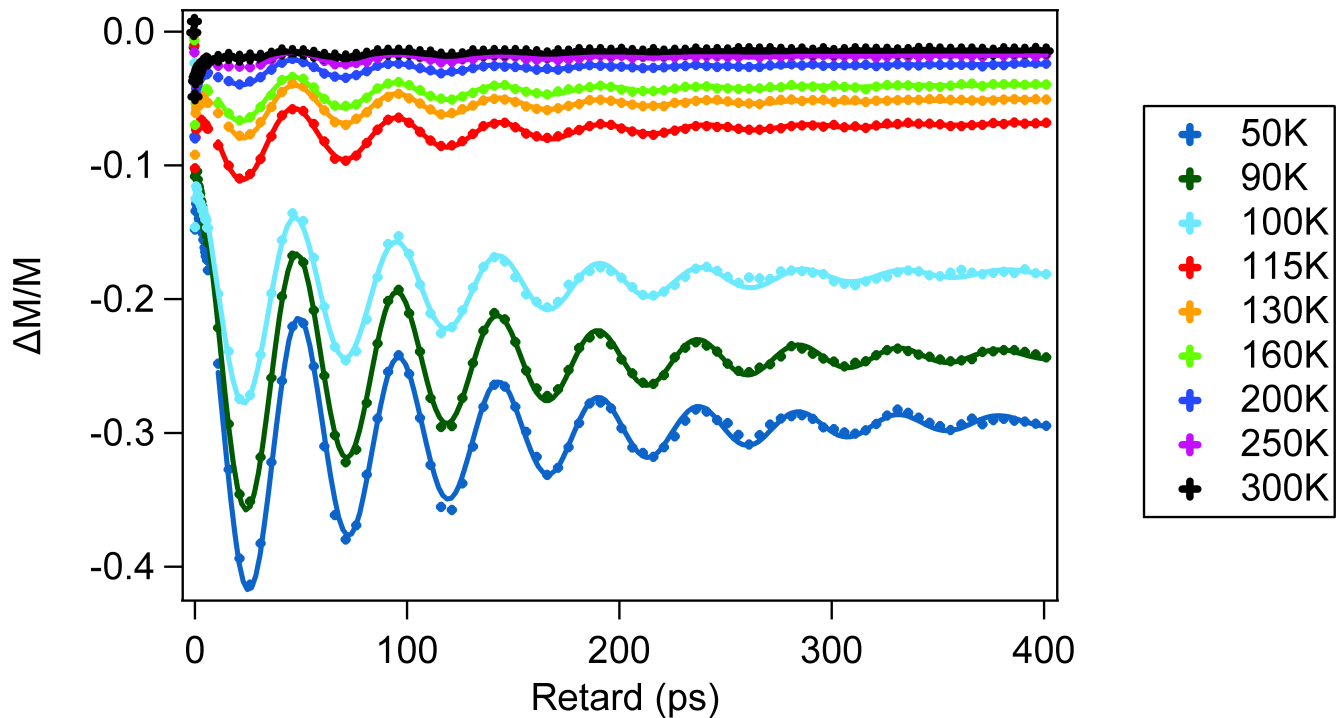


Fig. VI.6 – Dynamique d'aimantation du film de Fe_3O_4 à plusieurs températures et avec une densité d'excitation de 19 mJ/cm^2 .

Ce phénomène oscillatoire est un mouvement de précession du moment magnétique autour du champ effectif, composé du champ externe, du champ démagnétisant et du champ d'anisotropie (champs magnéto-cristallin et de forme). En effet, comme nous l'avons vu dans la partie II.4, il est possible d'induire optiquement une précession de l'aimantation après une désaimantation ultrarapide. De manière générale, en excitant optiquement un échantillon magnétique, la variation

ultrarapide de température peut induire un changement de l'anisotropie. Cela provoque une ré-orientation du champ effectif amenant le moment magnétique hors-équilibre. Son réalignement le long de la nouvelle direction du champ effectif se fait par un mouvement précessionnel. Nous ferons, dans la suite du chapitre, une analyse détaillée de la dépendance en température du mouvement de précession observée dans le film de magnétite.

Les ajustements présents sur les figures ont été obtenus en se fondant sur la formule suivante :

$$f(x) = (A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1)) \cdot \sin((2 \cdot \Pi \cdot x)/T - \phi) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2) + y_0 \quad (\text{VI.1})$$

L'expression s'articule autour de deux exponentielles : à cette échelle la dynamique d'aimantation est régie à la fois par le mouvement précessionnel, son amortissement et la diffusion de la chaleur jusqu'au retour à l'équilibre thermique. Ainsi τ_1 et τ_2 correspondent aux temps caractéristiques de la double exponentielle qui décrit la relaxation, A_1 et A_2 sont des coefficients, T est la période de précession, ϕ le déphasage et y_0 est la valeur finale du plateau de relaxation.

VI.3.2 Dépendance avec le champ magnétique

La figure VI.7 montre la dépendance de l'amplitude du champ magnétique externe sur la période de précession. En faisant varier l'amplitude de 670 mT à 570 mT, la période diminue de 53.4 ps à 47 ps. Ces résultats sont en accord avec des travaux précédents sur des films ferromagnétiques [130], sur des films de cobalt [129], ou encore sur des nanoparticules de CoPt recuites [131].

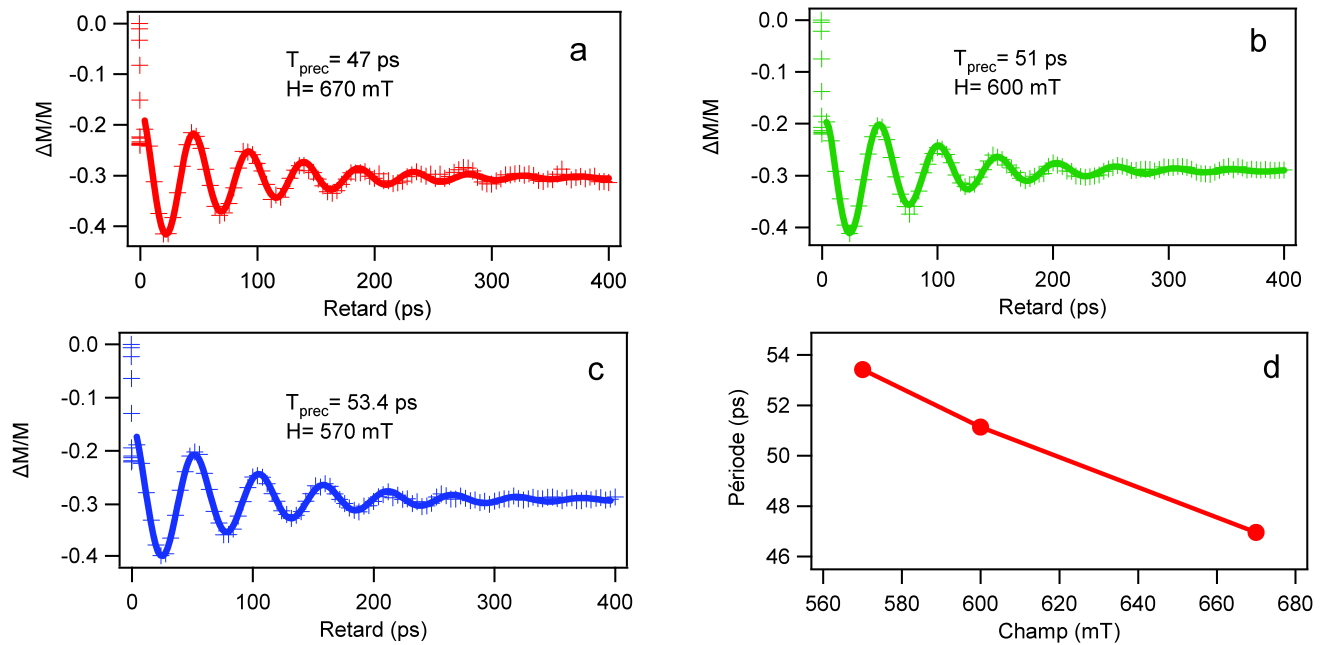


Fig. VI.7 – Précession du moment magnétique pour différentes amplitudes de champ à 30 K avec une densité d'excitation de 25 mJ/cm² a) $H = 670$ mT, b) $H = 600$ mT, c) $H = 570$ mT d) Variation de la période de précession en fonction de l'amplitude du champ magnétique externe.

VI.3.3 Dépendance en polarisation

Une étude en polarisation du faisceau pompe a également été menée. La figure VI.8 montre la variation différentielle de l'aimantation à $T = 30\text{K}$ avec un faisceau pompe polarisé circulaire droite (ronds rouges) et circulaire gauche (ronds bleus).

