HAL
open science

Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés

Yasmina Dahmane

To cite this version:

Yasmina Dahmane. Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00135694

HAL Id: tel-00135694

https://theses.hal.science/tel-00135694v1

Submitted on 8 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Yasmina DAHMANE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Spécialité Physique

Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés

---

Soutenue le 11 janvier 2007

Composition du jury :

Rapporteurs	Philippe Allongue
	Véronique Pierron-Bohnes
Examinateurs	Nassima Benbrahim
	Dominique Givord
	Abdelaziz Kadri
Directeurs de thèse	Jean Voiron
	Laurent Cagnon

Thèse préparée au Laboratoire Louis Néel et au Laboratoire de Cristallographie
CNRS - Grenoble

Table des matières

Remerciements **1**

Introduction générale **7**

1 Rappels bibliographiques et définitions **13**

1.1 Les systèmes CoPt et FePt : la phase $L1_0$ 15

1.1.1 Diagramme de phase du CoPt 16

1.1.2 Diagramme de phase du FePt 18

1.1.3 Etudes sur les couches et nanofils de CoPt et FePt . . 20

1.2 Les énergies et longueurs caractéristiques en magnétisme . . . 22

1.2.1 Energie Zeeman 22

1.2.2 Energie d'échange 22

1.2.3 L'énergie dipolaire 23

1.2.4 Energie d'anisotropie magnétocristalline 25

1.3 Modèle de retournement de l'aimantation de Stoner et Wohlfarth 27

1.4 L'hystérésis des matériaux réels 29

2 Techniques de caractérisation **31**

2.1 Analyse chimique et imagerie électronique 33

2.1.1 Le microscope électronique à balayage (MEB) 33

2.1.2 Imagerie en électrons secondaires (Secondary Electrons (SE)) 35

2.1.3 Imagerie en électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons (BSE)) 35

2.1.4 Micro-analyse X 36

2.1.5 Microscopie électronique en transmission (TEM) 37

2.2 Diffraction de Rayons X (DRX) 39
2.3 Caractérisations Magnétiques : VSM, SQUID 39
2.3.1 VSM (Vibrating Sample Magnetometer) 39
2.3.2 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 40

3 Elaboration électrochimique 43
Introduction 45
3.1 Définitions et principe 45
3.1.1 Notion d'électrode et tension d'électrode 45
3.1.2 Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration électrochimique 48
3.2 Approche expérimentale 51
3.2.1 Le substrat : la membrane d'alumine 51
3.2.2 Méthodes d'analyse et bains électrochimiques 61
3.3 Caractérisation électrochimique 65
3.3.1 Le système CoPt 65
3.3.2 Le système FePt 67
3.4 Conclusion 68

4 Les nanofils de CoPt 71
Introduction 73
4.1 Détermination du potentiel de dépôt 73
4.2 Films minces de CoPt 75
4.2.1 Propriétés structurales 75
4.2.2 Recuits pour l'obtention de la phase $L1_0$ 76
4.2.3 La taille des grains 77
4.2.4 Propriétés magnétiques des films de CoPt 78
4.3 Propriétés des nanofils 80
4.3.1 Elaboration des nanofils 80
4.3.2 Morphologie et propriétés structurales des nanofils . . . 81
4.3.3 Structure cristallographique 83
4.3.4 Les propriétés magnétiques 86
Conclusion 96

5 Les nanofils de FePt 97
Introduction 99
5.1 Les films minces de FePt 99

5.2 Propriétés des nanofils de FePt 102
5.2.1 Préparation des échantillons 102
5.2.2 Propriétés structurales des fils avant recuit 102
5.2.3 Propriétés structurales des fils après recuit 105
5.2.4 Propriétés magnétiques 107
Conclusion 110

Conclusion générale **111**

Annexe **115**
A.1 Les raies fondamentales et les raies de surstructure 117
A.2 Evaluation du degré d'ordre à longue distance "S" 117
A.3 Indexation des raies dans la maille pseudo-cubique et la maille quadratique primitive 120

Bibliographie **123**

Table des figures **131**

Remerciements

Remerciements

Je remercie Claudine LACROIX et Joël CIBERT les directeurs successifs du laboratoire Louis Néel, de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.
Je remercie chaleureusement tous les membres du jury d'avoir accepté de participer à mon jury et de juger mon travail :
Je remercie Dominique GIVORD de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.
Je remercie Véronique PIERRON-BOHNES et Philippe ALLONGUE d'avoir accepté de juger mon travail et Nassima BENBRAHIM et Abdelaziz KADRI d'avoir accepté de l'examiner. Je les remercie pour leurs remarques qui ont permis d'améliorer mon manuscrit.
Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire Louis Néel, le laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble et le Laboratoire de Matériaux et Electrochimie de l'université de Tizi-Ouzou.
Concernant ma thèse, je tiens à remercier Jean VOIRON qui a dirigé mon travail de très près. Jean m'a accueillie au Laboratoire Louis Néel pour la première fois, durant la préparation de mon magistère. Il m'a ensuite permis de préparer cette thèse sous sa direction. Je remercie Laurent CAGNON et Nassima BENBRAHIM d'avoir co-encadré ce travail. Je remercie tout particulièrement Jean de m'avoir encouragée tout au long de ces années de travail ensemble et Nassima d'avoir toujours trouvé les mots justes pour me remonter le moral. Je tiens à remercier mes directeurs pour leur rigueur et toutes les choses que j'ai apprises à leurs côtés.
Je remercie Abdelaziz KADRI de m'avoir initiée à l'électrochimie et pour les diverses discussions.

Je remercie également Chabane CHEMROUK le chef du département de

physique de l'Université de Tizi-Ouzou de m'avoir facilité les procédures administratives.
Je remercie Dominique Givord pour toutes ces leçons de vie qu'il nous donne à chaque fois que l'occasion se présente (*C'est toujours les choses qu'on croit ne pas savoir faire qu'on fait le mieux*).
J'ai eu la chance de partager le bureau successivement avec Jean-Cristophe TOUSSAINT et Olivier FRUCHART, je vous remercie pour votre rigueur et les fructueuses discussions et surtout pour la bonne ambiance de travail qu'ils ont toujours su mettre au bureau.
Je remercie vivement toutes les personnes qui m'ont apporté un soutien technique tout au long de mon travail de thèse, Sébastien PAIRIS de m'avoir initié à la microscopie électronique à balayage et pour toutes les mesures faites ensemble, Luc ORTEGA pour les nombreuses discussions sur les caractérisations structurales et les mesures de textures et surtout pour sa disponibilité, Philippe DAVID et David BARRAL qui m'ont aidé à chaque fois que les enceintes UHV ne fonctionnaient pas, Annick LIENARD pour les caractérisations à l'AFM, Maria BACIA pour toutes les observations au TEM (*Je ne vois pas les fils, ah j'en vois un sur le côté !*), Richard HAETTEL pour le bon fonctionnement des fours et pour sa disponibilité à m'aider à tout moment, Didier DUFEU et Eric EYRAUD pour leur aide surtout quand l'échantillon tombe au fond des magnétomètres (*pardon de vous avoir dérangé même les week-ends !*), Julien et Patrick les informaticiens pour les réparations de mon Pc, Yves SOUCHE pour les nombreuses discussions. Je remercie chaleureusement Florence ROBAUT de m'avoir permis de faire ma formation sur les techniques d'imageries électroniques, plus particulièrement sur le MEB. Mes vifs remerciements vont à Baya BENFEDDA, tout d'abord pour son amitié et ensuite pour les supports d'alumine anodisée qu'elle a pu préparer pour nous au moment où on en avait vraiment besoin.
Je remercie les secrétaires du laboratoire Louis Néel : Véronique, Sabine et Eliane pour leur dévouement et leur sympathie. Pierre MOLHO tout simplement merci. Merci à tous les membres du Laboratoire Louis Néel pour tous les bons moments et l'ambiance presque familiale qu'ils ont su instaurer : Nora, Laurent Ranno, Stéfania, Jan, Virginie, Salia...
Je remercie ma famille de m'avoir toujours encouragé à aller de l'avant et de croire en moi, j'ai une pensée particulière pour mon père. Merci à ma seconde famille pour ses encouragements. Merci Ali pour ton soutien, tes encourage-

ments, de trouver toujours le bon côté des choses et surtout merci pour les nombreuses balades à vélo (*Je m'excuse pour mes nombreuses absences !*). Merci simplement à mes amis : Abderrahmane, Arnaud, Aïcha, Amal, Bogdana, Baptiste, Cristina, Cristiana, Dahbia, Dalila, Fabiano, Fabien, Hanane, Helga, Hamid, Leila, Lamia, Mina, Natalia, Nam, Ouiza, Saïd, Youcef...

Introduction générale

Introduction générale

L'engouement pour les nanosciences s'explique par les nombreux domaines d'application possibles en physique, chimie, biologie, médecine et électronique. Pour ce qui concerne le magnétisme, la recherche dans le domaine des nanomatériaux magnétiques a pris une ampleur considérable vu l'enjeu économique énorme que constitue l'enregistrement magnétique.

Les propriétés physiques d'un matériau peuvent changer considérablement lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. La taille caractéristique nécessaire à la manifestation de ces nouvelles propriétés dépend du domaine considéré : 1 nanomètre (nm) pour l'électronique, 10 nm pour les propriétés magnétiques, 100 nm pour les semi-conducteurs. Le développement des nanosciences n'a pu se faire qu'avec celui simultané des nanotechnologies permettant de mettre en évidence ces nouvelles propriétés et de caractériser les matériaux à cette échelle (microscope électronique à balayage et en transmission, AFM, STM, ...).

Dans les disques durs, la densité surfacique d'enregistrement a augmenté d'un facteur 100 000 au cours des trente dernières années et après avoir atteint les 100 Gbit/inch^2, le défi est d'atteindre maintenant le Tbit/inch^2, ce qui correspond à des bits d'information dont les dimensions sont de l'ordre de 10x10 nm^2. A ces dimensions on approche de la limite physique du superparamagnétisme, lorsque l'énergie d'anisotropie magnétocristalline KV, qui constitue la barrière d'énergie empêchant le retournement du moment magnétique, est insuffisante devant l'énergie thermique kT, qui tend à le retourner. Pour stabiliser le moment des valeurs de KV/kT de l'ordre de 60 sont souhaitables. Pour repousser cette limite physique mais continuer à augmenter les densités surfaciques, il est nécessaire de diminuer le volume V du moment magnétique et dans le même temps d'augmenter la constante d'anisotropie K.

La recherche s'oriente maintenant vers l'utilisation de milieux discrets ([Moser2002], [Terris2006]), dans lesquels une particule isolée correspond à un bit d'information. Des réseaux réguliers de plots peuvent être réalisés par les techniques de lithographie [Martin2003]. Une méthode peu onéreuse et relativement simple à mettre en oeuvre pour fabriquer un réseau d'objets magnétiques séparés est d'utiliser le dépôt électrochimique. De plus, l'électrodéposition présente le grand avantage d'être sélective puisque le dépôt ne prend place que sur les zones conductrices. Le succès de cette méthode réside dans la possibilité de déposer aussi des semi-conducteurs et des polymères ([Kawai1975], [Martin1994]). Cela fait de l'électrodéposition une méthode idéale [Schwarzacher1999] pour remplir des membranes nanoporeuses, en polycarbonate ([Fert1999], [Henry2001]) ou des membranes d'alumine obtenues par anodisation ([Zhu2001], [Paulus2001] [Lee2006]). Le dépôt prend place au fond de chaque pore. Il est possible de réaliser ainsi des réseaux de nanofils ordonnés de différents diamètres variant de $\approx$ 10 nm à 200 nm.

C'est dans ce contexte que notre thème de recherche concerne la réalisation et l'étude de fils de matériaux magnétiquement durs. Nous avons donc choisi de préparer des nanofils de CoPt et FePt, matériaux qui possèdent une forte anisotropie magnétocristalline. De plus le cobalt, le fer et le platine sont bien adaptés à un dépôt par voie électrochimique.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le *premier chapitre* présente les diagrammes de phase de chacun des systèmes étudiés ainsi que leurs propriétés structurales et magnétiques. Un court état de l'art dans le domaine des films et fils de CoPt et FePt est présenté.

Dans le *second chapitre*, nous présentons les différentes techniques que nous avons utilisées pour les caractérisations structurales et magnétiques des nanofils élaborés.

Le *chapitre 3* est consacré à l'étude électrochimique. Une partie est consacrée à l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuse utilisées comme supports pour la croissance des nanofils. Une autre partie concerne la caractérisation électrochimique des bains qui ont servi à l'élaboration des dépôts de CoPt et FePt.

Les propriétés structurales et magnétiques des films minces et des nanofils de CoPt sont présentées dans le *quatrième chapitre*. Ce chapitre est subdi-

visé en deux grandes parties : la première partie présente le travail mené pour fixer les paramètres de dépôt qui permettent d'avoir la composition recherchée ainsi que les conditions de recuit pour l'obtention de l'ordre chimique de la phase $L1_0$ sur les films minces. Les propriétés structurales et magnétiques obtenues sur ces films minces sont présentées afin d'établir les corrélations entre l'ordre chimique obtenu et leurs propriétés magnétiques. La seconde partie est consacrée à l'élaboration et caractérisation des propriétés structurales et magnétiques de nanofils. Une étude comparative entre deux types de membranes nanoporeuses ayant des porosités différentes est présentée. Des recuits sous champ magnétique ont été réalisés afin de favoriser l'orientation de l'axe de facile aimantation des grains suivant la direction du champ appliqué.

Le cinquième chapitre concerne les premiers résultats obtenus sur les nanofils de FePt. L'élaboration de l'alliage FePt par voie électrochimique se révèle difficile. Cette difficulté est liée à l'instabilité des ions de fer en solution. Les meilleurs résultats obtenus sur les nanofils de FePt sont présentés et les valeurs de coercitivité obtenues sur ces nanofils sont très encourageantes.

Chapitre 1

Rappels bibliographiques et définitions

1.1 Les systèmes CoPt et FePt : la phase $L1_0$

Le but recherché dans ce travail est l'élaboration des alliages $Fe_{50}Pt_{50}$ et $Co_{50}Pt_{50}$ (% atomique) sous forme de nanofils. Ces alliages à base de métaux de transition sont recherchés pour leur anisotropie magnétique qui leur confère un intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique. La phase équiatomique recherchée est une phase ordonnée de type $L1_0$. Elle est constituée d'une alternance de plans atomiques de Fe (ou Co) pur et de Pt pur (Figure 1.1). Le réseau est quadratique à faces centrées (a=3.8 Å, c=3.7 Å pour $Co_{50}Pt_{50}$ [Cebollada2002] et a=3.85 Å, c=3.71 Å pour $Fe_{50}Pt_{50}$ [Cebollada2002]). La maille primitive est une maille quadratique simple avec un motif constitué d'un atome de Co (ou Fe) et d'un atome de Pt. Cette phase $L1_0$ est très prometteuse car elle présente une forte anisotropie magnétique due à l'alternance des plans cobalt (ou fer) et de platine dans la direction **c**.