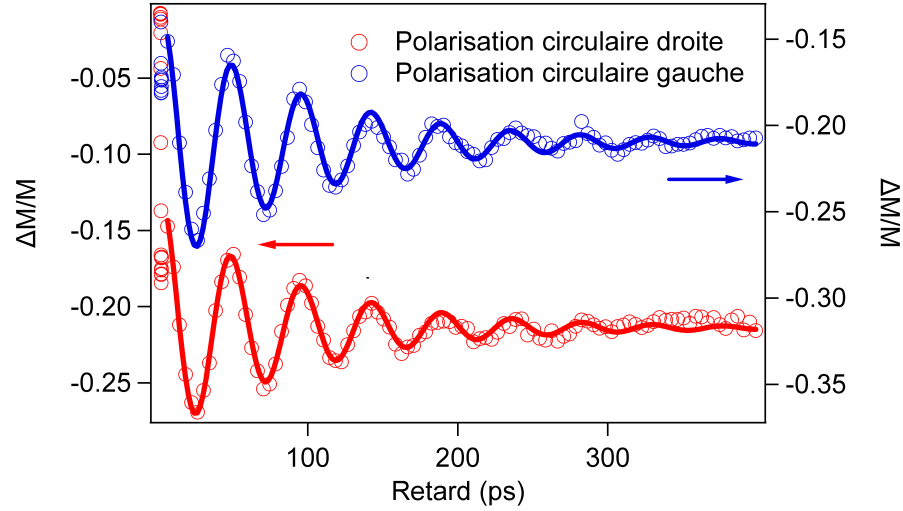


Fig. VI.8 – Variation différentielle de l'aimantation à 30 K avec une pompe polarisée circulaire droite (ronds rouges) et circulaire gauche (ronds bleus). Pour une meilleure lisibilité, l'échelle de gauche a été décalée tout en respectant les valeurs absolues.

En 2005, Kimel et al. montrent qu'il est possible d'exciter magnétiquement un matériau ferromagnétique uniquement optiquement grâce à des impulsions femtosecondes polarisées circulairement et de contrôler les oscillations des moments magnétiques. Selon les auteurs, le contrôle des spins est donc d'origine non-thermique et proviendrait de l'effet Faraday inverse [132].

On peut constater sur nos résultats que les deux signaux sont strictement identiques (période, valeur) et aucun déphasage n'est visible. En se fondant sur les travaux de Kimel et al., il est clair que le mouvement de précession que nous observons à basse température est d'origine thermique. Dans le cas contraire, les deux signaux auraient eu une phase opposée. Comme nous le verrons, cette conclusion conditionne l'interprétation de l'évolution des courbes de dynamique d'aimantation en fonction de la température.

VI.3.4 Interprétation

Comme nous l'avons évoqué, la valeur du K_1 dans la magnétite varie suivant la température. Cette propriété s'avère être déterminante pour comprendre la dépendance en température du mouvement de précession.

Commençons par interpréter les courbes de dynamique dont les températures sont sous celle de Verwey. Avant l'excitation laser, le moment magnétique est aligné suivant le champ effectif, défini par l'orientation du champ externe, du champ démagnétisant et du champ d'anisotropie. Ce dernier prend en compte la direction de l'axe de facile aimantation suivant l'orientation $\langle 100 \rangle$. La figure VI.9 est une représentation schématique de la position initiale de chaque champs avant l'excitation, elle ne rends compte ni des orientations ni des modules réels. Dans l'encart, le point rouge indique la zone approximative de la valeur du K_1 correspondante aux températures sous T_V .

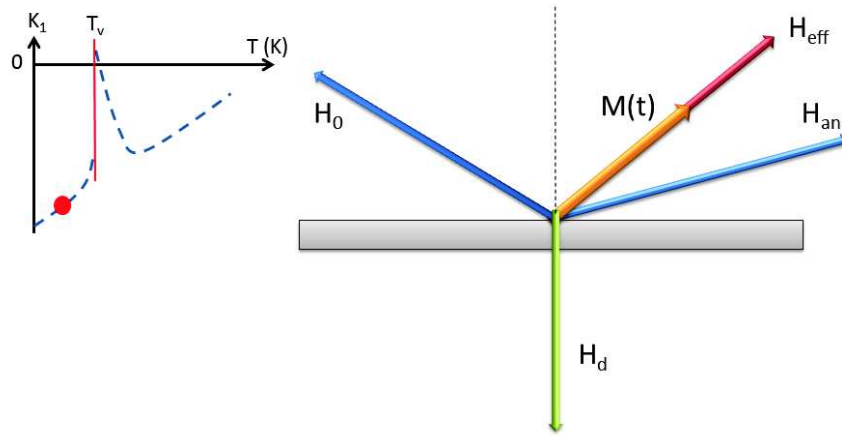


Fig. VI.9 – Représentation schématique des positions de chaque champs avant l'excitation laser avec H_0 le champ externe, H_{eff} le champs effectif, H_{ani} le champ d'anisotropie magnéto-cristalline, H_d le champ démagnétisant et $M(t)$ le moment magnétique. Le trait pointillé noir représente l'axe suivant lequel on projette l'aimantation. L'encart représente la variation de la valeur du K_1 en fonction de la température, le point rouge indique la position approximative avant excitation.

Dès que l'impulsion laser excite le film, la température électronique s'élève brusquement au-delà de la température de Verwey. Nous faisons alors l'hypothèse que le K_1 suit cette température. Ainsi, sa valeur se déplace dans la partie supérieure à T_V (point rouge de l'encart de la figure VI.10). On peut donc penser que la variation de l'anisotropie magnéto-cristalline sera très importante entre les deux états : le changement de la valeur du K_1 va induire une réorientation de l'axe de facile aimantation vers la direction $\langle 111 \rangle$. Par ailleurs, l'excitation laser induit une diminution du module de l'aimantation, ce qui engendre également une réduction du module du champ démagnétisant (figure VI.10). Ces deux changements d'orientation (champ d'anisotropie et démagnétisant) provoque une variation de direction du champ effectif. Un couple s'exerce alors sur le moment magnétique induisant le mouvement de précession autour de la nouvelle position

du champ effectif.

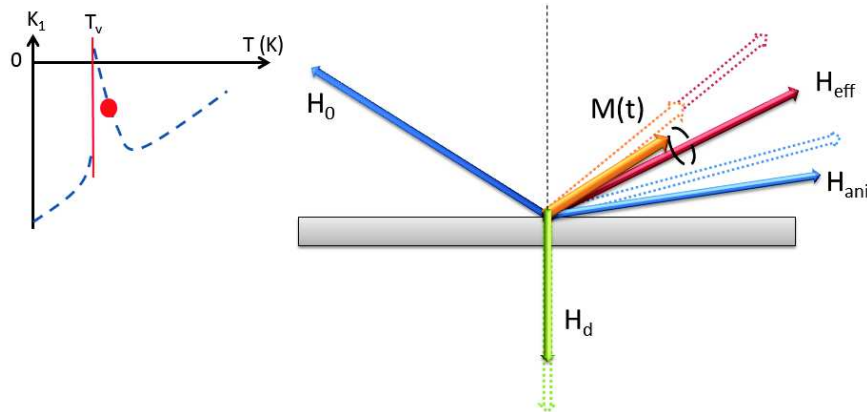


Fig. VI.10 – Représentation schématique des positions de chaque champs après l'excitation laser. L'encart représente la variation de la valeur du K_1 en fonction de la température, le point rouge indique la zone approximative du K_1 après excitation.

Pour les températures au-dessus de T_V , les mécanismes sont similaires mais les orientations et les modules semblent être différents. Avant excitation, l'axe de facile aimantation suit déjà la direction $\langle 111 \rangle$. L'impulsion laser induit toujours un changement du K_1 mais l'écart entre les valeurs semblent plus faible que dans le cas des températures sous Verwey. En outre, le champ démagnétisant subit toujours une diminution de son module. Il existe donc bien un changement de l'orientation du champ effectif, mais son importance est moindre que dans le cas des basses températures du fait du changement plus faible de la valeur du K_1 et de l'absence de changement de structure.

La position finale du plateau dépend de l'orientation du champ effectif, or d'après ce que nous venons de constater, celle-ci change en fonction de la température initiale du film avant excitation. La figure VI.11 représente la variation de l'écart relatif entre M_{min} et la valeur finale y_0 du plateau en fonction de la température pour deux orientations du champ. Il est très clair que cet écart augmente drastiquement à partir de 90 K pour les deux positions de l'échantillon. Cela traduit le changement de structure qui a lieu aux environs de la température de Verwey lorsque la magnétite passe d'une symétrie monoclinique à une configuration cubique. Cette transformation se manifeste sur la dynamique d'aimantation via une variation de l'anisotropie, comme nous l'avons expliqué au paragraphe précédent.

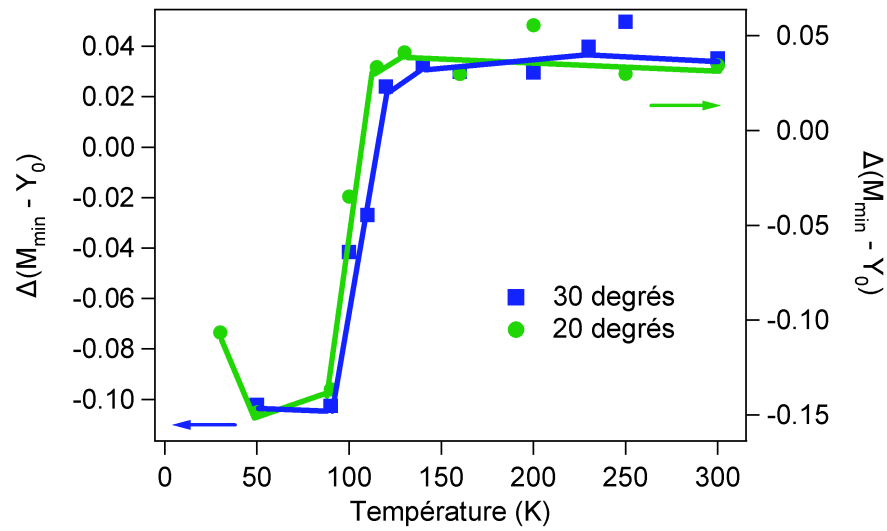


Fig. VI.11 – Variation de l'écart relatif entre M_{min} et la valeur finale y_0 du plateau en fonction de la température pour deux orientations de l'échantillon : normale à l'échantillon située à 20° du faisceau pompe (carrés bleus), normale à l'échantillon située à 30° du faisceau pompe (ronds verts). Les traits pleins sont des guides pour l'oeil.

Nous nous sommes également intéressés à la variation des amplitudes de la précession suivant la température. La courbe VI.12 montre la moyenne des amplitudes des trois premières oscillations à chaque température. On mesure un facteur 30 entre les valeurs à 50 K et à 300 K pour un angle de champ de 30° par rapport au plan de l'échantillon. La valeur est similaire pour l'angle de 20°. On peut supposer que l'angle initial hors équilibre entre $M(t)$ et H_{eff} est largement supérieure aux basses températures en raison de la plus forte variation de la position du champ effectif.

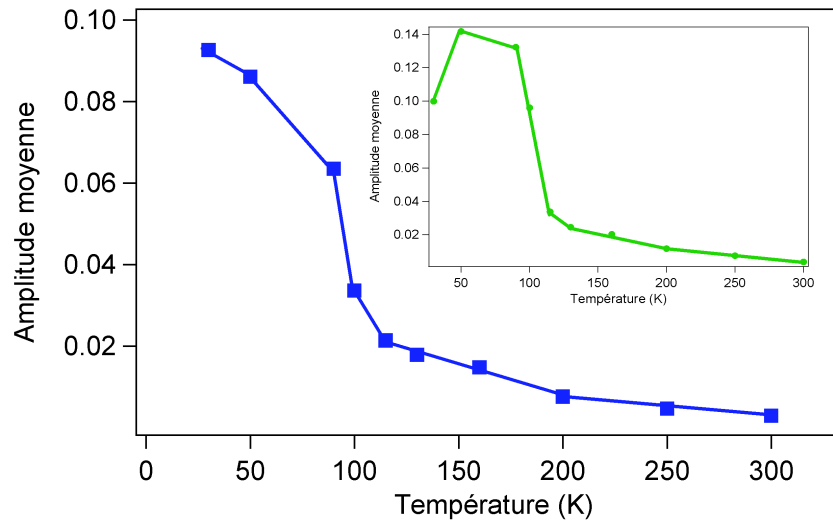


Fig. VI.12 – Variation des moyennes des amplitudes des trois premières oscillations en fonction de la température pour les deux positions de l'échantillon : 30° (carrés bleus), 20° (ronds verts)

A l'aide de l'ajustement, décrit précédemment (VI.1), il est possible d'extraire la période du mouvement de précession de chaque courbe de dynamique d'aimantation. La figure VI.13 permet de remarquer que la période est relativement constante jusqu'à 100 K (47 ps pour l'échantillon à 30°, 52 ps pour celui à 20°), puis la valeur augmente entre 100 K et 130 K pour se stabiliser jusqu'à température ambiante.

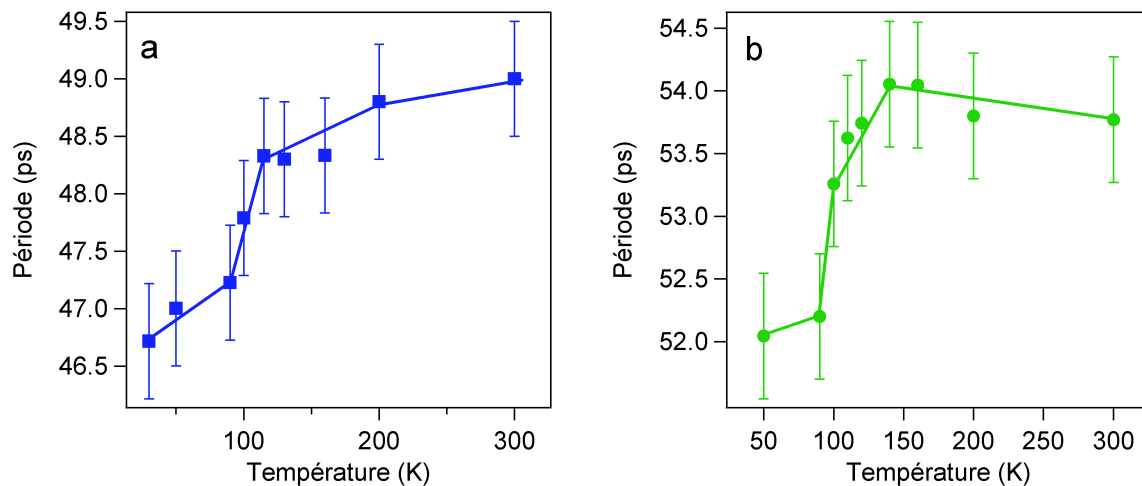


Fig. VI.13 – Variation de la période de précession en fonction de la température. a) Pour un angle de champ de 30° par rapport au plan de l'échantillon. b) Pour un angle de champ de 20° par rapport au plan de l'échantillon. Les traits pleins sont des guides pour l'œil.

Par ailleurs, la variation des temps de relaxation (échantillon à 30° figure VI.14, échantillon à 20° figure VI.15) avec la température adopte également un profil en forme de marche. Ces variations reflètent directement les changements de position du plateau final.

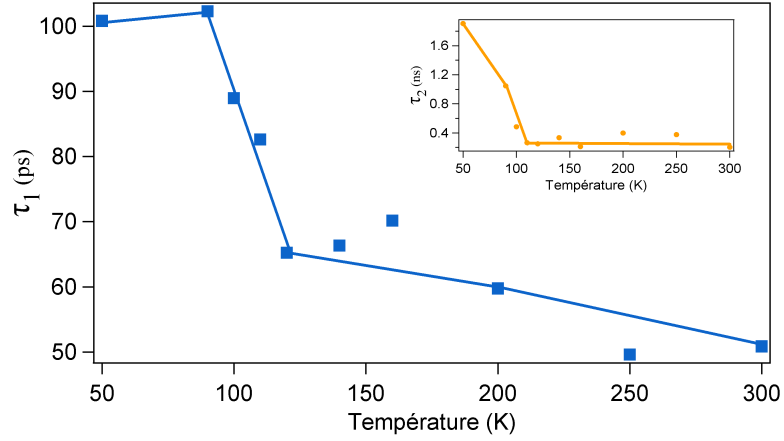


Fig. VI.14 – Evolution de l’amortissement de la relaxation en fonction de la température pour un angle de champ de 30° par rapport au plan de l’échantillon (encart : idem pour le deuxième temps caractéristique de la relaxation). Les traits pleins sont des guides pour l’œil.

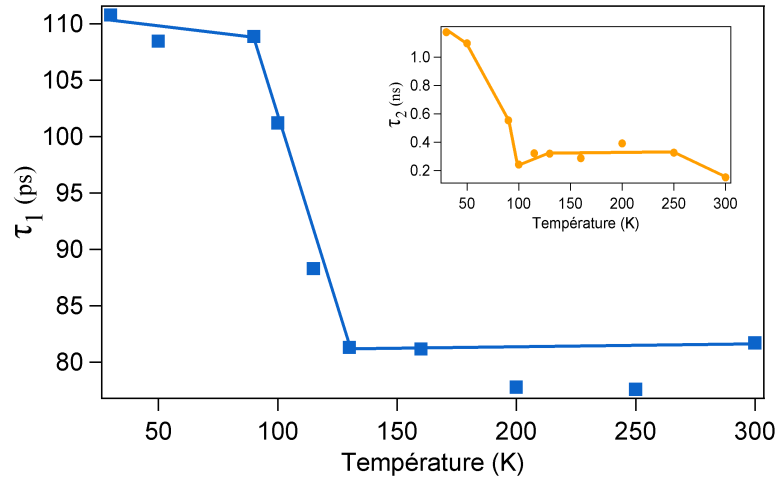


Fig. VI.15 – Evolution de l’amortissement de la relaxation en fonction de la température pour un angle de champ de 30° par rapport au plan de l’échantillon (encart : idem pour le deuxième temps caractéristique de la relaxation). Les traits pleins sont des guides pour l’œil.