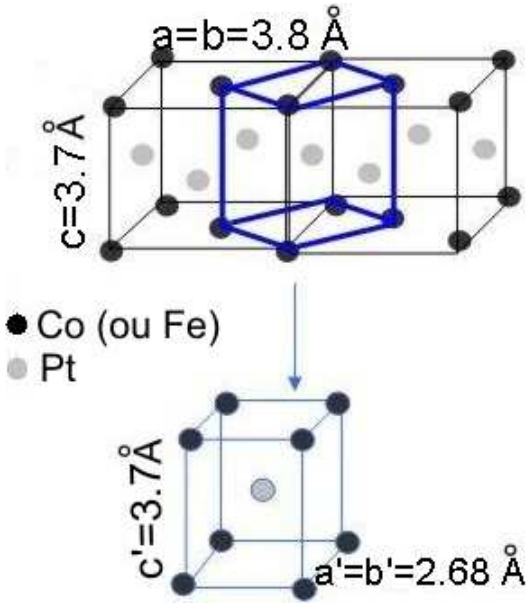


FIG. 1.1 – Maille primitive quadratique

La figure 1.2 montre l'évolution des paramètres de réseau (a et c) dans l'alliage CoPt [Leroux1988] en fonction du pourcentage de Pt. Cette évolution semble être une caractéristique commune aux alliages binaires comme cela a déjà été observé pour le NiPt [Leroux1988]. Cette figure montre la très grande sensibilité du rapport (c/a) aux écarts à la stoechiométrie.

Dans le matériau massif, les diagrammes de phase permettent de connaître

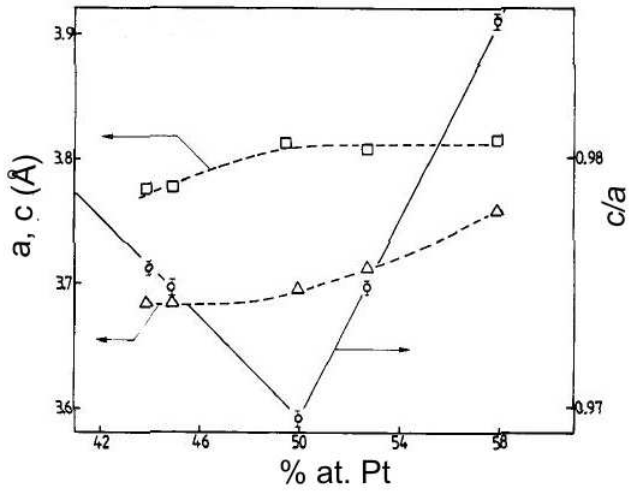


FIG. 1.2 – Evolution des paramètres de maille et du rapport $\frac{c}{a}$ en fonction du pourcentage de Pt dans CoPt [Leroux1988]

les alliages possibles pour les différentes compositions. Dans ces diagrammes de phase, on peut noter la présence de deux phases ordonnées : la phase $L1_0$ de composition 1 : 1 atomique et la phase $L1_2$ de structure cubique, de composition 1 : 3 ainsi qu'une phase cubique désordonnée notée A1.
Les transformations de phase ordre -désordre, dans ces alliages, se produisent par réarrangements atomiques qui font passer l'alliage d'un état métastable à un autre état d'énergie libre moins élevée. Cette transition ordre-désordre s'effectue à une température critique qu'on note T_t.

1.1.1 Diagramme de phase du CoPt

Le diagramme de phases du système CoPt (Figure 1.3) montre l'existence à hautes températures (> 1400 K) d'une solution solide cfc chimiquement désordonnée (A1) pour toute composition. A plus basse température il existe deux phases cfc ordonnées $L1_2$ (autour des compositions $CoPt_3$ (T_t= 1000K) et Co_3Pt (T_t= 840K)[Sanchez1989]). La phase ordonnée quadratique $L1_0$ (autour de la composition $Co_{50}Pt_{50}$) est observée à des températures inférieures à 1100 K [Sanchez1989].

Ainsi, cette phase peut être obtenue en croissance couche par couche, les énergies libres de surface du Co (2.55 J/m^2 [Boer1988]) et du Pt (2.475 J/m^2 [Boer1988]) étant très proches ce qui favorise leur mouillage. La constante

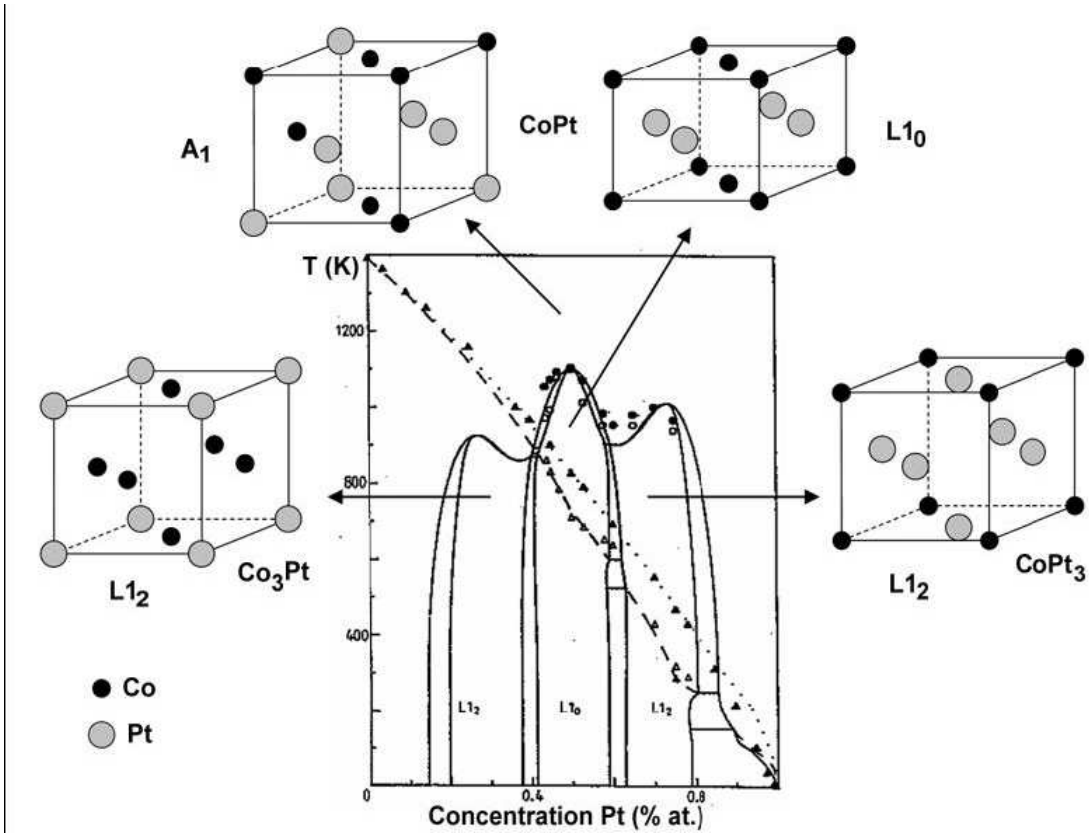


FIG. 1.3 – Diagramme de phase du CoPt [Sanchez1989]

d'anisotropie (Ku) du $Co_{50}Pt_{50}$ est d'environ 2.10^6 J/m^3 [Currie1966].

La transition ordre-désordre du CoPt est fortement du 1er ordre c'est-à-dire que la discontinuité du paramètre d'ordre à T_t est très grande [Dahmani1985]. Ce paramètre d'ordre varie de 1 à 0.85 entre 0 K et T_t, ce qui signifie que le degré d'ordre dans le domaine ordonné est élevé dès l'apparition de la phase ordonnée.

Dans un alliage, il peut exister un autre type d'anisotropie, liée à la direction des liaisons entre les divers éléments de l'alliage. C'est le cas des alliages ordonnés de structure $L1_0$ tels que $Fe_{50}Pt_{50}$ et $Co_{50}Pt_{50}$, qui possèdent les plus fortes constantes d'anisotropie connues à ce jour (en dehors des alliages à base de terre rare). Comme décrit précédemment, dans cette structure ordonnée, les atomes occupent les sites d'une structure quadratique où des plans de chaque élément alternent le long de la direction [001]. Ainsi, il y a cumul des effets d'une anisotropie de direction des liaisons et d'une forte distorsion quadratique du réseau due à la grande différence du rayon des atomes de Fe

(Co) et de Pt [Chappert2006]. A cela s'ajoute l'influence du très fort couplage spin-orbite du Pt, rendu magnétique au contact du Fe (Co). En effet, l'hybridation de ses orbitales atomiques avec celles du fer (cobalt) induit une polarisation en spin. Des calculs donnent des valeurs du moment magnétique de spin du platine de 0.35 μ_B dans le CoPt [Grange2000].

Dans le tableau 1.1 sont résumées quelques propriétés magnétiques de l'alliage CoPt.

Co_xPt_{1-x}	μ_0 M_S (T)	T_C (K)	$H_S^{\perp}$(T)	$H_S^{//}$(T)
$Co_{50}Pt_{50}$	1	710 [Leroux1988]	0.8	15 [Eurin1969]
$Co_{80}Pt_{20}$	1.6	1200 [Leroux1988]	1.1	3.7
$Co_{25}Pt_{75}$	0.63	670 [Rooney1995]	0.4	5.0
$Co_{32}Pt_{68}$	0.63	480 [Rooney1995]	0.6	0.7

TAB. 1.1 – Récapitulatif de quelques propriétés magnétiques de l'alliage CoPt

Avec :
M_S : l'aimantation à saturation de l'alliage
T_C : la température de Curie
$H_S^{\perp}$ et $H_S^{//}$: le champ de saturation, perpendiculairement et parallèlement à l'axe de facile aimantation.

1.1.2 Diagramme de phase du FePt

Comme pour l'alliage CoPt les énergies de surfaces des deux éléments de l'alliage binaire FePt sont très proches, soit 2.9 J/m^2 pour le fer et 2.475 J/m^2 pour le platine [Boer1988]), ce qui favorise la mise en ordre des plans atomiques. La structure cristallographique $L1_0$ du FePt est très anisotrope, l'alternance de monocouches de Fe et de Pt conduit à des valeurs d'anisotropie magnétocristalline gigantesques (de l'ordre de 7.10^6 J/m^3 [Ivanov1973]). La figure 1.4 présente le diagramme de phase du système FePt. Ce diagramme montre une solution solide à haute température, dans tout le domaine de composition. Comme dans le diagramme du CoPt, deux phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ existent. La particularité de ce diagramme est le faible domaine d'existence de la phase ordonnée $L1_2$ à faible concentration de platine. Aussi on remarque la présence de domaines, situés entre les zones d'existences des phases $L1_0$ et $L1_2$ pures. Dans ces domaines les deux phases ordonnées existent simultanément.

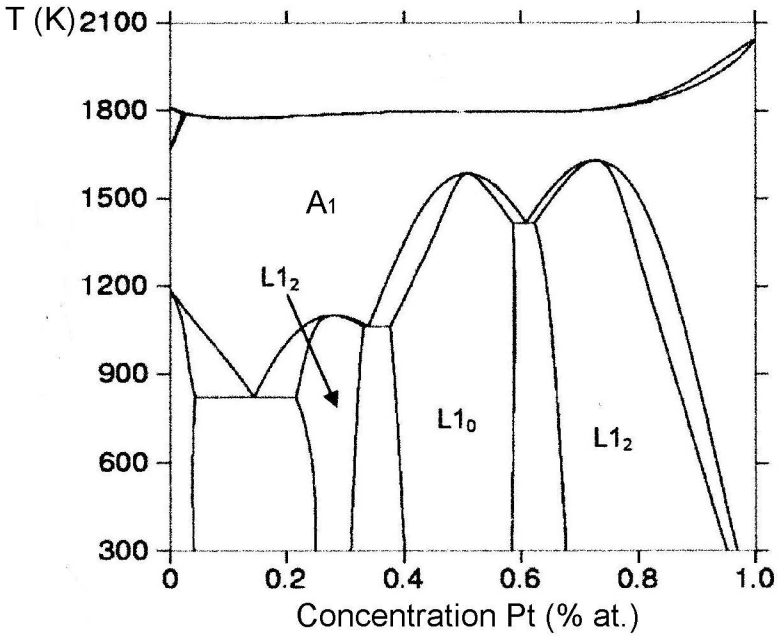


FIG. 1.4 – Diagramme de phase du FePt [Fredriksson2003]

Dans le tableau 1.2 sont résumées l'aimantation à saturation et la température de Curie à l'état d'ordre de l'alliage FePt [Haï2003].

Fe_xPt_{1-x}	μ_0 M_S (T)	T_C (K)
$Fe_{75}Pt_{25}$	1.8	450
$Fe_{50}Pt_{50}$	1.4	750

TAB. 1.2 – Récapitulatif de quelques propriétés magnétiques de l'alliage FePt

1.1.3 Etudes sur les couches et nanofils de CoPt et FePt

Depuis le début des années 1990, dans le contexte de l'amélioration des capacités de stockage de l'enregistrement magnétique, de nombreux auteurs se sont intéressés au système CoPt-FePt, connu pour la très forte anisotropie magnétocristalline [Eurin1969] de la phase quadratique $L1_0$. Le plus souvent les couches ont été préparées par pulvérisation cathodique et dans quelques cas par épitaxie par jet moléculaire [Parasote1999], [Ersen2003].
Pour les films de CoPt élaborés par pulvérisation cathodique, citons comme premières études [Lin1992] et [Lairson1993]. Les couches présentant des coercitivités notables supérieures au Tesla arrivent après quelques années [Barmak1996] (1.2 T), [Yamamoto1998] (1.2T), [Ristau1999](1.5T), [Christodoulides2000] lorsque les recuits permettant d'obtenir une transformation complète du dépôt en la phase quadratique $L1_0$ ont été optimisés. La température de recuit qui paraît indispensable est de 700 °C. Pour un système de multicouches très minces [$Co_{53}Pt_{47}$ (2nm)/Ag (2nm)] un champ coercitif de 1.7 T a été obtenu [Stavroyiannis1999]. Parmi les études effectuées, la corrélation entre la coercitivité [Ristau1999] ou la constante d'anisotropie [Ersen2003] et la fraction de l'échantillon ayant la phase $L1_0$ a été très bien établie.
Ce n'est que très récemment que des couches de CoPt ont été élaborées par voie électrochimique [Wang2004] (0.82T), [Eagleton2005]. Mais la technique de dépôt électrochimique dans des membranes d'alumine nanoporeuse a surtout été utilisée depuis 2002 pour préparer des nanofils de CoPt et FePt. C'est la seule technique permettant d'obtenir des fils ayant des rapports d'aspect longueur/diamètre importants. Les membranes d'alumine étaient d'autant mieux adaptées que le CoPt (ou le FePt) nécessite un recuit à 700 °C pour avoir la phase magnétiquement dure. Les premiers résultats sont ceux de Huang et al. [Huang2002] et Yasui et al. [Yasui2003], qui ont obtenu des champs coercitifs de respectivement 0.8 T (pour un matériau à deux phases) et 0.7 T. Enfin en 2005, Mallet et al. [Mallet2005] ont obtenu des nanofils de 80 nm de diamètre ayant une coercitivité de 1.09 T. Le diagramme de RX effectué sur ces fils est caractéristique de la phase $L1_0$. Peu après, Rhen et al. présentent des résultats similaires sur des nanofils de CoPt de 200 nm ayant un champ coercitif de 1.15 T. Tout dernièrement, Gapin et al. [Gapin2006] ont élaboré des nanofils de faible diamètre (20 nm) et très courts en longueur

($\sim$100 nm) avec une coercitivité de 0.8 T.