VI.3.5 Minimisation du χ^2

Les barres d'erreur de la figure VI.13 ont été déterminées par une minimisation du χ^2 . De la même façon qu'à la section V.4.2, nous avons optimisé les paramètres A_1 , A_2 et ϕ en fixant les autres facteurs pour plusieurs valeurs de T . On remarque qu'avec des pas de 500 fs, on peut clairement distinguer le minimum du χ^2 et correspond à la valeur que nous avons trouvé lors de l'ajustement initial. Les figures VI.16 et VI.17 montre cette variation pour la position de l'échantillon à 30° et 20° respectivement. Toutes les températures ne sont pas représentées pour un soucis de clarté.

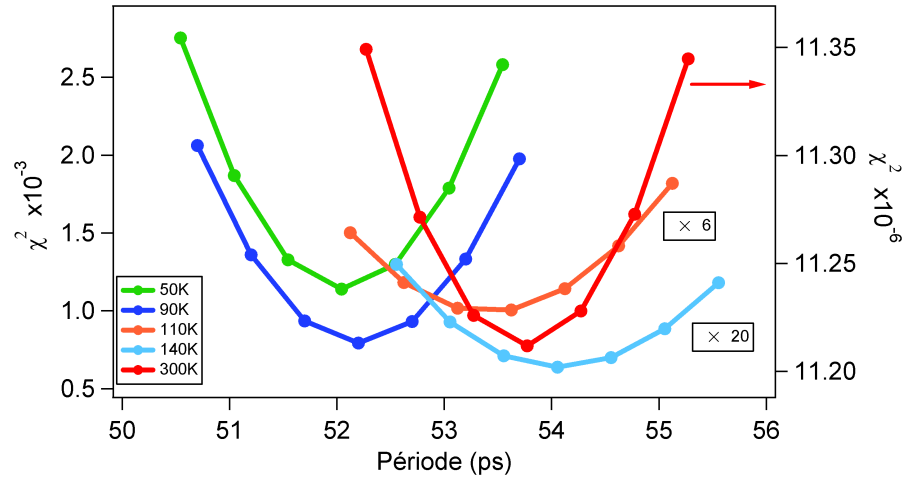


Fig. VI.16 – Evolution du χ^2 , calculé en optimisant les paramètres A_1 , A_2 et ϕ pour plusieurs valeurs de T fixés. Normale à l'échantillon située à 30° du faisceau pompe.

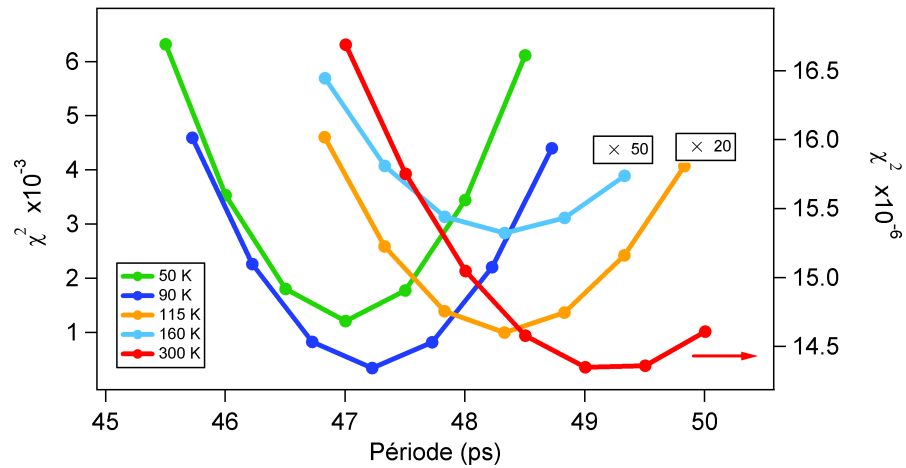


Fig. VI.17 – Evolution du χ^2 , calculé en optimisant les paramètres A_1 , A_2 et ϕ pour plusieurs valeurs de T fixés. Normale à l'échantillon située à 20° du faisceau pompe.

Conclusion

Grâce à des mesures de transmission différentielle résolue en temps dans un film de magnétite (Fe_3O_4), nous avons pu détecter la transition de la phase isolante à la phase métallique correspondant à la transition de Verwey. L'étude de la dynamique d'aimantation a également été riche en enseignements : aux basses températures, un mouvement très marqué de précession est visible. En montant en température, l'amplitude des oscillations diminue jusqu'à être difficilement détectable à température ambiante. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la valeur finale du plateau de relaxation. Une analyse plus détaillée de ces phénomènes nous a permis de déceler nettement la transition de phase. Cette dépendance en température du mouvement de précession est directement lié au changement de structure cristalline dont dépend K_1 (et dans une moindre mesure K_2). En se plaçant sous la température de Verwey avant excitation laser, la variation de la valeur du K_1 est importante et induit une réorientation du champ effectif de grande ampleur. En démarrant l'étude au-dessus la température de Verwey, la variation est plus faible, entraînant une précession moins accentuée. Notre interprétation est pour le moment qualitative mais une modélisation des courbes de dynamique en fonction de la température est en cours de développement. La réorientation du champ effectif est un phénomène complexe qui répond à de multiples facteurs, mais les premières conclusions tendent à confirmer le rôle central de la dépendance très particulière en température de la valeur du K_1 .

Conclusion générale

Pendant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la dynamique des spins et des charges dans différents oxydes de fer à l'aide de la spectroscopie résolue en temps en exploitant l'effet Faraday magnéto-optique.

Dans un premier temps, nous avons étudié des échantillons de magnétite et la maghémite sous forme de nanoparticules de 20 nm de diamètre. Les nanoparticules natives ont été obtenues par décomposition thermique de Fe(stearate) en présence d'acide oléique et de docosène et constitue le premier lot de nanoparticules. Le second (γ - Fe_2O_3) est obtenu par recuit thermique à partir du même bain de nanoparticules. Des mesures effectuées avec un magnétomètre à SQUID montrent le caractère superparamagnétique à température ambiante pour les deux échantillons. Concernant les dynamiques de spins et de charges, nous avons débuté notre étude par les temps longs. Nous observons une relaxation en trois temps caractéristiques sur les deux dynamiques : un temps rapide (centaine de femtosecondes) qui renvoie à la relaxation spin-phonon (électron-phon), un temps intermédiaire (quelques picosecondes) qui coïncide avec une diffusion de l'énergie vers les nanoparticules voisines hors zone d'excitation et un temps très longs (centaine de picosecondes) qui correspond au transfert de l'énergie vers le substrat. Dans les deux échantillons, aucune variation notable du premier temps caractéristique n'est à noter avec la densité d'excitation du faisceau pompe.

Le point central de cette étude concerne les premiers instants après l'excitation laser : nous avons en effet comparé les temps de désaimantation et les temps de thermalisation des électrons pour chaque type d'assemblées de nanoparticules. Nous observons dans l'assemblée de nanoparticules de magnétite, un temps de désaimantation plus long que celui de thermalisation ($\tau_M=105$ fs vs $\tau_{therm}=40$ fs). Ce résultat est valable quelque soit la puissance de pompe. En revanche, dans la maghémite, les deux temps se superposent aux alentours de 30-40 fs pour toutes les densités d'excitation testées. Nous avons également mené une étude sur la dynamique d'aimantation sur un échantillon de nanoparticules de magnétite laissé plusieurs jours à l'air libre, les temps de désaimantation se situent entre ceux de la magnétite non oxydée et ceux de la maghémite.

Nous pensons que l'accélération du temps de désaimantation est la conséquence d'un renforcement des interactions antiferromagnétiques dans la maghémite. Ce scénario s'appuie sur deux indicateurs forts de la littérature : d'une part, l'énergie d'échange est intrinsèquement plus forte dans γ - Fe_2O_3 que dans Fe_3O_4 , ce qui semble être confirmé par des données issues dans la littérature. D'autre part, comme le suggèrent Vichery et al., le traitement thermique qui a permis la transformation de

la magnétite en maghémite a induit un réarrangement cristallin provoquant le renforcement des interactions antiferromagnétiques. Ces interprétations s'inscrivent dans une étude bibliographique montrant l'implication décisive de l'interaction d'échange dans la dynamique ultrarapide de spins.