Un très grand nombre de papiers ont été publiés sur les films de FePt. Mentionnons quelques travaux récents : [Yu-Nu-Hsu2003], [Svedberg2004], [Shima2004] qui présentent des films ultra minces de 5 nm avec un champ coercitif de 10 T à 5 K, [Ristau1999], [Leistner2004] qui ont effectué des recuits sous hydrogène pour réduire les oxydes de fer qui ont tendance à se former lors du dépôt électrochimique. Très peu de nanofils de FePt ont pu être élaborés et avec des champs coercitifs assez faibles : [Huang2002] (0.38 T, [Ichihara2005] (0.6 T) et [Chu2005] (0.1T). Mentionnons pour finir la préparation par Sui et al. [Sui2004] de nano-tubes de FePt, bien caractérisés, présentant un champ coercitif de 2.1 T.

1.2 Les énergies et longueurs caractéristiques en magnétisme

L'état magnétique d'un système résulte de la compétition entre les différentes énergies mises en jeu : dans un système idéal, plusieurs types d'interactions magnétiques co-existent :

- l'interaction des moments magnétiques avec le champ appliqué appelée énergie Zeeman.
- l'interaction d'échange, qui résulte des interactions électrostatiques entre électrons magnétiques et du principe d'exclusion de Pauli, tend à favoriser un ordre magnétique (ferromagnétique, ferrimagnétique, antiferromagnétique, ...).
- les interactions dipolaires.
- les interactions avec le réseau, qui engendrent une anisotropie magnétocristalline.

1.2.1 Energie Zeeman

L'énergie d'interaction entre le champ appliqué $\vec{H_{ext}}$ et la distribution d'aimantation s'écrit :

$$E_Z = -\mu_0 \int_V \vec{M}.\vec{H_{ext}}\, dv \tag{1.1}$$

Elle tend à aligner les moments magnétiques dans la direction et le sens du champ $\vec{H}$. En pratique c'est par l'application de $\vec{H_{ext}}$ que l'on agit sur un système magnétique. L'expérience la plus courante consiste à réaliser un cycle d'hystérésis, le champ $\vec{H_{ext}}$ étant appliqué dans une direction donnée, et à représenter le moment mesuré M en fonction de Hext.

1.2.2 Energie d'échange

Dans les matériaux ferromagnétiques, l'interaction d'échange tend à maintenir les moments magnétiques individuels parallèles entre eux. Au dessus de la température de Curie, ces moments fluctuent indépendamment les uns des autres et l'aimantation moyenne est nulle, alors qu'en dessous l'échange est prépondérant devant l'agitation thermique et l'ordre magnétique s'établit. Lorsque l'écart au parallélisme de deux moments magnétiques voisins aug-

mente, l'énergie d'échange augmente. L'interaction d'échange étant à courte portée (premiers voisins atomiques), l'énergie d'échange s'écrit :

$$E_e = A \int_V (\nabla \vec{m})^2 \, dv = A \int_V \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] \, dv \qquad (1.2)$$

où :
m_x, m_y et m_z sont les composantes de l'aimantation réduite $\vec{m} = \vec{M}/M_S$, $Ms = \left|\vec{M}\right|$ et A est la constante d'échange.

1.2.3 L'énergie dipolaire

L'énergie dipolaire provient des interactions magnétostatiques entre moments magnétiques individuels du matériau. Un matériau ferromagnétique aimanté génère dans tout l'espace un champ appelé 'champ dipolaire' noté $\vec{H}_d$. On peut montrer que ce champ est identique à celui créé par une distribution de pseudo charges magnétiques de volume et de surface de densités respectives : $\rho = -div(\vec{M})$ et $\sigma = \vec{M}.\vec{n}$, où $\vec{n}$ désigne le vecteur unitaire "sortant" perpendiculairement à la surface au point considéré. L'expression du champ dipolaire est alors donnée par :

$$\vec{H}_d = \int_V \rho \frac{(\vec{r} - \vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|^3} dV' + \int_S \sigma \frac{(\vec{r} - \vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|^3} dS' \qquad (1.3)$$

Le champ est non local et dépend de la distribution d'aimantation dans l'ensemble de l'objet considéré. Il ne pourra être calculé de manière exacte et analytique que dans des cas simples où la distribution d'aimantation est strictement uniforme et de haute symétrie.
A l'intérieur de la matière aimantée, pour une aimantation uniforme, le champ $\vec{H}_d$ est uniforme uniquement pour les systèmes limités par une surface, qui a une équation de degré 2. On peut alors écrire $\vec{H}_d = -\left[N_d\right] \vec{M}$, où $[N_d]$ est un tenseur 3x3. C'est le cas des ellipsoïdes de révolution. Si de plus l'aimantation est orientée selon l'une des directions principales i de l'ellipsoïde, le tenseur est diagonal et le champ dipolaire, qui est alors de sens opposé à l'aimantation, s'écrit :

$$H_{d_i} = -N_i \, M_S \quad \text{avec} \quad \sum N_i = 1$$

Le champ dipolaire est dit "champ démagnétisant" et les N_i sont les coefficients de champ démagnétisant, qui dépendent de la forme de l'échantillon.

Si les axes $\vec{Ox}$, $\vec{Oy}$ et $\vec{Oz}$ sont pris suivant les axes principaux de l'objet, le tenseur $[N_d]$ est diagonal et vérifie les relations : $N_x + N_y + N_z = 1$, $0 \leq N_i \leq 1$.

Pour la sphère, qui est l'ellipsoïde le plus simple, on obtient par symétrie $N_x = N_y = N_z = 1/3$.
Pour une couche mince (surface plane infinie), uniformément aimantée perpendiculairement à la surface (suivant Oz), $N_z = 1$ et $N_x = N_y = 0$ ce qui donne $\vec{H}_d = -\vec{M}$.
Et pour une aiguille (cylindre infini d'axe Oz), on a $N_z \approx 0$ et $N_x = N_y \approx \frac{1}{2}$.
L'énergie dipolaire apparaît ainsi comme l'énergie magnétostatique issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation. Bien qu'étant très faible à l'échelle atomique par rapport à l'énergie d'échange, l'énergie dipolaire joue un rôle important dans les systèmes macroscopiques car il s'agit d'une interaction à longue portée. On peut l'écrire

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{M}.\vec{H}_d \, dv \tag{1.4}$$

Le facteur 1/2 caractérise le fait que l'énergie dipolaire est auto-générée. A partir de l'expression (1.3) de E_d on voit que pour minimiser E_d il faut éviter les charges magnétiques. En particulier, pour éliminer les charges de surface il faut qu'à la périphérie de l'échantillon l'aimantation soit toujours parallèle à la surface, ce qui exclut l'aimantation uniforme. Une conséquence directe est la création de domaines magnétiques, dits domaines de Weiss. La subdivision d'un matériau ferromagnétique en domaines entraîne une diminution de l'énergie magnétostatique, mais la formation de plusieurs domaines s'accompagne de création de parois, zones de rotation progressive de l'aimantation à la frontière entre domaines. La création de parois augmente l'énergie d'échange, c'est donc cette dernière qui limite le nombre de domaines créés. L'énergie dipolaire est donc en compétition avec l'énergie d'échange pour la création des domaines. Pour un échantillon de volume L^3, l'énergie d'échange est de l'ordre de $A(\pi/L)^2L^3 \approx AL$ et l'énergie dipolaire de $\frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 L^3$. L'égalité des deux énergies fait apparaître une distance caractéristique appelée longueur d'échange [MagnétismeI2000] :

$$l_{ech} = \sqrt{2A/(\mu_0 M_S^2)} \tag{1.5}$$

C'est la distance en deçà de laquelle les interactions d'échange dominent les effets du champ démagnétisant. Quand $L >> l_{ech}$ l'énergie dipolaire est prépondérante et l'échantillon se subdivise en domaines. L'aimantation est homogène dans un domaine mais son orientation varie d'un domaine à l'autre, deux domaines voisins étant séparés par des régions dites parois de Bloch où l'aimantation varie rapidement entre les orientations des deux domaines. En l'absence d'autres termes d'énergie d'anisotropie magnétique et de champ extérieur, elle impose la direction de l'aimantation. E_d ne pouvant être que positive ou nulle, la direction de facile aimantation est celle du plus faible facteur démagnétisant. L'interaction dipolaire favorise donc :

- l'alignement de l'aimantation le long de l'axe d'un cylindre aimanté
- le maintien de l'aimantation dans le plan d'un film très mince

1.2.4 Energie d'anisotropie magnétocristalline

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline provient de l'interaction électrostatique des orbitales des électrons magnétiques de l'atome considéré avec la distribution de charges des atomes environnants. Dans l'approche phénoménologique classique de l'anisotropie magnétocristalline, on considère une expression de l'énergie qui ne dépend que de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Cette énergie est invariante dans les opérations de symétrie du réseau et prend la forme d'un polynôme développé suivant les puissances paires des cosinus directeurs de l'aimantation.
Dans le cas le plus simple d'une anisotropie uniaxiale d'ordre 2 l'énergie magnéto-cristalline s'écrit :

$$E_a = K \int_V \sin^2\theta \, dv \tag{1.6}$$

où θ est l'angle que fait l'aimantation $\vec{M}$ avec l'axe d'anisotropie du cristal. Si la constante K est positive, l'énergie est minimale quand l'aimantation est parallèle à l'axe d'anisotropie. On parle d'axe de facile aimantation. L'anisotropie tend à orienter l'aimantation des domaines de Weiss selon les directions de facile aimantation du cristal.

Selon la structure cristalline, l'énergie magnétocristalline s'écrit :

Symétrie cubique

Soient α_1, α_2 et α_3 les cosinus directeurs des angles que fait l'aimantation avec les axes quaternaires d'un cristal de symétrie cubique, alors :

$$E_a = \int_V [K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + ...]dv \tag{1.7}$$

Les coefficients K_i sont les constantes d'anisotropie d'ordre i.

Leur valeur absolue décroît rapidement avec l'ordre i. On se limite donc aux premiers termes de l'expression.

Dans le cas où $K_2 = 0$, et si $K_1 > 0$ les axes de facile aimantation sont les axes quaternaires (type (100)), et si $K_1 < 0$ les axes faciles sont les axes ternaires (type(111)).

Symétrie quadratique

Le degré de symétrie est plus bas. L'axe quaternaire selon le vecteur $\vec{c}$ dans la maille élémentaire joue un rôle particulier. Si on utilise les coordonnées sphériques avec cet axe comme axe polaire, l'énergie magnétocristalline s'écrit :

$$E_a = \int_V (K_1 \ \sin^2\theta + K_2 \ \sin^4\theta + K_3 \ \sin^4\theta \ \cos \ 4\phi + ...)dv \tag{1.8}$$

Le terme prédominant étant le terme d'ordre 2, cette expression se réduit souvent à :

$$E_a = \int_V K_1 \ \sin^2\theta \ dv \tag{1.9}$$

La compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie dipolaire impose l'existence de domaines magnétiques. Mais l'aimantation ne peut changer brutalement de direction à la séparation de deux domaines, le coût en énergie d'échange serait trop grand. L'existence de parois, régions entre les domaines où l'aimantation tourne progressivement, permet de minimiser cette énergie. Le compromis de la compétition entre énergies d'échange et d'anisotropie définit la largeur des parois de Bloch [MagnétismeI2000] :

$$\delta = \pi\sqrt{\frac{A}{K}} \tag{1.10}$$

1.3 Modèle de retournement de l'aimantation de Stoner et Wohlfarth

Parmi les nombreux mécanismes permettant de décrire le retournement de l'aimantation d'une particule magnétique, le plus simple est le modèle de renversement de l'aimantation par rotation cohérente, proposé par Stoner et Wohlfarth [Stoner1948], car il permet une description analytique. L'hypothèse essentielle du modèle est que toute variation d'aimantation ne peut résulter que d'une rotation à l'unisson de tous les moments magnétiques. La conséquence en est que l'énergie d'échange du système reste constante lors du renversement d'aimantation. Les autres hypothèses sont :

- la température est supposée nulle ;
- l'aimantation est uniforme. Le moment de la particule est décrit par un macrospin $M = VM_S$;
- l'anisotropie est uniaxiale. La particule peut être un ellipsoïde de révolution, dont le grand axe est suivant l'axe de facile aimantation. Les énergies d'anisotropie magnétocristalline et d'anisotropie de forme ont alors toutes les deux une expression en $\sin^2\theta$, soit

$$E_a = \Delta E \ \sin^2\theta \tag{1.11}$$

  où ΔE est la barrière d'énergie pour le système lors du renversement d'aimantation et θ l'angle entre le moment et l'axe Oz de facile aimantation. θ est le seul degré de liberté du système (figure 1.5).

En présence d'un champ extérieur $\vec{H}$, l'énergie magnétique du système s'écrit :

$$E_m = \Delta E \ \sin^2\theta - \mu_0 \ HM_SV\cos(\phi - \theta) \tag{1.12}$$

où ϕ est l' angle que fait le champ appliqué $\vec{H}$ avec l'axe de facile aimantation. En minimisant cette énergie, on détermine la valeur H_{ret} [MagnétismeI2000] pour laquelle l'aimantation va se retourner :

$$H_{ret} = \frac{2\Delta E}{\mu_0 M_S V}(\sin^{2/3}(\pi - \phi) + \cos^{2/3}(\pi - \phi))^{-3/2} \tag{1.13}$$

La variation de l'énergie magnétique de la particule en fonction de l'angle θ pour différentes valeurs du champ H appliquée est représentée à la figure 1.6.

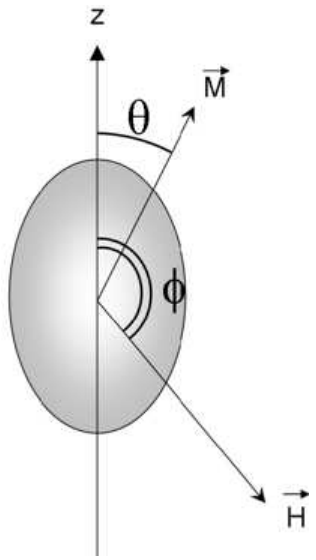


FIG. 1.5 – Modèle de Stoner-Wohlfarth pour le retournement d'aimantation

Dans le cas particulier où $\phi = \pi$ le retournement se fait lorsque la barrière d'énergie disparaît. La position correspondant à $\theta = 0$ devient un état métastable correspondant à un maximum d'énergie. Le retournement se produit pour :

$$H_{ret} = \frac{2\Delta E}{\mu_0 M_S V} \tag{1.14}$$

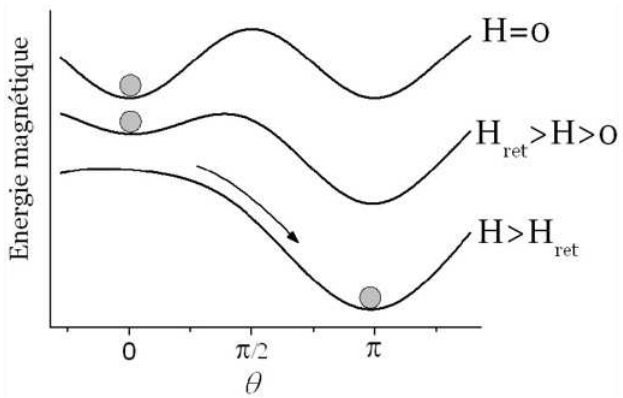


FIG. 1.6 – Energie magnétique en fonction de l'angle θ pour différentes valeurs du champ appliqué $\vec{H}$.

Si l'anisotropie se limite à un terme uniaxial d'anisotropie magnétocristalline $K_1 \sin^2\theta$ le champ de retournement s'identifie au champ d'anisotropie

donné par la relation :

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \tag{1.15}$$

Le modèle permet de déterminer les cycles d'hystérésis pour différentes orientations du champ appliqué par rapport à l'axe de facile aimantation (figure 1.7).

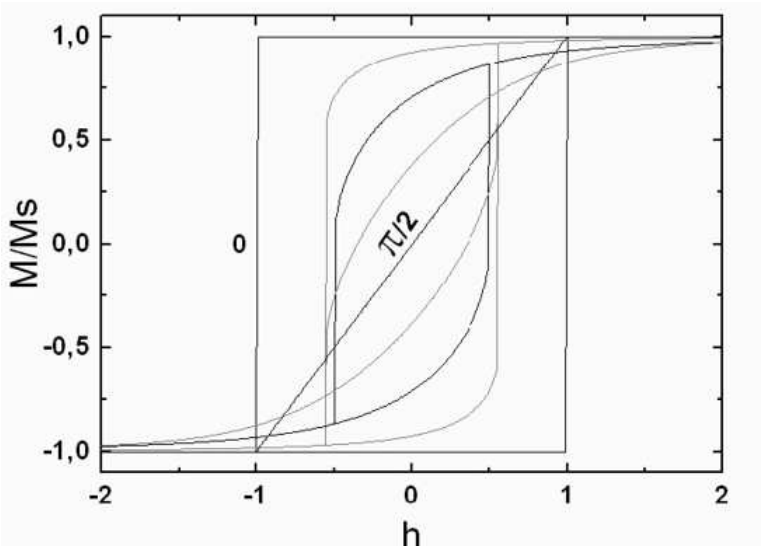


FIG. 1.7 – Cycles d'hystérésis de la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué. On a fait varier ϕ de 0 à $\pi/2$. h=H/H_A.

1.4 L'hystérésis des matériaux réels

Dans la réalité on observe que les cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques présentent des valeurs de champ coercitif bien inférieures aux champs d'anisotropie. Cela vient du fait que le modèle de Stoner-Wohlfarth suppose que le matériau est parfaitement homogène et ne tient pas compte des défauts (défauts cristallins, variation locale de composition, contraintes, ...) qui existent inévitablement dans tout matériau. Dans un matériau saturé, lorsqu'on applique un champ en sens inverse, certains défauts sont des zones de nucléation de domaines magnétiques en sens inverse de l'aimantation globale, entraînant la création d'une paroi à l'interface entre la zone retournée et le reste de l'échantillon. Le retournement de l'aimantation se poursuit alors par déplacement de la paroi jusqu'à ce que d'autres défauts l'accrochent. Le

renversement de l'aimantation ne se fait pas par un processus de rotation cohérente. Le champ coercitif résulte alors de l'ensemble de phénomènes de nucléations de domaines inverses, de créations de parois, de leurs piégeages et dépiégeages. En conséquence, le champ coercitif dépend beaucoup plus de la microstructure du matériau que de ses propriétés intrinsèques. Toutefois plus l'anisotropie magnétocristalline du matériau est grande, plus le champ coercitif peut être élevé.

Chapitre 2

Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques que nous avons été amenés à utiliser pour caractériser à la fois les films minces et les nanofils. Vu la dimension de ces objets, nous avons fait appel à des techniques spécifiques, telles que la microscopie électronique à transmission et le SQUID pour les mesures magnétiques.
Nous commencerons par la description des techniques d'analyse chimique, d'imagerie et de caractérisations structurales (MEB, TEM, Diffraction électronique et Diffraction de rayon X). Ensuite sont présentées les techniques qui ont permis d'avoir des informations sur les propriétés magnétiques de nos échantillons (VSM et SQUID).

2.1 Analyse chimique et imagerie électronique

2.1.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)

La miscroscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Un microscope électronique à balayage comme le schématise la figure 2.1, est essentiellement constitué :

- d'un canon à électrons
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire
- d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs
- d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions
- de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- d'un système de visualisation d'images .

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0.5 à 45 kV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons.

A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électro-magnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif.

Enfin, des bobines déflectrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement

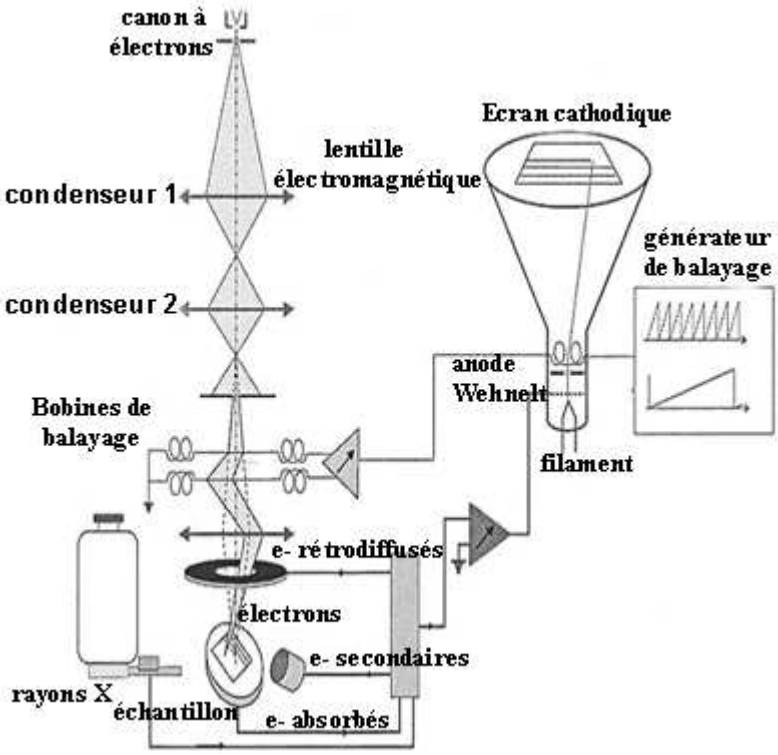


FIG. 2.1 – Schéma de principe d'un miscroscope électronique à balayage

synchronisé avec le balayage du faisceau incident.
L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X et cathodoluminiscence. Avec le MEB classique, équipé des détecteurs adaptés, trois informations distinctes peuvent être exploitées : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse X. Un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie est couplé au MEB.

Le grandissement du microscope est donné par le rapport (L / l) de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran d'affichage à la longueur l de la ligne correspondante balayée par le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon .
Le MEB dont dispose le Laboratoire de Cristallographie est un JEOL 840A, dont la résolution est de 15 à 20 nm et le grandissement maximal est de 300 000.

2.1.2 Imagerie en électrons secondaires (Secondary Electrons (SE))

Lors du choc des électrons primaires avec les atomes, ceux-ci éjectent des électrons secondaires de faible énergie (< 50 eV) et donc provenant des couches proches de la surface (<10 nm). De ce fait ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et donnent des images dont le contraste vient du relief de l'échantillon. Du fait de leur faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible tension (de l'ordre de 200V) et de les focaliser vers le détecteur (Figure 2.2). Ce qui permet d'obtenir des images de haute résolution (environ 10 nm).

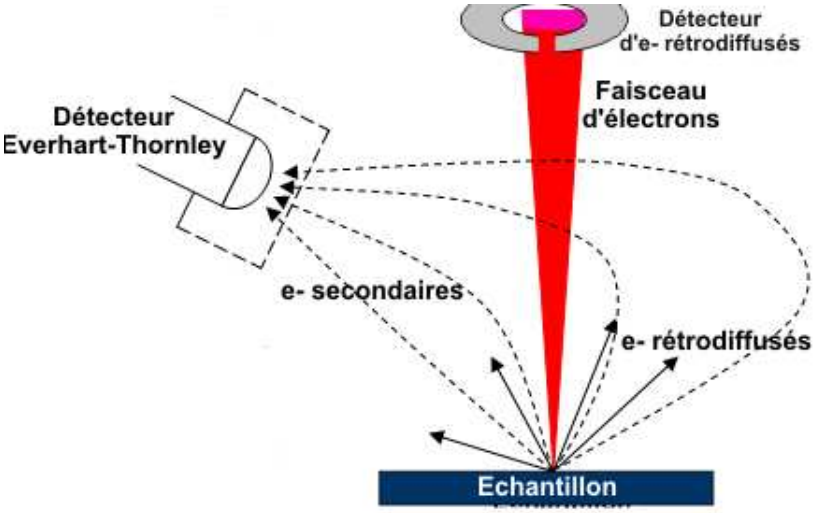


FIG. 2.2 – Configuration des détecteurs des imageries en électrons secondaires et rétrodiffusés

2.1.3 Imagerie en électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons (BSE))

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus des collisions du faisceau primaire avec les noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont interagi de façon quasi élastique avec eux (Figure 2.2). Ils ont donc une énergie beaucoup plus importante (jusqu'à 30 KeV) que celle des électrons secondaires. De ce fait, ils peuvent être émis depuis une plus grande profondeur (de l'ordre de 450 nm) dans l'échantillon.

De plus, les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaissent très brillantes alors que les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent plus sombres, produisant un contraste chimique. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. En revanche, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc "plate".
Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.

2.1.4 Micro-analyse X

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies, dont les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés. En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents. La détection des rayons X se fait soit en fonction de la longueur d'onde (WDS, *wavelength dispersive spectroscopy*) soit en fonction de l'énergie (EDS, *spectrométrie à dispersion d'énergie*) des rayons X. La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. Les détecteurs de type EDS sont des semi-conducteurs (cristal de Silicium dopé au Lithium en surface). Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique. Nous avons utilisé la technique EDS sur le microscope du Laboratoire de Cristallographie.

2.1.5 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Une autre technique de microscopie a été utilisée, à la fois pour la caractérisation structurale et pour faire des images des nanofils. C'est la microscopie électronique en transmission (TEM) qui peut atteindre des grandissements allant jusqu'à 1 000 000. Pour comprendre le principe de base d'un TEM, rappelons l'analogie existant entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe. Le microscope optique utilise une source de photons (lumière), un système de lentilles optiques permet de focaliser un faisceau lumineux qui traverse l'échantillon et de former ainsi une image sur la rétine de l'observateur. Le TEM utilise une source d'électrons, des lentilles magnétiques permettent alors de focaliser le faisceau incident d'électrons sur l'échantillon dont l'épaisseur doit être très faible (< 100 nm) afin de permettre la transmission du faisceau incident. L'image obtenue peut être vue sur un écran fluorescent et enregistrée sur un film photographique ou détectée par un capteur CCD (caméra). Les principaux composants d'un microscope TEM sont illustrés par la figure 2.3 .
Deux modes de fonctionnement sont principalement utilisés au TEM selon qu'on cherche à avoir une image ou un cliché de diffraction :

Mode image

En mode image, le faisceau d'électrons traverse l'échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés selon la nature physico-chimique et les dimensions de ce dernier. Dans ce mode, la lentille objectif forme une image de l'objet, qui est encore agrandie par une lentille intermédiaire. Un détecteur placé dans le plan image, permet alors d'avoir une image de la zone irradiée. Un des points forts de la microscopie en transmission est la possibilité de faire des images en champ clair (avec le faisceau transmis) ou en champ sombre (avec le faisceau diffracté). Ceci permet de visualiser les différentes phases d'un alliage.

Mode diffraction

Les électrons sont diffractés par le réseau cristallin (analogie avec la diffraction des rayons X). Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux qui se recombinent pour former une image. Un diaphragme de contraste placé au niveau du plan focal, donne un cliché de diffraction. Un diagramme de

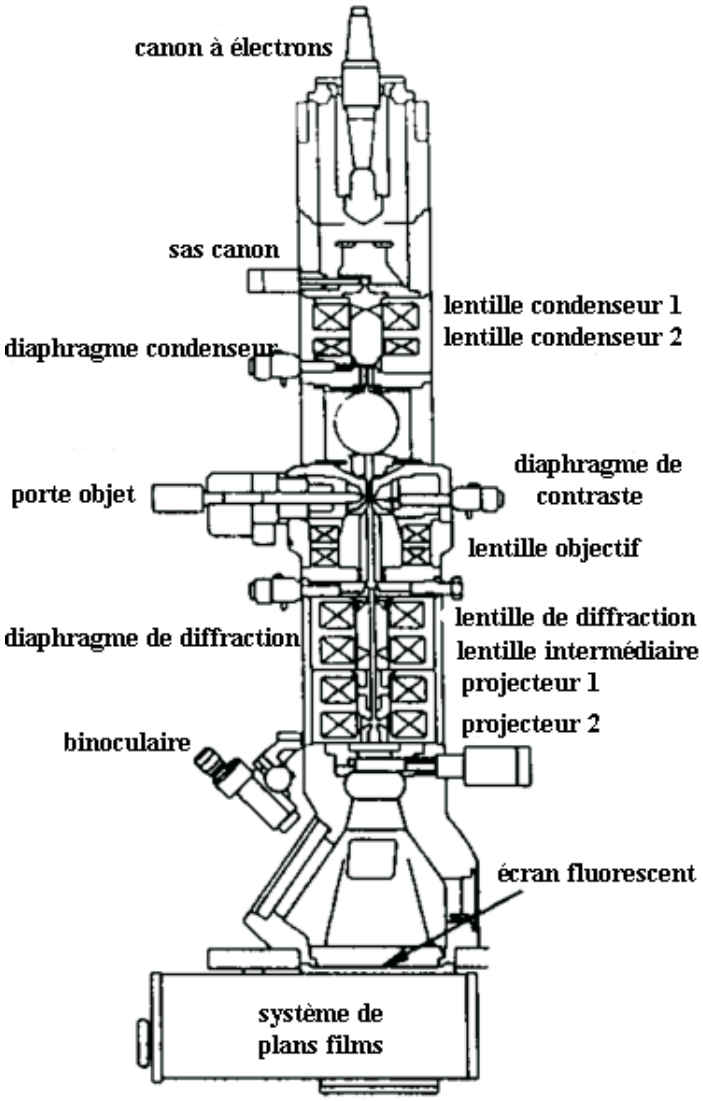


FIG. 2.3 – Schéma d'un microscope électronique en transmission

diffraction représente la coupe du réseau réciproque, lié au cristal, par le plan tangent à la sphère d'Ewald parallèle à l'écran fluorescent. La tache centrale en général la plus intense représente l'intersection entre le faisceau transmis et l'écran. Elle est choisie comme origine et toujours indexée par (000). Les autres taches présentes sur l'image de diffraction sont à l'intersection des faisceaux diffractés et de l'écran.

Le TEM dont dispose le Laboratoire de Cristallographie est un Philips CM 300 dont la résolution est de 1.8 Å.

2.2 Diffraction de Rayons X (DRX)

L'étude des propriétés structurales des matériaux élaborés, que ce soit sous forme de couches minces ou de nanofils requiert nécessairement l'emploi de la technique de diffraction de rayons X. Pour cela nous avons utilisé une configuration $\theta/2\theta$ pour l'analyse des dépôts en couches minces et pour la caractérisation des nanofils.

Dans cette configuration, l'angle d'incidence parcourt un intervalle d' angle θ, tandis que le détecteur parcourt 2θ. Les diffractomètres utilisés possèdent soit une anti-cathode en cobalt avec une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ de 1.78026 Å, soit une anti-cathode en cuivre avec une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ de 1.541 Å. La résolution de l'appareil est de 0.01 °.

2.3 Caractérisations Magnétiques : VSM, SQUID

Deux types de magnétomètre ont été utilisés durant ce travail : un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et un magnétomètre à SQUID. Le principe de ces deux magnétomètres repose sur la variation de flux magnétique engendrée par le déplacement de l'échantillon et générée dans un bobinage. Les techniques de détection des tensions ou des courants induits sont toutefois différentes et conduisent à des caractéristiques de sensibilité très différentes. Le VSM permet d'effectuer des mesures rapides pendant le balayage continu du champ magnétique appliqué alors que le magnétomètre à SQUID réalise des mesures (point par point) de moments magnétiques beaucoup plus faibles avec une grande précision, mais au détriment de la rapidité des mesures.