La seconde partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude d'un film mince de 200 nm d'épaisseur de magnétite. Cet échantillon, réalisé par MBE, a été soumis à une série de caractérisations statiques. Les mesures effectuées au magnétomètre à SQUID montrent une anisotropie planaire à température ambiante. Une légère redirection de l'axe de facile aimantation est visible à basse température correspondant au changement structural qui a lieu dans la magnétite aux alentours de 130 K. Des mesures ZFC/FC ont permis de fixer avec exactitude la température de Verwey T_V à 114 K. Nous avons également déterminé le spectre magnéto-optique du film en configuration Kerr et Faraday. Les résultats sont en bonnes adéquations avec des travaux antérieurs et nous ont amené à fixer certains aspects de notre dispositif expérimental de dynamique tel que la longueur d'onde de sonde.

L'objectif des mesures dynamiques sur le film de magnétite est de déceler la transition de phase isolant/métal présente dans la magnétite que l'on nomme transition de Verwey. En premier lieu, nous avons montré qu'il est possible de distinguer cette transition grâce à des signaux de transmission différentielle résolue en temps. Deux comportements sont clairement visibles : sous la température de Verwey, le signal adopte un comportement en forme de marche. Une telle réponse a déjà été observée dans des matériaux isolants comme le grenat. Au-dessus de T_V , le signal de transmission affiche une dynamique caractéristique des métaux avec une relaxation entraînant un retour partiel du signal suivie d'un plateau final. L'étude des temps courts a dévoilé, pour les basses températures, une rapide relaxation accompagnée d'un premier plateau. Nous pensons qu'il s'agit de la manifestation d'un transfert de charge $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ induit par impulsion laser et provoquant une destruction partielle et temporaire de trimérons.

A notre connaissance, aucune étude de dynamique de spins de part et d'autre de la transition de Verwey n'a été menée jusqu'à présent. Nous avons prouvé que, via un changement de direction du champ effectif, il est possible d'identifier la transition isolant/métal. En effet, de 30 K à 90 K, la dynamique d'aimantation révèle un mouvement de précession aux amplitudes très marquées, en montant en température, ces oscillations sont de moins en moins prononcées jusqu'à la limite de détection à température ambiante. Par ailleurs, la valeur finale du plateau augmente avec la température. En analysant plus finement ces résultats, il est possible de repérer clairement la transition de Verwey. Celle-ci se manifeste également à travers un changement de période et de temps caractéristiques de relaxation. Le mouvement de précession provient d'une réorientation du champ effectif après excitation laser dû d'une part à une diminution du module du champ démagnétisant et d'autre part à un changement de module et de direction du champ d'anisotropie. Ce dernier est beaucoup plus marqué lorsque les mesures sont faites à basses températures car nous pensons que la valeur du K_1 change drastiquement entre l'instant précédant et l'instant succédant l'excitation laser.

Ces différents résultats ouvrent la voie à de possibles travaux de recherche. Concernant l'étude des temps courts dans les nanoparticules de magnétite, et plus particulièrement l'implication des interactions d'échange dans la dynamique de spins, une collaboration avec l'équipe de Carlo Mas-sobrio (DCMI/IPCMS) a été mise en place afin de déterminer théoriquement si les interactions antiferromagnétiques sont bien renforcées entre la magnétite et la maghémite. D'un point de vue expérimental, une étude dynamique avec une résolution temporelle plus faible permettrait d'affiner les valeurs des temps de désaimantation.

Nous souhaitons également modéliser le mouvement de précession que l'on observe sur le film de magnétite. Un modèle développé dans l'équipe, s'appuyant sur l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert, montre des résultats préliminaires encourageants. Nous aspirons à modéliser plus précisément nos résultats en tenant compte notamment de la modification de l'anisotropie magnéto-cristalline associée au changement de structure au passage de Verwey et à quantifier les différences de module et d'orientation de chaque champ constitutif du champ effectif. Par ailleurs, l'étude dynamique des différents films de magnétite dopé cobalt est un objectif très intéressant, les spectres magnéto-optiques montrent en effet des transitions très prononcées directement dépendantes du cobalt. Il serait également important d'apprécier la valeur limite de concentration en cobalt pour laquelle la transition de Verwey est encore visible.

Annexe A

Modèle de Brown

Cette annexe a pour but de détailler le modèle de Brown et notamment les calculs permettant d'obtenir l'expression du temps de relaxation donnée en [I.3.2](#).

On rappelle l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert sur laquelle Brown fonde sa théorie. On remarque qu'il y ajoute un terme de champ aléatoire $h(t)$ représentant l'agitation thermique.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma'\mu_0}{M_s}[\vec{M} \times (\vec{H}_{eff} + \vec{h}(t))] - \frac{\gamma'\alpha\mu_0}{M_s}[\vec{M} \times (\vec{M} \times (\vec{H}_{eff} + \vec{h}(t)))] \quad (\text{A.1})$$

$h(t)$ est considéré comme étant un processus stationnaire et gaussien :

$$\begin{aligned} \langle h(t) \rangle &= 0 \\ \langle h_i(t)h_j(t+\tau) \rangle &= D\delta_{ij}\delta(t) \end{aligned}$$

avec $D = \frac{\alpha k_B T}{\mu_0 \gamma M_s V}$, $i = 1, 2, 3$ représentant les composants du champ fluctuant.

Ces propriétés font de ce champ un bruit blanc, l'autocorrélation de $h(t)$ donne une fonction de Dirac que Brown interprète suivant le point de vue physique de Stratonovitch : il existe un intervalle de temps plus court que le temps de réponse du système sur lequel le bruit n'est pas instantané.

Les différentes orientations des moments magnétiques peuvent être vu comme étant un ensemble de points parcourant une sphère avec une densité de surface $W(\theta, \phi, t)$.

On peut également considérer que le mouvement de ces points, provoqué par un changement d'orientation de l'aimantation, induit un courant de densité $J(\theta, \phi)$. Le nombre de points étant conservé, on peut écrire l'équation de continuité :

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla J = 0 \quad (\text{A.2})$$

La définition de J prend non seulement en compte la position des points sur la sphère mais

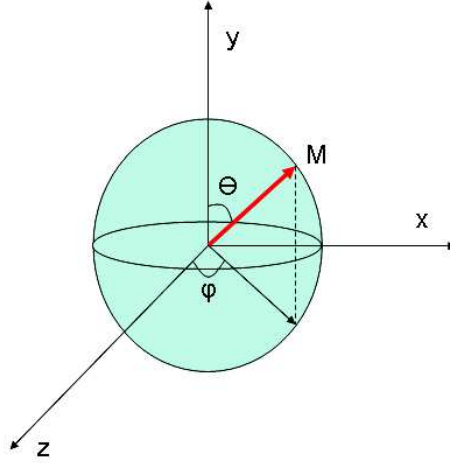


Fig. A.1 – Position d'un point en coordonnées sphériques θ, ϕ sur la sphère unité

également l'agitation thermique via un terme de diffusion $k'\nabla W$:

$$\vec{J} = W\vec{v} - k'\vec{\nabla}W \quad (\text{A.3})$$

Il est possible d'exprimer $\vec{v}$ grâce à l'équation dynamique de LLG (I.12), puis en injectant ce résultat dans l'équation A.3, on obtient les deux composantes J_θ et J_ϕ :

$$J_\theta = -\left(h'\frac{\partial E}{\partial\theta} - g'\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial E}{\partial\phi}\right)W + k'\frac{\partial W}{\partial\theta} \quad (\text{A.4})$$

$$J_\phi = -\left(g'\frac{\partial E}{\partial\theta} + h'\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial E}{\partial\phi}\right)W + k'\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial W}{\partial\phi} \quad (\text{A.5})$$

avec $h' = \frac{\alpha\gamma}{(1+\alpha^2)\mu_0VM_S}$, $g = \frac{h'}{\alpha}$ et $k' = \frac{h'}{\beta}$.