2.3.1 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Le principe de la mesure au VSM (figure 2.4) consiste à détecter la variation d'induction magnétique produite par le mouvement oscillant de l'échantillon à travers les bobines de mesure. Plus précisément, on fait vibrer dans la direction du champ magnétique appliqué (axe z) à une fréquence f l'échantillon placé au centre du bobinage de mesures avec une amplitude maximale constante. La force électromotrice qui apparaît dans les bobines de détection est de la forme $e = e_0\ sin(2\pi ft)$. Elle est mesurée au moyen d'un amplifica-

teur à détection synchrone dont la référence est la fréquence de vibration de l'échantillon. e_0 est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon.

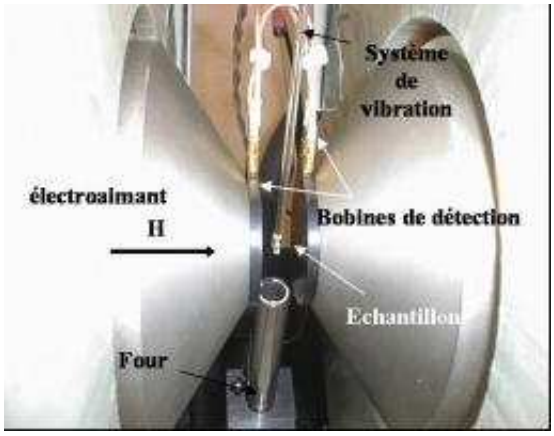


FIG. 2.4 – Magnétomètre à échantillon vibrant

La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est donnée par la relation :

$$e = -d\phi/dt = -\mu \frac{d(\frac{B}{I})}{dz} . \frac{dz}{dt} \tag{2.1}$$

Le rapport $\frac{B}{I}$ ne dépend que de la bobine de détection, qui produirait un champ magnétique B si elle était parcourue par un courant I.

Le magnétomètre VSM du laboratoire a une résolution de 5×10^{-9} Am^2 (5×10^{-6} uem) et permet d'effectuer des mesures à des températures entre 10 et 300 K dans des champs jusqu'à 8 Tesla.

2.3.2 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

Le SQUID est l'acronyme pour Superconducting QUantum Interference Device (Détecteur supraconducteur à interférence quantique). Ce dispositif consiste en un anneau supraconducteur (en nobium) interrompu par une ou deux zones normales de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Il permet la mesure du flux magnétique pénétrant dans l'anneau par son effet sur les interférences quantiques.

Cet anneau est un instrument très sensible pour la détection de très faibles changements de flux magnétiques. Il est possible de mesurer avec cet appareil des champs magnétiques d'une grandeur de 10^{-10} Oersted. Un SQUID D.C. possède 2 jonctions Josephson et un courant continu (dc) est appliqué. Par contre un SQUID RF est constitué d'un anneau avec une seule jonction Josephson reposant sur l'influence des fréquences radio sur le courant critique. Le SQUID D.C. est celui qui présente les meilleures performances [VanDuzer].

L'échantillon à mesurer est installé au bout d'une canne qui exécute un mouvement d'extraction le long de l'axe de 4 spires en série montées en opposition et bouclées sur une bobine. Les variations de flux dans la bobine sont proportionnelles à celles obtenues dans les 4 spires et donc à l'aimantation de l'échantillon. La bobine va ensuite induire à son tour une variation de flux dans l'anneau supraconducteur (SQUID). Cette variation est alors amplifiée et mesurée.

L'appareil dont dispose notre laboratoire est un appareil commercial de Quantum Design, modèle MPMS. La gamme de température accessible est de 2-400K avec un champ max de 5 Tesla. Deux têtes de mesures sont disponibles, une tête appelée dc et l'autre RSO (Reciprocating Sample Option). Cette dernière est la plus sensible pour les mesures d'échantillons en couches minces.

Chapitre 3

Elaboration électrochimique

Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique réalisée pour l'élaboration des alliages CoPt et FePt ainsi qu'à la technique de préparation des membranes d'alumine nanoporeuses à partir de l'aluminium anodisé.

Introduction

Nous donnons dans la première partie quelques définitions de termes couramment utilisés en électrochimie. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation et les dépôts électrochimiques sont présentés. Une seconde partie est consacrée à l'élaboration des membranes d'alumine obtenues par anodisation au laboratoire. En particulier, il est fait mention des modèles permettant d'expliquer comment se forment les pores lors de la croissance de la couche d'oxyde. Par la suite, l'approche expérimentale adoptée pour réaliser les dépôts de CoPt et FePt est abordée. Il sera notamment question des bains testés pendant ce travail. Cette étude a pour but de déterminer les potentiels auxquels sont réduites les espèces dans la solution.
La caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique a été couplée à des mesures gravimétriques par microbalance à quartz, pour chaque bain, afin de déterminer la gamme de potentiels où s'effectue le dépôt des alliages CoPt et FePt.

3.1 Définitions et principe

Nous abordons tout d'abord les notions d'électrodes, de tensions ou potentiels électrochimiques et les différents types d'électrodes. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces ainsi que les nanofils de CoPt et de FePt

3.1.1 Notion d'électrode et tension d'électrode

Un conducteur électrique est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Le conducteur est dit électronique lorsque les particules sont des électrons et ionique lorsqu'il s'agit d'ions. Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association des deux types de conducteurs précédents. Le système électrochimique simple est souvent formé d'un conducteur électronique (métal, semiconducteur), au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte (sels dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, sels fondus...). La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface électrochimique.

Tension absolue, tension relative d'une électrode

Lorsque une électrode métallique (m) est plongée dans une solution (s), il apparaît à l'interface une répartition de charge assimilable à un condensateur. Cette zone spatiale est appelée double couche électrochimique. Il existe donc, une différence de potentiel (ddp) interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux milieux (phases), appelée tension absolue de l'électrode :
$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$
En pratique, cette ddp n'est pas mesurable. On ne peut que la comparer à une autre tension absolue d'électrode qui est fixe et reproductible. Cette dernière est appelée 'électrode de référence' (cf. ci-dessous). La tension relative est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes, elle est donnée par l'équation :

$$\Delta\phi_{m1/m2} = \phi_{m1} - \phi_{m2} = (\phi_{m1} - \phi_s) - (\phi_{m2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m1/s} - \Delta\phi_{m2/s} \quad (3.1)$$

Cette tension relative est parfois appelée potentiel libre ou potentiel de circuit ouvert. C'est le potentiel pour lequel la valeur du courant traversant l'interface solide/liquide est nulle. Si on considère une surface métallique immergée dans une solution aqueuse contenant des ions métalliques M^{n+}, le potentiel d'équilibre d'un couple M^{n+}/M est le potentiel auquel se produit l'équilibre d'oxydo-réduction :

$$M^{n+} + ne^- \Leftrightarrow M$$

Il est alors possible d'établir une échelle des potentiels d'équilibre de plusieurs électrodes par rapport à la même référence. Dans le tableau suivant (tableau 3.1) sont résumés les potentiels d'équilibre standards de quelques électrodes par rapport à l'électrode normale à hydrogène (cf ci-dessous) dont le potentiel standard vaut zéro.

Définition du potentiel de Nernst

Les potentiels donnés dans le tableau 3.1 sont les potentiels d'équilibre dans les conditions standards, c'est-à-dire : 1 atm, 25° C, activité 1M/l. En réalité, dans les expériences électrochimiques, les conditions de travail sont différentes des conditions standards. On définit alors le potentiel de Nernst,

Couples rédox	Réactions	Potentiel standard (E_0/ENH)
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pt$	1.19
Pt^{4+}/Pt	$Pt^{4+} + 4e^- \Leftrightarrow Pt$	1.15
H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$	0
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Co$	-0.28
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$	-0.44

TAB. 3.1 – Valeurs des potentiels standards de quelques couples oxydo-réducteur

qui est le potentiel d'équilibre de l'électrode, relié au potentiel standard E_0 par l'équation suivante (équation de Nernst) :

$$E(M^{n+}/M) = E_0(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \tag{3.2}$$

$E_0(M^{n+}/M)$: le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple (M^{n+}/M)
R : la constante des gaz parfaits
T : la température (K).
F : le Faraday (F = 96500 Coulomb).
n : le nombre d'électrons échangés pour réduire l'oxydant.
$[M^{n+}]$: la concentration en ions M^{n+}.
$[M]$: Concentration en métal. Par convention $[M] = 1$.

Les différents types d'électrode

Pour réaliser les dépôts électrochimiques nous avons utilisé un dispositif à trois électrodes constitué d'une électrode de référence, d'une électrode de travail et d'une contre électrode.

L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode impolarisable et permet de mesurer les potentiels appliqués au substrat qui constitue l'électrode de travail. La référence des électrochimistes est l'électrode à hydrogène. Elle est réalisée en faisant barboter de l'hydrogène pur dans une solution d'ion H^+ au contact d'une lame de platine. L'électrode à hydrogène est dite normale et est notée (ENH), son potentiel a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Cependant, l'utilisation de l'ENH n'est pas pratique. Il est préférable, alors, d'utiliser des électrodes de référence

dites secondaires, de mise en oeuvre plus aisée par exemple l'électrode au calomel saturée (ECS) ou l'électrode au sulfate mercureux (ESS). La plus utilisée de ces références est l'électrode au calomel saturé. Elle est constituée par la chaîne $Hg/Hg_2Cl_2/KCl(solution)$, c'est-à-dire que l'électrode de mercure ($Hg+Hg_2Cl_2$) est plongée dans une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à hydrogène est égale à $0.245V/ENH$ à 25 °C. Dans notre étude, tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) et seules leurs valeurs seront mentionnées.

L'électrode de travail

C'est l'électrode dont la surface sert, dans notre cas, de site pour la réduction d'ions métalliques en solution. La nature de l'électrode de travail est choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation. Une électrode de travail est généralement constituée de métaux nobles tels que l'or, le platine, le cuivre, l'argent ou le carbone qui ont l'avantage de ne pas s'oxyder à l'air. Dans notre étude, pour les dépôts de couches minces de CoPt ou de FePt, nous avons utilisé un film mince d'$Ag/W/Si$ comme substrat. Pour les dépôts de nanofils, l'électrode de travail est constituée d'une couche mince d'Ag, déposée par pulvérisation cathodique sur l'une des faces des membranes d'alumine. L'électrode de travail de la microbalance à quartz est constituée d'une pastille de quartz, recouverte d'une fine couche d'or.

La Contre électrode

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine.

3.1.2 Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 3.1a. Il consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de référence (ER) au calomel saturé ECS, une contre électrode (CE) en platine et une électrode de travail (ET). Elles sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat PAR 271A de marque EGG par l'intermédiaire d'un électromètre. Le schéma électrique

du dispositif est représenté sur la figure 3.1b.

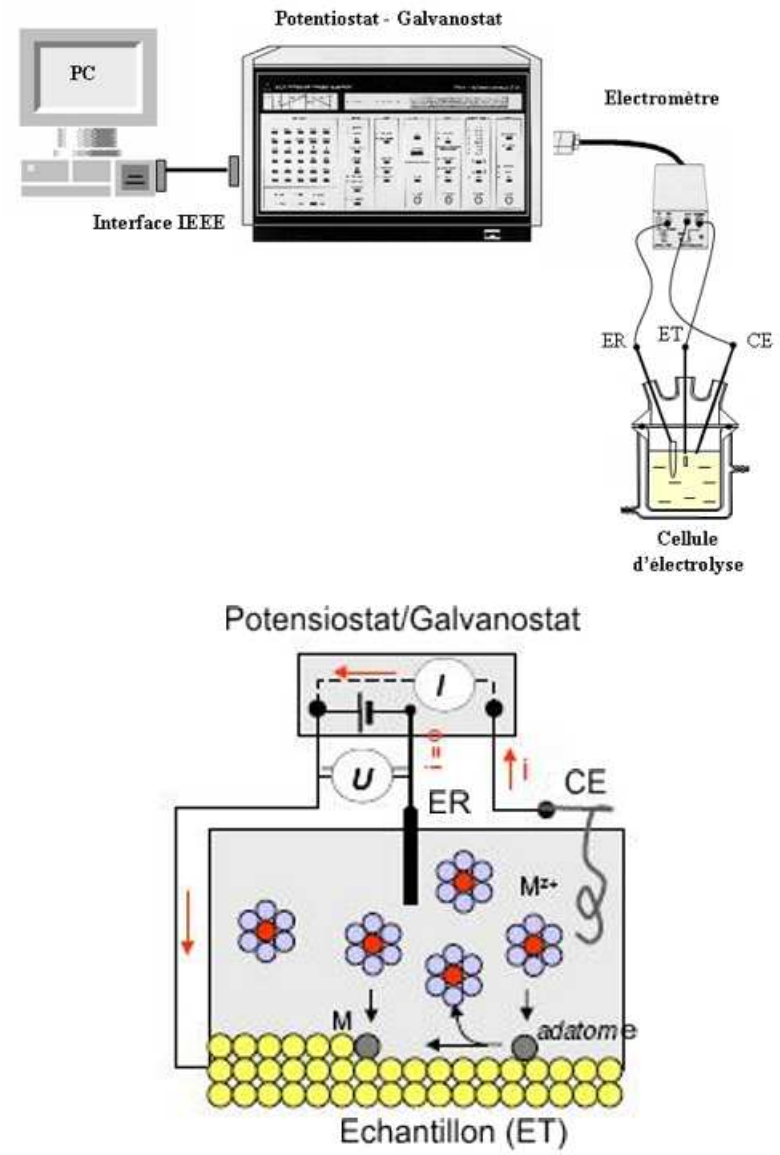


FIG. 3.1 – a) Dispositif expérimental, b) Schéma électrique de principe du dispositif utilisé pour les dépôts électrochimiques [Allongue2006]

La microbalance à Cristal de Quartz (MBCQ)

La microbalance à cristal de quartz (Fig. 3.2) fonctionne sur le principe de la piézo-électricité. La partie fonctionnelle d'une MBCQ est constituée d'un cristal de quartz connecté à un oscillateur. Le quartz est une forme cristalline de la silice (SiO_2), qui cristallise dans une structure hexagonale. La pastille utilisée est découpée dans un monocristal de quartz suivant un angle d'environ 35° par rapport à l'axe cristallographique **c**. Cette direction de coupe permet une vibration parallèle du quartz par rapport au plan du film.

FIG. 3.2 – Microbalance à quartz : le quartz dans son support, adapté pour l'utilisation en électrochimie, connecté à l'oscillateur.

Lorsque le quartz est soumis à une tension alternative, celle-ci crée un champ électrique sinusoïdal qui induit un mouvement de vibration dans la direction de cisaillement de la pastille. Le mouvement de vibration du cristal de quartz résulte de l'onde acoustique transverse qui se propage en aller-retour à travers l'épaisseur du cristal. La fréquence de vibration f_0 du mode fondamental est donnée par :

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2t_Q}$$

où : v_{tr} : vitesse transverse du son dans le cristal de quartz ($3.34 \times 10^4 m/s$)
t_Q : épaisseur du quartz (334 μm)
$f_0 = 5\ MHz$

Si on suppose que les propriétés (densité et vitesse de propagation du son) de la couche déposée sont identiques à celles du quartz, le changement

d'épaisseur de cette couche implique un changement de la fréquence de résonance donnée par l'équation de Sauerbrey [Sauerbrey1959] :

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2.\Delta m}{S\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \tag{3.3}$$

Δf : Variation de fréquence mesurée.
f_0 : Fréquence de résonance du quartz
Δm : Changement de masse déposée.
S : Surface active piézo-électrique.
ρ_Q : Densité du quartz.
μ_Q : Module de cisaillement de la pastille de quartz ($2.947 \times 10^{11} g.cm^{-1}.s^{-2}$)

3.2 Approche expérimentale

Dans cette partie nous décrivons la préparation des membranes d'alumine nanoporeuses ainsi que l'approche expérimentale suivie pour l'élaboration électrochimique des systèmes CoPt et FePt.