En utilisant l'équation A.2, il est possible de montrer que l'évolution temporel de la distribution de probabilité des orientations de l'aimantation est donnée par une équation de type Fokker-Planck :

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta} & \left(\sin(\theta) \left[\left(h'\frac{\partial E}{\partial\theta} - g'\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial E}{\partial\phi} \right)W + k'\frac{\partial W}{\partial\theta} \right] \right) \\ & + \frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\phi} \left(\left[\left(g'\frac{\partial E}{\partial\theta} - h'\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial E}{\partial\phi} \right)W + k'\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial W}{\partial\phi} \right] \right) \end{aligned}$$

La solution générale d'un équation de type Fokker-Planck est de la forme :

$$W = W_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n F_n(\theta, \phi) e^{(-p_n t)} \quad (\text{A.6})$$

avec respectivement $F_n(\theta, \phi)$ et p_n les vecteurs et valeurs propres de l'équation de Fokker-Planck. A_n des coefficients dépendants des conditions initiales et $W_o = A \cdot \exp(-\frac{E}{k_B T})$

Afin de calculer le temps de relaxation, Brown considère une particule ferromagnétique, monodomaine et possédant une anisotropie uniaxiale. Cette dernière hypothèse impose que ϕ soit constant, ainsi :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \left[(h' \frac{\partial E}{\partial \theta}) + k' \frac{\partial W}{\partial \theta} \right] \right) \quad (\text{A.7})$$

En présence d'un champ magnétique externe appliqué le long de l'axe de facile aimantation, l'énergie totale de barrière s'écrit alors :

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu_0 V M_s H \cos(\theta) \quad (\text{A.8})$$

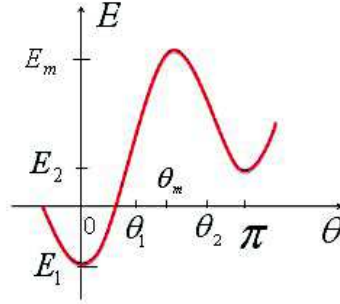


Fig. A.2 – Potentiel de la particule en fonction de θ (figure issue du manuscrit de thèse de Hassan Kesserwan [131])

En adoptant les notations de la figure A.2 et en supposant que $H < H_c = 2K/\mu_0 M_s$, la particule possède deux minima : $E_i = |\mu_0 M_s H|$ pour les angles $\theta = 0$ et π et un maximum E_m pour $\cos(\theta_m) = -\frac{H}{H_c}$. En s'inspirant de la méthode de Kramer, Brown définit deux zones où l'équilibre thermique est atteint : $(0 \leq \theta \leq \theta_1)$ et $(\theta_2 \leq \theta \leq \pi)$. L'expression de θ obéit à l'approximation de la barrière haute qui stipule que :

$$\beta(E_m - E_i) \gg 1 \quad (\text{A.9})$$

Ainsi θ est donné par :

$$\exp(-\beta E_m) \ll \exp(-\beta E(\theta_i)) \ll \exp(-\beta E_i) \quad (\text{A.10})$$

La suite du développement s'efforce à déterminer le nombre de particule présente dans chaque

zone. Notons n , le nombre total de particules.

$$n = \int W d\Omega \quad (\text{A.11})$$

Avec Ω élément de l'angle solide.

1. Dans la région comprise entre 0 et θ_1 :

$$W(\theta) = W_1 \exp(-\beta(E(\theta) - E_1)) \quad (\text{A.12})$$

avec $W_1 = W_0$. D'où :

$$n_1 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_1} W(\theta) \sin(\theta) d\theta = 2\pi W_1 e^{(\beta E_1)} I_1 \quad (\text{A.13})$$

avec :

$$I_1 = \int_0^{\theta_1} \sin(\theta) e^{(-\beta E(\theta))} d\theta \quad (\text{A.14})$$

2. Dans la région comprise entre θ_2 et π :

$$n_2 = 2\pi W_2 e^{(\beta E_2)} I_2 \quad (\text{A.15})$$

avec $W_2 = W(\pi)$ et :

$$I_2 = \int_{\theta_2}^{\pi} \sin(\theta) e^{(-\beta E(\theta))} d\theta \quad (\text{A.16})$$

Dans l'approximation de la barrière haute, les exponentielles des intégrales I_1 et I_2 décroissent rapidement avec la distance à partir du minimum d'énergie. Il est ainsi possible de remplacer, dans ces intégrales, $E(\theta)$ par leur série de Taylor aux voisinages des angles 0 et π , tronquée au deuxième ordre.

$$I_1 = \frac{e^{-\beta E_1}}{\beta E''(0)} \quad (\text{A.17})$$

$$I_2 = \frac{e^{-\beta E_2}}{\beta E''(\pi)} \quad (\text{A.18})$$

3. Dans la région située entre θ_1 et θ_2 , la densité de probabilité W est très faible mais non négligeable. Ainsi, Brown modélise ce courant par une densité de courant de petite divergence :

$$I = J_\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi J_\theta \sin(\theta) \quad (\text{A.19})$$

Cette équation se justifie par l'indépendance en ϕ de E dans l'approximation de la barrière haute (équation A.8).

Par ailleurs, d'après l'équation A.4 :

$$J_\theta = - \left(h' \frac{\partial E}{\partial \theta} W + k' \frac{\partial W}{\partial \theta} \right) \quad (\text{A.20})$$

Ainsi :

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} + \beta \frac{\partial E}{\partial \theta} W = - \frac{\beta I}{2\pi h' \sin(\theta)} \quad (\text{A.21})$$

En multipliant l'équation A.21 par $e^{-\beta E}$ et en intégrant entre θ_1 et θ_2 , on obtient :

$$W_2 e^{\beta E_2} - W_1 e^{\beta E_1} = - \frac{\beta I}{2\pi h'} I_m \quad (\text{A.22})$$

Avec

$$I_m = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{e^{\beta E}}{\sin(\theta)} d\theta \quad (\text{A.23})$$

Nous pouvons une nouvelle fois développer $E(\theta)$ en série de Taylor au deuxième ordre en θ_m puis remplacer $\sin(\theta)$ par $\sin(\theta_m)$.

$$I_m = \frac{\exp(\beta E_m)}{\sin(\theta_m)} \sqrt{-\frac{2\pi}{\beta E''(\theta_m)}} \quad (\text{A.24})$$

Grâce aux équations A.13 et A.15, il est possible de reformuler l'équation A.22 :

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{n_2}{I_2} - \frac{n_1}{I_1} \right) = W_2 e^{\beta E_2} - W_1 e^{\beta E_1} = - \frac{\beta I}{2\pi h'} I_m \quad (\text{A.25})$$

Ainsi :

$$I = - \frac{h'}{\beta I_m} \left(\frac{n_2}{I_2} - \frac{n_1}{I_1} \right) \quad (\text{A.26})$$

Sachant que la grande majorité des points sont situés autour de 0 et π :

$$I = - \frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = - \frac{h'}{\beta I_m} \left(\frac{n_2}{I_2} - \frac{n_1}{I_1} \right) \quad (\text{A.27})$$

On remarque que cette dernière équation possède la même forme que l'expression découlant de l'approximation des orientations discrètes. Par identification, on a donc :

$$I = \nu_{21} n_2 - \nu_{12} n_1 \text{ avec } \nu_{ij} = h' / \beta I_m I_i \text{ (i=1,j=2 ou i=2,j=1)}.$$

Afin d'exprimer la transition de probabilité, remplaçons dans la dernière équation I_1 , I_2 et I_m grâce aux relations A.18 et A.24 :

$$\nu_{ij} = c_{ij} e^{-\beta(E_m - E_i)} \quad (\text{A.28})$$

Avec :

$$c_{12} = E''(\pi)h'sin(\theta_m)\sqrt{-\frac{\beta E''(\theta_m)}{2\pi}} \quad (A.29)$$

$$c_{21} = E''(0)h'sin(\theta_m)\sqrt{-\frac{\beta E''(\theta_m)}{2\pi}} \quad (A.30)$$

De plus, le temps de relaxation est donné par :

$$\frac{1}{\tau} = (\nu_{12} + \nu_{21}) \quad (A.31)$$

Il suffit maintenant de remplacer les termes ν_{ij} de l'équation A.31 par les expressions de A.29 ($E''(\theta)$ est calculé à partir de A.8). On obtient alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \frac{\gamma}{M_s V} \frac{(2KV)^{3/2}}{(2\pi K_B T)^{1/2}} (1 - \cos^2(\theta_m)) \left[(1 + \cos(\theta_m)) e^{-\frac{KV}{K_B T} (1 + \cos(\theta_m))^2} + (1 - \cos(\theta_m)) e^{-\frac{KV}{K_B T} (1 - \cos(\theta_m))^2} \right] \quad (A.32)$$