3.2.1 Le substrat : la membrane d'alumine

Formation des pores

L'aluminium est sujet au phénomène de corrosion par piqûres dans un milieu neutre ; en milieux acides ou basiques il subit un phénomène de corrosion généralisée. L'application d'un potentiel anodique à de l'aluminium immergé dans un milieu acide (pH < 6) ou alcalin (pH > 10), induit respectivement une croissance d'oxyde poreux ou d'oxyde possédant une structure fibreuse [Parkhutik1992].

En 1970, O'Sullivan et Wood [O'Sullivan1970] présentèrent un modèle pour décrire la croissance 'auto-organisée' de pores dans l'alumine. Ce modèle est basé sur la distribution du champ électrique dans la couche d'oxyde. Ils expliquèrent comment et pourquoi les pores se forment et pourquoi ils présentent une faible distribution de diamètres. Parkhutik [Parkhutik1992] montra de façon plus explicite la relation entre la géométrie des pores et le champ électrique dans la couche d'oxyde, en présentant un modèle théorique.

Par contre, Jessensky et al. ont montré que les modèles basés uniquement sur l'influence de la distribution du champ électrique sont incapables d'expliquer ce comportement. L'auto-organisation des pores en un réseau de symétrie hexagonale peut être expliquée par le développement de contraintes mécaniques et de forces répulsives autour des pores [Jessensky1998].

O'Sullivan expliqua que la croissance des pores, perpendiculairement à la surface, résulte d'un équilibre entre la dissolution de l'oxyde à l'interface alumine/solution et de la croissance de l'oxyde à l'interface aluminium/alumine [O'Sullivan1970, Parkhutik1992].
Sur la figure 3.3, on schématise l'échange d'ions durant l'anodisation. Ce modèle montre que la formation de l'oxyde est due à la migration des ions contenant l'oxygène (O^{2-}, OH^{-}) à partir de l'électrolyte jusqu'au fond des pores, à travers la couche d'oxyde. Par contre, les ions Al^{3+}, traversent simultanément cette couche en sens inverse et sont libérés dans l'électrolyte à l'interface oxyde/électrolyte [Siejka1977].

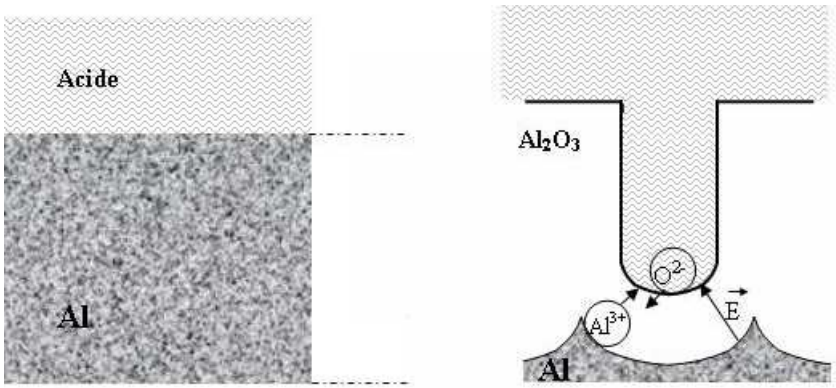


FIG. 3.3 – Formation des pores durant l'anodisation, d'après [Jessensky1998]

Le fait que les ions Al^{3+} sont cédés à l'électrolyte, explique la formation de l'oxyde poreux. Cependant, ces ions Al^{3+}, qui enrichissent l'interface alumine/électrolyte, contribuent à la formation de la couche elle même [Shimizu1992]. La densité volumique des atomes d'aluminium dans l'alumine est deux fois plus faible que leur densité dans l'aluminium métallique. Les contraintes mécaniques associées à l'expansion de volume qui se produit durant la formation de l'oxyde à l'interface oxyde/aluminium sont à l'origine des forces entre pores voisins. La nature attractive ou répulsive de ces forces

dépend de la tension d'anodisation [Jessensky1998]. Du fait que l'oxydation prend place simultanément au fond de chaque pore, la couche d'alumine ne peut que croître verticalement en consommant le substrat d'Al. La dissolution de l'oxyde se faisant au même rythme que sa croissance au niveau du fond de chaque pore, il en résulte une formation de cellules (parois, pores) verticales.

La figure 3.4 schématise de façon plus générale les étapes de la croissance de l'oxyde poreux. Durant les premiers stades de l'application de la tension anodique, une couche appelée 'couche barrière' se forme (étape a). De petites variations de topographie de cette couche induisent des inhomogénéités dans le champ électrique appliqué (cf. flèches) (étape b). Ceci entraîne localement une augmentation de la vitesse de dissolution de l'oxyde. La profondeur des pores augmente alors que la dissolution de l'alumine séparant deux pores ralentit (étape c). Au cours de l'anodisation, les pores s'approfondissent de manière continue (étape d).

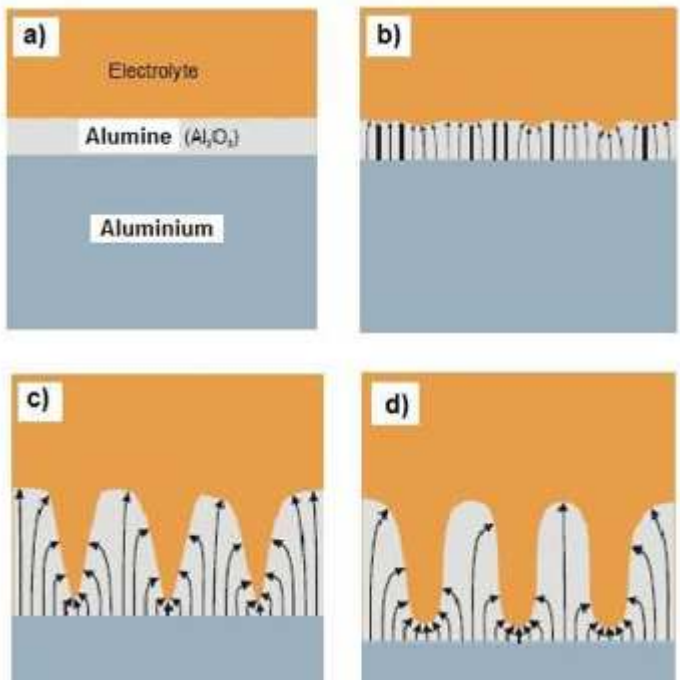


FIG. 3.4 – Les différentes étapes de formation des pores [JPK2003]

Les bains d'anodisation

L'obtention de membranes d'alumine nanoporeuses par anodisation de

l'aluminium est surtout possible dans les électrolytes acides contenant des anions bivalents ou trivalents (exemples : $H_2C_2O_4$, H_2SO_4, H_3PO_4) [O'Sullivan1970].

Il se trouve que les anions divalents ou trivalents sont plus fortement absorbés que les anions monovalents par la surface d'alumine chargée positivement. L'adsorption est encore plus forte sous l'influence du champ électrique. Il est généralement observé que les anions de ces acides sont incorporés dans l'alumine formée [O'Sullivan1970].

Tensions d'anodisation et taille des pores

Masuda fut le premier à trouver les conditions d'anodisation spécifiques à une configuration de pores avec un arrangement ordonné grâce à une technique de double anodisation [Masuda1995]. En effet, l'élaboration d'alumine ayant un réseau de pores très ordonné (Figure 3.5) n'est possible que dans une gamme de tensions spécifique pour chaque acide utilisé [Masuda1997b]. De plus, une configuration d'arrangement hexagonal des cellules, contribue à une distribution de taille des pores très faible, les pores ont une section circulaire (voir fig. 3.6). Par contre, il est possible d'avoir des réseaux de pores désordonnés dans une large gamme de paramètres d'élaboration.
Dans le cas de l'anodisation dans une solution d'acide oxalique, l'arrangement le plus ordonné des pores est obtenu pour une tension de 40 V. Les cellules obtenues dans ces conditions ont des diamètres de 100 nm. A des potentiels d'anodisation plus faibles ou plus élevés, l'auto-organisation n'est pas observée [Masuda1995]. Par la suite, d'autres groupes ont confirmé les valeurs des tensions d'anodisation conduisant à des réseaux de pores ordonnés, dans l'acide sulfurique, oxalique et phosphorique [Shingubara1997, Jessensky1998, Zhang1998]. Shingubara et al. [Shingubara2004] ont utilisé un mélange (1 :1 en volume) d'acide oxalique et d'acide sulfurique permettant d'obtenir des réseaux de pores dont le diamètre et la porosité sont intermédiaires entre ceux obtenus dans les acides pris séparément.

Masuda fut aussi le premier à montrer qu'il est possible d'avoir un arrangement ordonné de cellules avec une taille de pores dépassant les 100 nm [Masuda1998] en utilisant l'acide phosphorique. En effet, il obtint des pores de taille de 150 nm (taille des cellules de 500 nm) en appliquant une tension de 195 V. Des anodisations réalisées à 150 et 180 V donnent des réseaux de pores ayant un faible degré d'ordre.

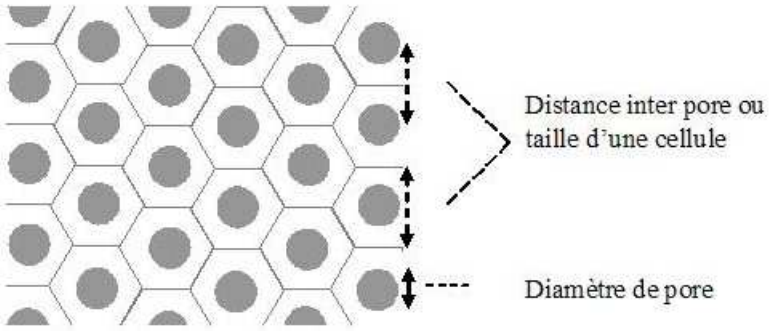


FIG. 3.5 – Dessin schématisant l'auto-organisation des pores dans l'alumine

Le groupe de Masuda a également été le premier à introduire la technique de nano-indentation pour fabriquer des membranes d'alumine nanoporeuse. Cette technique consiste à créer un réseau de défauts à la surface de l'aluminium à l'aide d'un tampon possédant un réseau de protubérances. Les zones indentées à la surface de l'aluminium vont servir de site de nucléation aux pores lors de l'anodisation. Le tampon est généralement fabriqué par lithographie électronique. La technique de nano-indentation a l'avantage de permettre l'obtention des membranes qui sont monodomaines sur des surfaces de taille millimétrique, tout en s'affranchissant d'une double anodisation. Le pas des réseaux qu'il est possible d'obtenir est contrôlé par le pas du réseau sur le tampon lui-même. Cependant, pour une anodisation dans l'acide oxalique, et pour des pas très différents de 100 nm, il n'est pas possible d'obtenir de membranes épaisses. En effet, 100 nm est la distance inter-pores obtenue à 40 V, tension qui permet la meilleure auto-organisation. Pour des tensions différentes de 40 V, l'ordre initial imposé par le tampon est progressivement perdu. Notons qu'il est également possible avec cette technique, d'obtenir des réseaux de symétrie carrée [Mikulskas2001, Masuda2001, Asoh2001].

Très récemment, LEE et al. [Lee2006] rapportèrent qu'il est possible d'avoir des réseaux de pores très ordonnés dans l'acide oxalique en appliquant des tensions entre 110 et 150 V. Ils appellent ce procédé 'anodisation à haut champ' (high-field anodization). Il faut noter qu'avant d'appliquer ces tensions, une couche d'oxyde est obtenue au préalable sous une tension de 40 V durant 5 à 10 min dans cet acide. Cette couche joue le rôle de couche pro-

tectrice qui permet d'uniformiser le champ électrique élevé. Le diamètre des pores obtenus avec cette méthode est proche de celui obtenu dans le même acide à 40 V mais la taille des cellules (D_p) atteint 300 nm, ce qui permet de réduire la porosité d'un tiers par rapport aux membranes obtenues à 40 V.

L'élaboration des membranes d'alumine

La préparation des membranes d'alumine passe par plusieurs étapes. L'utilisation de substrats d'aluminium de très haute pureté (99.999%) ainsi que leur état de surface sont des conditions essentielles pour l'obtention de membranes d'alumine de bonne qualité. La préparation des surfaces se déroule alors en plusieurs étapes. Tout d'abord et afin d'enlever les impuretés superficielles provenant de la découpe des substrats par électro-érosion, l'aluminium est nettoyé chimiquement dans un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.
L'étape suivante consiste en un polissage mécanique des substrats. Il s'effectue avec des papiers de verre de granulométrie décroissante pour finir avec une pâte diamantée de 1 μm.

Nous arrivons ensuite au montage des substrats qui va permettre de leur faire subir un électropolissage et l'anodisation. Les substrats sont tout d'abord collés sur des lames de cuivre avec de la laque d'argent afin d'établir un contact électrique. Enfin, la surface à anodiser est délimitée à l'aide d'une résine inerte chimiquement qui assure également l'isolation du contact électrique vis-à-vis des électrolytes.
Avant leur anodisation, les substrats subissent un électropolissage qui permet d'éliminer les aspérités des surfaces. Cette étape va permettre une auto-organisation des pores plus rapide lors de l'anodisation. L'électropolissage s'effectue dans un mélange éthanol-acide perchlorique (4 : 1 en volume). Ce mélange pouvant être explosif, la solution est maintenue à une température de 0 °C grâce à de la glace. L'électropolissage étant assez empirique, nous avons constaté qu'appliquer une densité de courant anodique de (400 mA/cm^2) pendant une à deux minutes permettait d'obtenir des surfaces très brillantes et d'aspect miroir, signe d'une très faible rugosité.

A ce stade, les substrats sont prêts pour être anodisés dans une solution d'acide oxalique à 0.5 M.

La figure 3.6 présente les différentes étapes à franchir pour obtenir une membrane exploitable. Une première longue anodisation est effectuée. Les

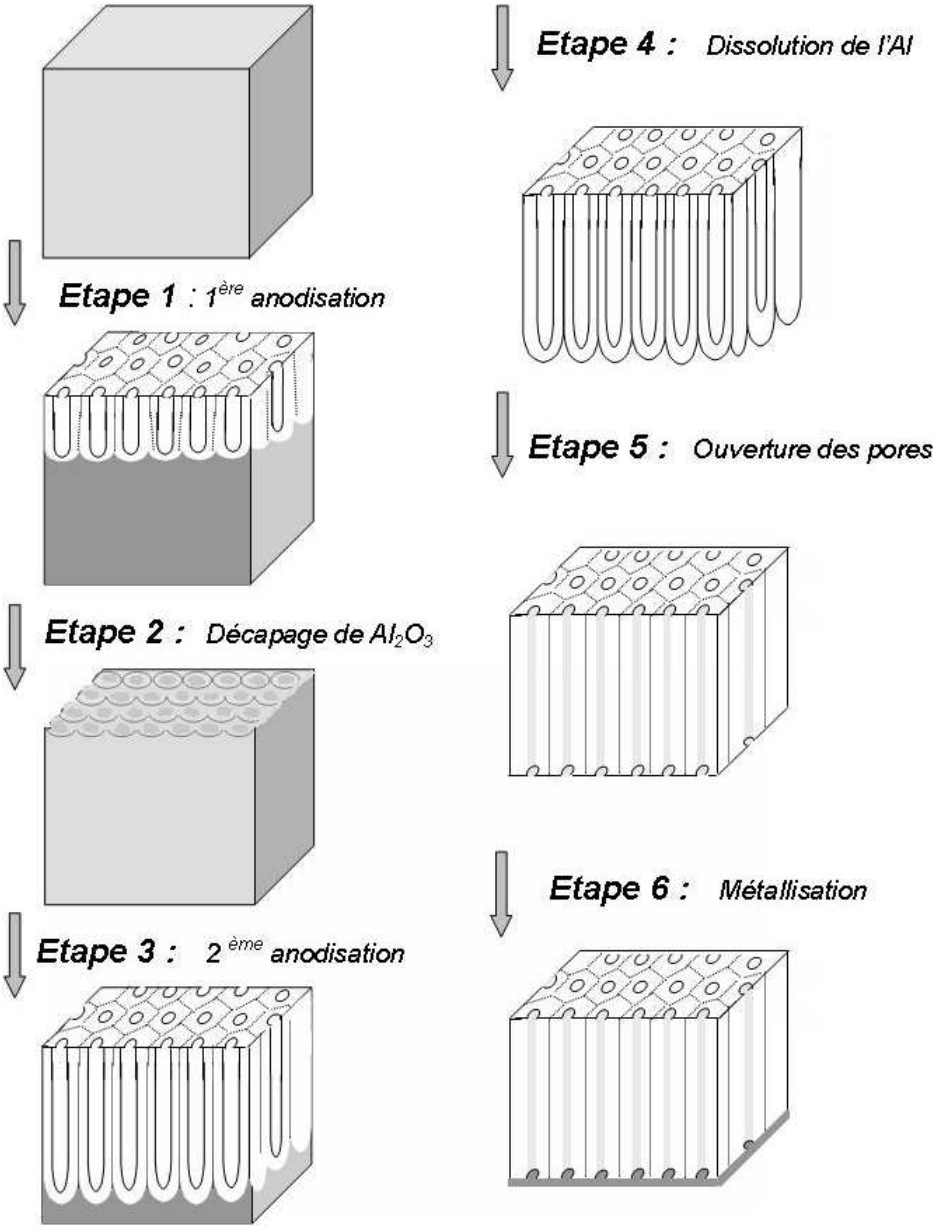


FIG. 3.6 – Les différentes étapes de l'élaboration des membranes d'alumine

pores nucléent de manière aléatoire sur la surface et s'auto-organisent au cours de l'anodisation. Plus cette première anodisation est longue, et plus les domaines présentant les réseaux ordonnés de pores sont étendus (étape 1). La durée de la première anodisation varie généralement de 15 à 17 heures. Dans la seconde étape, la couche d'alumine obtenue à l'étape 1 est dissoute dans un mélange acide phosphorique - acide chromique (0.2 M, 0.6 M respectivement), à 60 °C. Les empreintes laissées par la couche barrière servent de sites de

nucléation aux pores lors de la seconde anodisation (étape 3). La durée de cette seconde anodisation est plus courte que la première et permet de jouer sur l'épaisseur de la membrane finale. Dans l'acide oxalique à 0.5 M, à 15 °C, la vitesse de croissance de l'oxyde est d'environ 8 $\mu m/h$. Ainsi, une seconde anodisation de 5 à 6 heures permet d'obtenir des membranes de $40 - 50$ μm d'épaisseur, qui sont tout à fait manipulables. Une fois la seconde anodisation terminée, l'étape 4 consiste à décoller la membrane d'alumine de son substrat d'aluminium. Pour cela nous utilisons une solution saturée de ($HgCl_2$) dans laquelle l'aluminium métallique est dissout. A l'étape suivante (étape 5), un traitement chimique dans une solution d'acide phosphorique 0.2 M à 35 °C permet d'ouvrir les pores et de les élargir. Enfin, dans la dernière étape (étape 6), une couche métallique est déposée par voie physique sur la face dont les pores ont été ouverts. Cette couche va servir de cathode et permettre la croissance des nanofils au fond de chaque pore. Dans ce travail, une couche d'argent, d'épaisseur suffisante pour fermer complètement les pores, a été déposée par pulvérisation cathodique.

Afin d'illustrer l'influence de la tension d'anodisation sur les caractéristiques géométriques des membranes d'alumine nanoporeuses, des substrats d'aluminium ont été anodisés à différentes tensions. La figure 3.7 rassemble des images MEB de ces membranes, obtenues aux tensions d'anodisation de 20, 40, 60 et 80 V dans l'acide oxalique à 0.5 M.

On note tout d'abord que les diamètres obtenus augmentent avec la tension d'anodisation et que le degré d'organisation varie, ainsi que la taille des domaines où les pores sont ordonnés. Pour une tension de 20 V (image a, x50000), le diamètre des pores obtenus et la distance inter-pores sont respectivement de 25 et 60 nm. Les domaines comprennent seulement quelques cellules, ce qui donne des réseaux assez peu ordonnés. De plus, on observe des pores dont l'ouverture n'est pas circulaire.
Pour une tension de 40 V (image b, x50000), on observe au contraire des réseaux de pores très ordonnés au sein de domaines faisant plusieurs μm^2 (image b, x25000) et la transformée de Fourier de cette image montre un ordre de symétrie hexagonale. Quasiment tous les pores possèdent des ouvertures circulaires et les diamètres sont faiblement distribués en taille. Dans ce cas, le diamètre et la distance inter-pores valent respectivement 60 et 100 nm. Les caractéristiques des membranes obtenues dans ces conditions sont équivalentes à ce qui est rapporté dans la littérature [Masuda1995].

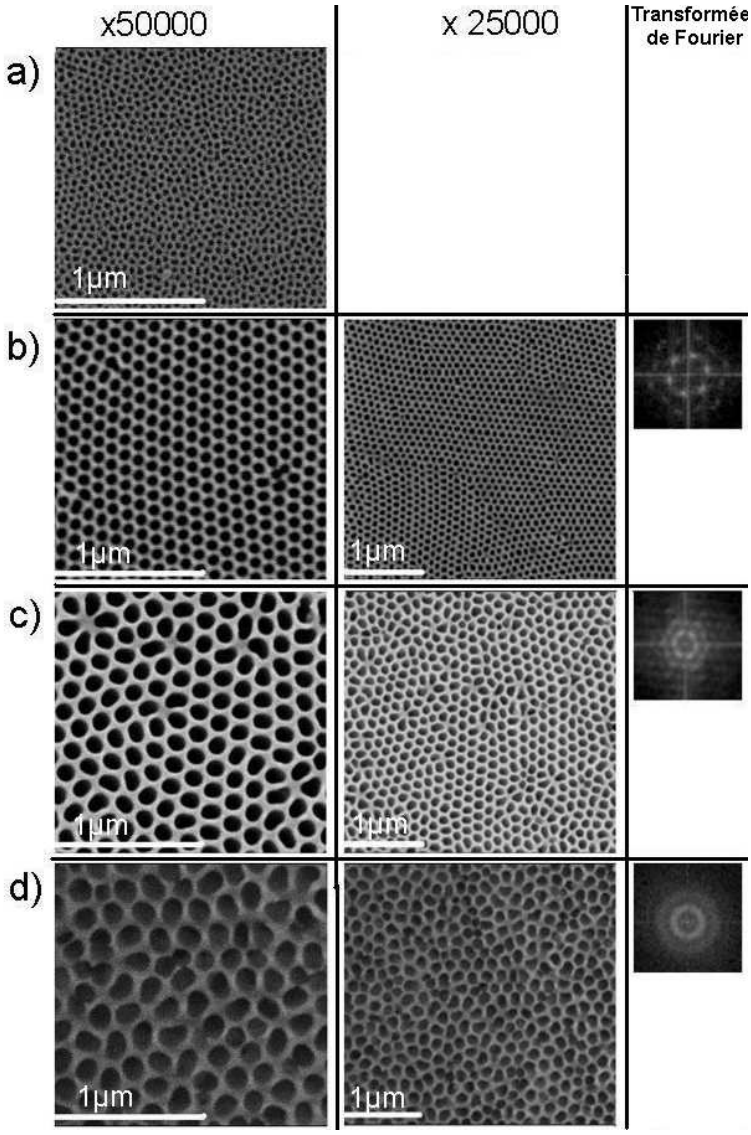


FIG. 3.7 – Images MEB de membranes élaborés à différentes tensions dans l'acide oxalique a) 20V, b) 40V, c) 60V et d) 80V et leur transformée de Fourier.

Pour la tension de 60 V (images c), l'ordre des réseaux est encore observé mais la taille des domaines décroît comme on le voit sur l'image de la transformée de Fourier. De plus on note que la section des pores n'est plus circulaire pour la majorité d'entre eux. Ces derniers sont essentiellement situés au niveau des parois de domaines et traduisent l'inhomogénéité dans la répartition et l'intensité des contraintes présentes dans la couche lors de la croissance. Le diamètre moyen des pores est d'environ 100 nm, et la distance moyenne entre pores est d'environ 150 nm.

A 80 V (images d), la taille des domaines présentant un réseau de pores ordonné, comprend à nouveau seulement quelques cellules, conduisant à un degré d'ordre peu élevé comme nous pouvons le voir sur l'image de sa transformée de Fourier. Pratiquement aucun pore n'a de section circulaire. Dans ce cas, le diamètre moyen et la distance moyenne entre pores valent respectivement 150 et 160 nm.

On voit donc que le diamètre des pores ainsi que la distance entre eux, augmentent quand la tension augmente. Ebihara donne la relation entre la tension appliquée et la taille des cellules (distance inter-pores) [Ebihara1983, Joannopoulos1995]. Il montra que la taille des cellules évolue linéairement avec la tension appliquée, avec un facteur constant égal à 2.5 nm/V [Masuda1998]. Ce facteur est en accord avec les résultats de notre étude. Le tableau suivant résume les caractéristiques géométriques des membranes obtenues aux différentes tensions présentées sur la figure 3. 7.

Tension d'anodisation	ϕ (nm)	D_p (nm)	$V_{croissance}(\mu m/h)$	ρ (porosité %)
$20V$	25	60	1.6	15
$40V$	70	100	8	35
$60V$	100	150	15	38
$80V$	150	160	50	55

Tab. 3.2 – Récapitulatif des caractéristiques observées sur les membranes élaborées au laboratoire

Dans cette étude, nous avons également utilisé des membranes commerciales [Synkera]. La figure 3.8 compare des images MEB, obtenues au même grandissement de 50000, d'une membrane élaborée au laboratoire (image a) avec une membrane commerciale (image b). Les deux types de membrane ont des diamètres très proches (70 nm et 80 nm). Cependant ces membranes possèdent des porosités différentes. La porosité est de 15 % pour la membrane commerciale et de 35 % pour celle obtenue au laboratoire. Cet écart est lié à la différence dans les distances inter-pores (taille des cellules). On constate également que les pores observés sur la membrane commerciale ont des ouvertures qui ne sont pas circulaires. De plus, les deux faces (Fig. 3.8 b1, b2) de cette dernière ne sont pas équivalentes contrairement aux membranes faites au laboratoire.

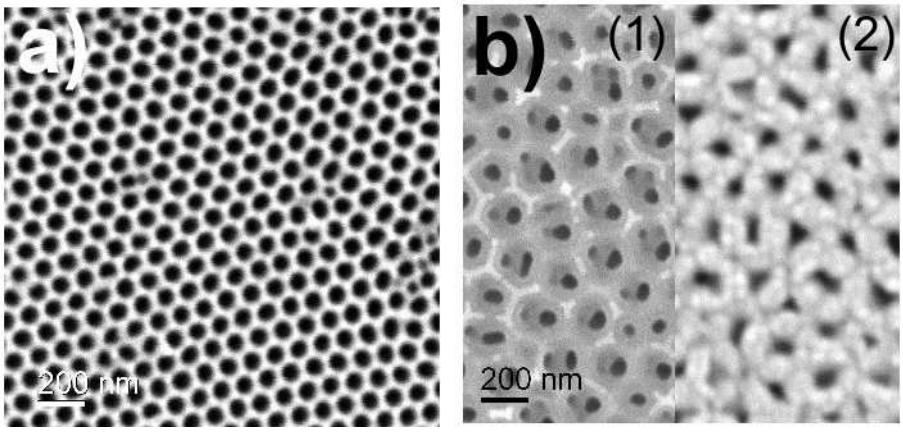


FIG. 3.8 – a) Image MEB de membrane d'alumine élaborée au laboratoire à 40 V dans l'acide oxalique 0.5 M, b) Images MEB des deux faces d'une membrane commerciale (Synkera).

3.2.2 Méthodes d'analyse et bains électrochimiques

La voltamétrie

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension ou voltamétrie est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique dans lequel l'électrode de travail est soumise à une variation linaire de potentiel en fonction du temps. Cette technique consiste alors à enregistrer la réponse en courant de l'électrode et permet d'identifier les processus se déroulant à l'interface solide/liquide. La tension E(t), appliquée à l'électrode de travail s'écrit : $E(t) = E_i \pm v_b t$

où E_i est la valeur initiale de tension d'électrode et v_b la vitesse de balayage. L'intérêt de la voltampérométrie réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui se produit à la surface. La réponse en courant caractérise quant à elle la cinétique de la réaction électrochimique.

Dans le cas de la voltamétrie cyclique, le potentiel appliqué part d'une valeur initiale E_i et varie jusqu'à une borne E1, repart vers une borne E2 avant de revenir à E_i. E1 et E2 sont appelées bornes (cathodique ou anodique) du cycle. La valeur de E_i est souvent prise égale au potentiel libre de l'électrode, encore appelé potentiel de circuit ouvert. C'est le potentiel pour

lequel aucun courant ne traverse l'électrode. Lorsqu'un courant négatif est enregistré, par convention, on parle de courant cathodique. Par contre, si un courant positif apparaît, on parle alors de courant anodique.

La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie

La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie sont deux méthodes qui consistent, respectivement, à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail et à suivre l'évolution de la tension quand on impose un courant à cette électrode. Ces deux modes sont appelés respectivement potentiostatique et galvanostatique.
Dans cette étude, nous avons travaillé en mode potentiostatique afin de bien contrôler la composition des alliages par le potentiel appliqué au substrat. En effet, le mode galvanostatique présente des inconvénients, notamment dus aux perturbations liées à la variation de charge de la double couche.

La mise au point des bains utilisés pour chaque système

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle important dans l'élaboration électrochimique de métaux ou d'alliages métalliques. Pour obtenir la composition équiatomique des alliages CoPt et FePt, il nous a fallu déterminer les concentrations en sels de platine, de cobalt et de fer pour les solutions électrochimiques. Les bains que nous avons utilisés se caractérisent par la seule présence des sels des métaux à déposer. Le platine étant plus noble que le cobalt et le fer, son potentiel d'équilibre est plus positif que celui du cobalt et du fer. Il est donc introduit en plus faible quantité pour éviter un dépôt très riche en platine. Dans le cas du système CoPt, trois bains ayant différents rapports de concentrations entre ions cobalt et platine, ont été testés. Par souci de clarté et dans l'ordre chronologique, nous notons bain I le bain où le rapport $[Co^{2+}]/[Pt^{4+}]$ est de 10, bain II celui dont le rapport est de 250 et bain III celui dont le rapport est de 100. Les dépôts obtenus dans le bain I étaient très riches en platine quel que soit le potentiel de dépôt appliqué. Le second bain testé (bain II) n'a pas permis le contrôle de la composition avec le potentiel appliqué, et les dépôts étaient très riches en cobalt. Le troisième bain (bain III) a, par contre, permis d'obtenir des dépôts de composition chimique variable en fonction du potentiel appliqué. Le pH dans ce bain est de 5. C'est ce dernier bain que nous avons retenu pour la synthèse de l'alliage.