Bibliographie

- [1] P. Weiss. *Comptes Rendus de l'académie des sciences*, 143, 1906.
- [2] P. Weiss. *J. Theo. App. Phys.*, 6 :661, 1907.
- [3] W. Heisenberg. *Zeitschrift fr Physic A Hadrons and Nuclei*, 49 :619, 1928.
- [4] E. C. Stoner. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 165 :372, 1938.
- [5] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4250–4253, 1996.
- [6] L. Guidoni, E. Beaurepaire, and J.-Y. Bigot. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :017401, 2002.
- [7] N. Bergeard, V. López-Flores, V. Halté, M. Hehn, C. Stamm, N. Pontius, E. Beaurepaire, and C. Boeglin. *Nat. Comm.*, 5(3466), 2014.
- [8] B. Vodungbo, A. Barszczak Sardinha, G. Julieb, G. Lambert, M. Lozano, S. Sebban, A. Meltchikov, F. Delmotte, V. Lopez-Flores, J. Arabski, C. Boeglin, E. Beaurepaire, R. Delaunay, J. Lüning, and P. Zeitoun. *EPL*, 94(54003), 2011.
- [9] D. Schütt. *Recent Progress in Toner Technologies*, page 108, 2004.
- [10] J. Roger, J. N. Pons, R. Manssart, A. Halbreich, and J. C. Bacri. *Eur. Phys. J. AP*, 5 :321, 1999.
- [11] A. Ito, H. Honda, and T. Kobayashi. *CII*, 55 :320, 2005.
- [12] K. J. Kirk. *J. Contemp*, 41 :61, 2000.
- [13] H. Wang. *Nanoresearch*, 8 :1659, 2015.
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. EDP Sciences, 1976.
- [15] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. *Phylosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 240 :599, 1948.
- [16] K. Honda and S. Kaya. *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 15 :721, 1926.
- [17] L. Landau and E. Lifshitz. *Physikalische zeitschrift der Sowjetunion*, 8 :153, 1935.
- [18] T. L. Gilbert. *Phys. Rev.*, 100 :1243, 1955.
- [19] L. Néel. *Annals of Geophysics*, 5 :99, 1959.
- [20] W. F. Brown. *Phys. Rev.*, 130 :1677, 1963.
- [21] W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, J. L. Dormann, L. J. Geoghegan, Yu. P. Kalmykov, J. T. Waldron, and A. W. Wickstead. *Phys. Rev. B*, 52 :15951, 1995.
- [22] A. Aharoni. *Phys. Rev. B*, 7 :1103, 1973.

-
- [23] H. Kesserwan, G. Manfredi, J. Y. Bigot, and P. A. Hervieux. *Phys. Rev. B*, 84 :172407, 2011.
 - [24] A. Labourt-Ibarre. *Dynamique magnéto-optique ultrarapide dans le système Au/Co/Au*. PhD thesis, Université Paris 6, 2006.
 - [25] S. Sugano and N. Kojima. *Magneto-optics*. Springer-Verlag, 2000.
 - [26] J. Y. Bigot. Femtosecond magneto-optical processes in metals. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Série IV :1483, 2001.
 - [27] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, and C. Flytzanis. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :922, 1998.
 - [28] J.-Y. Bigot, M. Vomir, L.H.F. Andrade, and E. Beaurepaire. *Chem. Phys.*, page 137, 2005.
 - [29] M. Kaganov, I. Lifshits, and L. Tanatarov. *Sov. Phys. Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 4, 1957.
 - [30] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing. Ultrafast optical manipulation of magnetic order. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :2931, 2010.
 - [31] B. Koopmans, J. J. M. Ruigrok, F. Dalla Longa, and W. J. M. de Jonge. *Phys. Rev. Lett.*, page 267207, 2005.
 - [32] C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, R. Mitzner, T. Quast, K. Holldack, S. Kahn, C. Lupulescu, E. F. Azziz, M. Wietstruk, H. A. Dürr, and W. Eberhardt. *Nat. Mater.*, 6 :740, 2007.
 - [33] B. Koopmans, G. Malinowski, F. Dalla Longa, D. Steiauf, M. Fähnle, T. Roth, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann. *Nat. Mater.*, 9 :259, 2010.
 - [34] I. Radu, G. Woltersdorf, M. Kiessling, A. Melnikov, U. Bovensiepen, J.-U. Theile, and C. H. Back. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :117201, 2009.
 - [35] J. Walowski, G. Müller, M. Djordjevic, M. Münzenberg, M. Kläui, C. A. F. Vaz, and J. A. C. Bland. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :237401, 2008.
 - [36] M. Battiato, K. Carva, and P. M. Oppeneer. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :027203, 2010.
 - [37] A. Eschenlohr, M. Battiato, P. Maldonado, N. Pontius, T. Kachel, K. Holldack, R. Mitzner, A. Föhlisch, P. M. Oppeneer, and C. Stamm. *Nat. Mater.*, 12 :332, 2013.
 - [38] A. R. Khorsand, M. Savoini, A. Kirilyuk, and Th. Rasing. *Nat. Mater.*, 13 :101, 2014.
 - [39] A. Eschenlohr, M. Battiato, P. Maldonado, N. Pontius, T. Kachel, K. Holldack, R. Mitzner, A. Föhlisch, P. M. Oppeneer, and C. Stamm. *Nat. Mater.*, 13 :102, 2014.
 - [40] J. Wiczorek, A. Eschenlohr, B. Weidtmann, M. Rösner, N. Berggaard, A. Tarasevitch, T. O. Wehling, and U. Bovensiepen. *Phys. Rev. B*, 92 :174410, 2015.
 - [41] W. Hübner and G. P. Zhang. *Phys. Rev. B*, 58 :R5920, 1998.
 - [42] W. Hübner and G. P. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 198 :101, 1998.
 - [43] W. Hübner and G. P. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :3025, 2000.
 - [44] B. Koopmans, M. van Kampen, and W. J. M. de Jonge. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :S723, 2003.
 - [45] J.-Y. Bigot, M. Vomir, and E. Beaurepaire. *Nat. Phys.*, 5 :515–520, 2009.
-

-
- [46] H. Vonesch and J.-Y. Bigot. *Phys. Rev. B*, 85(180407(R)), 2012.
 - [47] Monica Sanches Piaia. *Mélange à quatre ondes magnéto-optique femtoseconde dans les films de Grenat*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2014.
 - [48] C. Boeglin, E. Beaurepaire, V. Halté, V. López-Flores, C. Stamm, N. Pontius, H. A. Dürr, and J.-Y. Bigot. *Nat. Lett.*, 465 :458, 2010.
 - [49] K. Krieger, J. K. Dewhurst, P. Elliott, S. Sharma, and E. K. U. Gross. *J.C.T.C.*, 11 :4870, 2015.
 - [50] J.-Y. Bigot and M. Vomir. *Annalen der Physik*, 525 :2, 2013.
 - [51] G. P. Zhang, M. Gu, and X. S. Wu. *J. Phys. : Condens. Matter*, 26(376001), 2014.
 - [52] I. Radu, K. Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Dürr, T. A. Ostler, J. Barker, R. F. L. Evans, R.W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, Kirilyuk, Th. Rasing, and A. V. Kimel. *Nat.*, 472 :205, 2011.
 - [53] S. Mathias, C. La-O-Vorakiat nad P. Grychtol, P. Granitzka, E. Turgut, J. M. Shaw, R. Adam, H. T. Nembach, M. E. Siemens, S. Eich, C. M. Schneider, T. J. Silva, M. Aeschli-mann, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 109 :4792, 2012.
 - [54] G. Ju, A. V. Nurmikko, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, M. J. Carey, and B. A. Gurney. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3705–3708, 1999.
 - [55] K. Ikemiyas, K. Konishi, E. Fujii, T. Kogure, M. Kuwata-Gonokami, and T. Hasegawa. *Opt. Mater. Exp.*, 4 :1564, 2014.
 - [56] L. H. F. Andrade, A. Laraoui, M. Vomir, D. Muller, J. P. Stoquert, C. Estournès, E. Beau-repaire, and J. Y. Bigot. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :127401, 2006.
 - [57] J. Y. Bigot, H. Kesserwan, V. Halté, O. Ersen, M. S. Moldovan, T. H. Kim, J. T. Jang, and J. Cheon. *Nano Lett.*, 12 :1189, 2012.
 - [58] K. S. Buchanan, A. Krichevsky, M. R. Freeman, and A. Meldrum. *Phys. Rev. B*, 70 :174436, 2004.
 - [59] B. Rana, D. Kumar, S. Barman, S. Pal, Y. Fukuma, Y. Otani, and A. Barman. *ACS Nano*, 5 :9559, 2011.
 - [60] C. H. Hsia, T. Y. Chen, and D. H. Son. *Nano Lett.*, 8 :571, 2008.
 - [61] T. Y. Chen, C. H. Hsia, H. Y. Chen, and D. H. Son. *J. Phys. Chem. C*, 114 :9713, 2010.
 - [62] C. H. Hsia, T. Y. Chen, and D. H. Son. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 :9146, 2009.
 - [63] V. V. Kruglyak, A. Barman, R. J. Hicken, J. R. Childress, and J. A. Katine. *Phys. Rev. B*, 71 :220409, 2005.
 - [64] A. Barman, S. Wang, J. Maas, A. R. Hawkins, S. Kwon, J. Bokor, A. Liddle, and H. Schmidt. *App. Phys. Lett.*, 90 :202504, 2007.
 - [65] M. Moskovits. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :783, 1985.
 - [66] V. Halté. *Dynamique femtoseconde des populations électroniques dans des nanoparticules d’argent*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 1998.
 - [67] P. K. Jain, Y. Xiao, R. Walsworth, and A. E. Cohen. *Nano Lett.*, 9 :1644, 2009.
-

- [68] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, and G. Mourou. *IEEE Journal of Quantum Eletronics*, 24 :398–403, 1988.
- [69] C. H. Brito Cruz, J. P. Gordon, P. C. Becker, R. L. Fork, and C. V. Shank. *IEEE Journal of Quantum Eletronics*, 24 :261, 1988.
- [70] M. Goeppert-Meyer. *Ann. Phys.*, 9 :273, 1931.
- [71] W. Kaiser and C. G. B. Garrett. *Phys. Rev. Lett.*, 7 :229, 1961.
- [72] B. Mansart. *Dynamique des électrons et des phonons dans des systèmes fortement corrélés : transition de Mott dans V_2O_3 et supraconductivité dans les pnictures de fer*. PhD thesis, LPS, 2010.
- [73] M. Ziese. *Rep. Prog. Phys.*, 65 :143, 2002.
- [74] W. H. Bragg. *Nature*, 95 :561, 1915.
- [75] S. Nishikawa. *Phys. Soc.*, 8 :199, 1915.
- [76] B. Carvello. *Transport électronique dépendant du spin dans Fe_3O_4 et à ses interfaces*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [77] P. S. Sidhu, R. J. Gilkes, and A. M. Posner. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 :1953, 1977.
- [78] R. E. Vandenberghe, C. A. Barrero, G.M. Da Costa, E. Van San, and E. De Grave. *Hyperfine interactions*, 126 :247, 2000.
- [79] J. B. Goodenough and A. L. Loeb. *Phys. Rev.*, 98 :391, 1955.
- [80] J. Kanamori. *J. Phys. Chem. Solids*, 10 :87, 1959.
- [81] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2009.
- [82] J. B. Goodenough. *Magnetism and the chemical bond*. Interscience Publishers, 1963.
- [83] V. N. Antonov, B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. Y. Perlov, and A. N. Yaresko. *Phys. Rev. B*, 64 :134410, 2001.
- [84] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The iron oxydes*. Wiley-Vch, 2003.
- [85] E. J. Verwey. *Nature*, 144 :327, 1939.
- [86] G. S. Park and K. K. Kelly. *J. Phys. Chem.*, 30 :47, 1926.
- [87] P. Weiss and R. Forer. *Ann. Phys.*, 12 :279, 1929.
- [88] L. R. Bickford. *Rev. Mod. Phys.*, 25 :75, 1953.
- [89] E. J. Verwey, P. W. Haayman, and C. W. Romeijn. *J. Chem. Phys.*, 15 :181, 1947.
- [90] E. De Grave, R. M. Persoons, R. E. Vandenberghe, and P. M. A de Bakker. *Phys. Rev. B*, 47 :5881, 1993.
- [91] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, and L. Forro. *Phys. Rev. B*, 62 :7939, 2000.
- [92] J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :266401, 2001.
- [93] M. S. Senn, J. P. Wright, and J. P. Attfield. *Nature*, 481 :173, 2012.
- [94] S de Jong et al. *Nat. Mat.*, 12 :882, 2013.

-
- [95] F. Walz. *J. Phys. Condens. Mat.*, 14 :R285, 2002.
- [96] K. Abe, Y. Miyamoto, and S. Chikazumi. *J. Phys. Soc. Japan*, 41 :1894, 1976.
- [97] B.A. Calhoun. *Phys. Rev.*, 94 :1577, 1954.
- [98] W. Baaziz, B. Pichon, S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J.-M ; Greneche, M. Toumi, T. Mhiri, and S. Begin-Colin. *J. Phys. Chem. C*, 118 :3795, 2014.
- [99] M.Pauly, B. Pichon, P. Panissod, S. Fleutot, P. Rodriguez, M. Drillon, and S. Begin-colin. *Chem. Mater*, 22 :6343, 2012.
- [100] W. Baaziz, B. Pichon, Y. Liu, J.-M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, E. Terrier, N. Bergeard, V. Halté, C. Boeglin, F. Choueikani, M. Toumi, T. Mhiri, and S. Begin-Colin. *Chem. Mater.*, 26 :5063, 2014.
- [101] M. M. Can, M. Coskun, and T. Firat. *J. Alloy Comp.*, 542 :241, 2012.
- [102] C. Vichery, I. Maurin, P. Bonville, J. P. Boilot, and T. Gacoin. *J. Phys. Chem. C*, 116 :16311, 2012.
- [103] D. Kechrakos and K. N. Trohidou. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :4574, 2002.
- [104] K. C. K. Kim and Sung Young. *Journal of Magnetism*, 15 :179, 2010.
- [105] V. Panchal, U. Bhandarkar, M. Neergat, and K. G. Suresh. *Appl. Phys. A*, 114 :537, 2014.
- [106] M. Liu and R. Y. Wang. *Nanoscale*, 5 :7234, 2013.
- [107] D. D. Dung, W. Feng, D. V. Thiet, Y. Kim, and S. Cho. *Materials Letters.*, 161 :343, 2015.
- [108] G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V. P. Dravid. *Phys. Rev. B*, 56 :5096, 1997.
- [109] L. Horng, G. Chern, M. C. Chen, P. C. Kang, and D. S. Lee. *M. M. M.*, 270 :389, 2004.
- [110] O. Ozdemir. *Geophys. J. Int.*, 141 :351, 2000.
- [111] X. H. Liu, A. D. Rata, C. F. Chang, A. C. Komarek, and L. H. Tjeng. *Phys. Rev. B*, 90 :125142, 2014.
- [112] M. Deb, M. Vomir, J. L. Rehspringer, and J. Y. Bigot. *App. Phys. Lett.*, 107 :252404, 2015.
- [113] K. J. Kim, H. S. Lee, M. H. Lee, and S. H. Lee. *J. App. Phys.*, 91 :9974, 2002.
- [114] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers, and R. Metselaar. *Phys. Rev. B*, 56 :5432, 1997.
- [115] I. Lisiecki, V. Halté, C. Petit, M.-P. Pileni, and J.-Y. Bigot. *Adv. Mater.*, 20 :4176, 2008.
- [116] N. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, and J. Z. Zhang. *J. Phys. Chem. B*, 102 :770, 1998.
- [117] A. Laraoui. *Dynamique d'aimantation de nanostructures magnétiques : études par microscopie Kerr magnéto-optique femtoseconde*. PhD thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg I), 2007.
- [118] V. Halté, J.-Y. Bigot, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével, and A. Pérez. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :3799, 1999.
- [119] D. Weller, O. Mosendz, G. Parker, S. Pisana, and T. S. Santos. *Phys. Status Solidi a*, 210 :1245, 2013.
-

- [120] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev, and T. Rasing. *Nature*, 429 :850, 2004.
- [121] F. Manfred, D. Nguyen Phuc, S. Takuya, B. V. A. Bas, M. Kenjiro, T. Yasuhide, and T. Yoshinori. *J. Phys. D : App. Phys.*, 41 :164005, 2008.
- [122] G. P. Zhang, M. S. Si, Y. H. Bai, and F. G. Thomas. *J. Phys : Cond. Matt.*, 27 :206003, 2015.
- [123] I. Radu et al. *SPIN*, 3 :1550004, 2015.
- [124] R. V. Mikhaylovskiy, E. Hendry, A. Secchi, J. H. Mentink, M. Eckstein, A. Wu, R. V. Pisarev, V. V. Kruglyak, M. I. Katsnelson, Th. Rasing, and A. V. Kimel. *Nature Comm.*, 6, 2015.
- [125] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakakis, D. Christofilos, and F. Vallée. *Phys. Rev. B*, 61 :16956, 2000.
- [126] M. A. Gilleo. *Phys. Rev.*, 109 :777, 1957.
- [127] S. Borroni, E. Baldini, A. Mann, C. Arrell, F. van Mourik, J. Teyssier, J. Lorenzana, and F. Carbone. *arxiv*, 1507 :07193v1, 2015.
- [128] F. Hansteen, A. Kimel, A. Kirilyuk, and T. Rasing. *Phys. Rev. B*, 73 :014421, 2006.
- [129] M. Vomir, L. H. F. Andrade, L. Guidoni, E. Beaurepaire, and J.-Y. Bigot. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :237601, 2005.
- [130] M. V. Kampen, C. Jozsa, J. T. Kohlhepp, P. Leclair, L. Lagae, W. J. M. de Jonge, and B. Koopmans. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :227201, 2002.
- [131] H. Kesserwan. *Dynamique d aimantation ultra-rapide de nanostructures magnétiques*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2011.
- [132] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, M. Balbashov, and T. Rasing. *Nature Letters*, 435 :655, 2005.