Au regard des résultats obtenus pour l'alliage CoPt, le bain ayant un rapport 100 entre les concentrations d'ions fer et de platine a été utilisé pour le dépôt de l'alliage FePt. Le pH de cette solution est de 3. Les concentrations utilisées pour ces bains sont résumées dans les tableaux (tableau 3.3) et (tableau 3.4).

Bains	I	II	III
$[Co^{2+}]/[Pt^{4+}]$	10	250	100
K_2PtCl_6 (M)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
$CoCl_2, 6H_2O$ (M)	10^{-2}	2.510^{-1}	10^{-1}

TAB. 3.3 – Les bains utilisés pour le système CoPt

$[Fe^{2+}]/[Pt^{4+}]$	100
K_2PtCl_6 (M)	10^{-3}
$FeCl_2 anhydre$ (M)	10^{-1}

TAB. 3.4 – Le bain utilisé pour le système FePt

Les espèces électroactives dans nos solutions sont le Co^{2+}, le Fe^{2+} et le $PtCl_6^{2-}$. Les réactions électrochimiques correspondant au dépôt de chaque métal sont :

- Le cobalt se dépose à partir de la réaction :

$$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$$

- Le fer se dépose suivant la réaction :

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$$

- Le platine est électrodéposé à partir du chlorocomplexe $PtCl_6^{2-}$ en deux étapes successives [Rhen2004, Chu2004]. Ces deux étapes sont :

$$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$$

$$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$$

– Et n'oublions pas la réaction parasite inévitable dans les solutions à pH acide et qui correspond à la réduction des protons H^+/H_2

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

Les potentiels d'équilibre des réactions

On peut calculer les potentiels d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction citées ci-dessus, en appliquant la loi de Nernst (Eq. 3.2) :

- Le Cobalt :

$$E_{(Co^{2+}/Co)} = E_{0(Co^{2+}/Co)} + 0.03log([Co^{2+}])$$

Avec $E_{0(Co^{2+}/Co)}$ = -0.28 V/ENH
Ainsi :
$E_{(Co^{2+}/Co)}$ = -0.31 V/ENH = -0.55 V/ECS.

- Le fer :

$$E_{(Fe^{2+}/Fe)} = E_{0(Fe^{2+}/Fe)} + 0.03log([Fe^{2+}])$$

$E_{(Fe^{2+}/Fe)}$ = -0.46 V/ENH = -0.7 V/ECS.

- Le platine :

$$E_{(PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-})} = E_{0(PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-})} + 0.03log(\frac{[PtCl_6^{2-}]}{[PtCl_4^{2-}]}) - 0.06.log[Cl^-]$$

$$E_{(PtCl_4^{2-}/Pt)} = E_{0(PtCl_4^{2-}/Pt)} + 0.03log([PtCl_4^{2-}]) - 0.12.log[Cl^-]$$

Avec : $E_{0(PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-})} = 0.73$ V/ENH et $E_{0(PtCl_4^{2-}/Pt)} = 0.76$ V/ENH

- Les protons :

$$E_{(H^+/H_2)} = -0.06.pH$$

Pour la solution cobalt-platine, la réduction des protons se produit à partir de -0.54 V/ECS et pour la solution fer-platine, cette réaction a lieu à partir de -0.42 V/ECS.

3.3 Caractérisation électrochimique

3.3.1 Le système CoPt

Dans le but de déterminer les potentiels auxquels démarre le dépôt de chaque métal, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique couplée à une micro-balance à quartz.
La figure 3.9 présente un voltamogramme obtenu sur le film mince d'or du quartz de la microbalance, ainsi que la variation de fréquence de vibration associée (variation de masse), dans le bain III (pH=5).

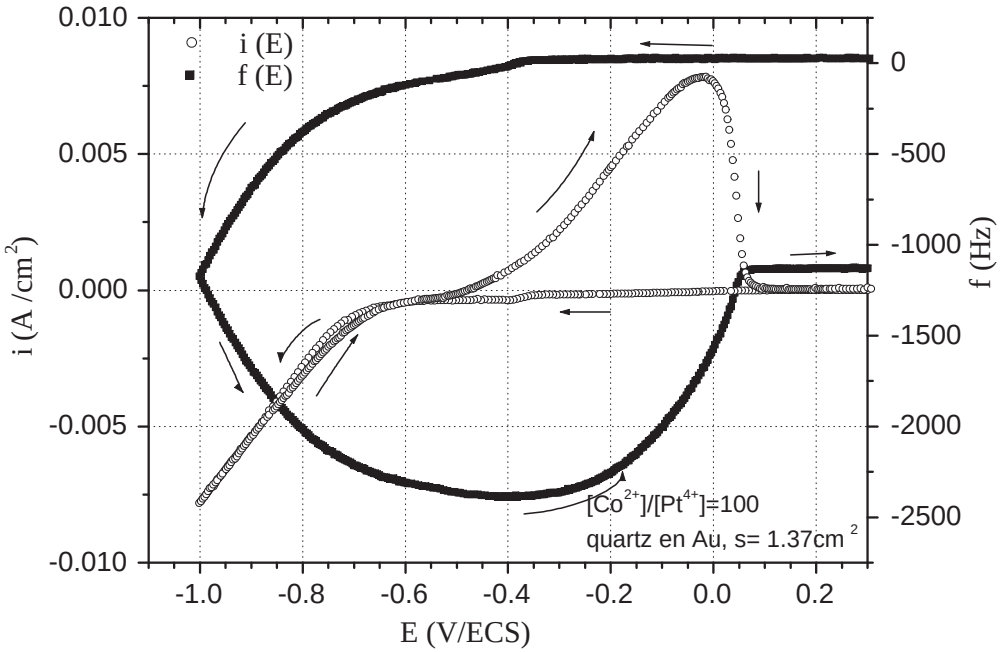


FIG. 3.9 – Voltamétrie cyclique couplée à la micro-gravimétrie obtenues dans le bain III de CoPt

En partant du potentiel de circuit ouvert de l'électrode et en balayant dans le sens des potentiels plus négatifs, aucune variation de fréquence de vibration du quartz n'est enregistrée avant le potentiel de -0.4 V. Au dessous de -0.4 V la fréquence enregistrée diminue avec une vitesse relativement faible : cette étape est associée au palier de courant de la courbe i(E) qui traduit la réduction du platine en régime limité par la diffusion. A partir de

-0.5 V, la pente de la courbe de fréquence change, ceci pourrait correspondre à un changement dans la nature du matériau déposé. Même si la réaction de décharge des protons commence à partir de -0.54 V, conformément aux prévisions thermodynamiques, celle-ci n'apparaît pas sur la courbe de fréquence. On peut donc considérer qu'à partir de ce potentiel débute le dépôt de l'alliage Co_xPt_{1-x}. A partir de -0.75 V, l'augmentation de la pente de la courbe en fréquence traduit une augmentation de la vitesse de dépôt. A ces potentiels le dépôt est très riche en cobalt (cf. paragraphe 4.1).

Lors du balayage retour, on enregistre à partir de -0.5 V une forte augmentation de courant qui devient positif. En parallèle, la variation en fréquence tend par contre à s'annuler. Cela traduit le fait que le platine se dépose à nouveau seul en même temps que commence la dissolution de l'alliage CoPt. Ce courant d'oxydation correspond probablement à une dissolution préférentielle du cobalt dont l'hydroxyde précipite à la surface du quartz ce qui expliquerait la faible évolution de la fréquence dans ce domaine de potentiel. Puis pour des tensions supérieures à -0.2 V, la fréquence augmente fortement, indiquant une dissolution, alors que le courant reste anodique. C'est-à-dire qu'à partir de ce potentiel, l'oxydation de l'alliage est la seule réaction qui a lieu. La courbe i (E) présente un pic d'oxydation et le courant enregistré retrouve sa valeur initiale à un potentiel de 50 mV. Sur la courbe en fréquence, la variation s'annule à peu près au même potentiel. Cependant, la valeur de la fréquence finale est très différente de sa valeur initiale, signe que la dissolution du dépôt est incomplète. Un dépôt est d'ailleurs visible à l'oeil nu sur la surface d'or du quartz. Ce dépôt non dissout est très riche en platine, du fait que le potentiel d'oxydation du Pt est plus élevé que celui de l'or qui constitue la surface du quartz.
Cette étude a permis de déterminer avec précision le potentiel à partir duquel commence le dépôt massique de l'alliage CoPt. Ce dernier s'effectue à des potentiels inférieurs à -0.5 V.

3.3.2 Le système FePt

De la même façon que pour le système CoPt, nous avons commencé par une caractérisation électrochimique du système FePt.
La figure 3.10 montre la réponse en courant i (E) et en fréquence f (E) du cristal de quartz de la microbalance. A partir du potentiel de circuit ouvert de 0.35 V, le potentiel appliqué est balayé vers les potentiels plus négatifs. De manière analogue à ce qui a été observé dans le cas du CoPt, un palier en courant est observé à partir de -0.4 V. En parallèle, la variation de fréquence est la même que pour l'étude précédente. Cela traduirait une même vitesse de dépôt du platine dans les deux solutions. A partir de -0.7 V, une augmentation du courant cathodique est observée. Cette augmentation est associée au début du dépôt du fer (voir valeur calculée plus haut). C'est donc à partir de -0.7 V que commence le dépôt de l'alliage Fe_xPt_{1-x}. A partir de -0.75 V le courant cathodique augmente fortement, de même que la variation de fréquence. Si on considère l'intervalle de potentiel de -0.7 à -1 V exploré et si on compare la pente de la courbe f(E) à celle observée sur la courbe de variation de fréquence enregistrée lors de l'étude du système CoPt, on constate que la variation de fréquence est plus élevée dans le cas du FePt. Les masses molaires du CoPt et du FePt étant très proches, on conclut (en utilisant l'équation de Sauerbrey) que la vitesse de dépôt de l'alliage Fe_xPt_{1-x} est beaucoup plus élevée que celle du dépôt du Co_xPt_{1-x}.

Lors du balayage retour et aux potentiels les plus négatifs, on enregistre le même courant qu'à l'aller ainsi que la même variation de fréquence. L'alliage se dépose à la même vitesse qu'à l'aller. Le courant change de signe au potentiel de -0.7 V, signe d'un début de dissolution du dépôt effectué à l'aller. On remarque que la variation de fréquence du quartz change également de signe à ce même potentiel. On s'attendait, comme dans le cas du système CoPt, à voir le platine se redéposer mais ceci n'est pas visible sur la courbe f(E). L'explication est que la vitesse de dissolution de l'alliage FePt est telle qu'elle masque la diminution de fréquence associée à un dépôt simultané de platine. Ensuite, deux vagues anodiques sont enregistrées. Elles sont associées à la dissolution de deux phases différentes. Une première phase très riche en fer, déposée aux potentiels les plus négatifs, et une seconde où fer et platine sont en proportion comparable. En parallèle, sur la courbe de variation de fréquence, on observe la même pente pour ces deux étapes. Néanmoins un

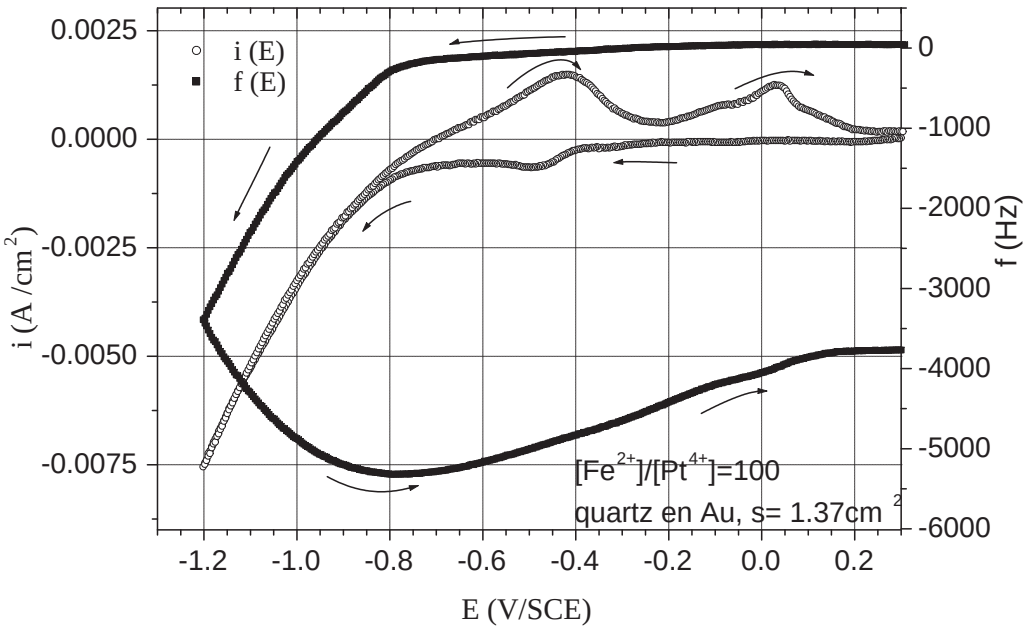


FIG. 3.10 – Voltamétrie cyclique couplée à la micro-gravimétrie du FePt

léger épaulement est visible. Cependant, aucune variation de fréquence n'est observée après 0.2V. Dès lors une réaction de dissolution est exclue.
A partir de cette étude on a donc pu définir que la gamme de potentiels correspondant au dépôt de l'alliage débutait à -0.7 V.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les membranes d'alumine obtenues au laboratoire par anodisation dans l'acide oxalique, ainsi que les membranes commerciales qui servent à la croissance des nanofils de CoPt et de FePt. Les membranes d'alumine élaborées à 40 V ont un degré d'arrangement des pores incomparablement meilleur que ce qui est proposé dans le commerce. La taille des cellules est reliée de façon linéaire à la tension d'anodisation. Nous avons utilisé des bains ne contenant que deux sels : un pour le cobalt (ou le fer) et un pour le platine. Le rapport de concentration des sels en solution permettant d'obtenir un dépôt équiatomique est de 100 entre les ions Co^{2+} (ou Fe^{2+}) et

Pt^{4+}.
Enfin, la caractérisation de chaque bain par voltamétrie cyclique couplée à la micro-balance à quartz, a permis de déterminer la plage de potentiels pour le dépôt des alliages CoPt et FePt. L'alliage CoPt se dépose à potentiels inférieurs à -0.5 V alors que l'alliage FePt commence à se déposer à des potentiels inférieurs à -0.7 V.

Chapitre 4

Les nanofils de CoPt

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des études effectuées sur les nanofils de CoPt. En préliminaire, nous avons été conduits à préparer des échantillons de CoPt en couches minces dans le but de définir le potentiel de dépôt permettant d'obtenir la composition équiatomique. En effet la préparation de couches et la détermination de leur composition est beaucoup plus simple à faire que sur les fils. La détermination de la composition des couches se fait au moyen du MEB alors que pour les fils elle s'effectue par micro-analyse au TEM. Les paramètres de dépôt fixés pour l'élaboration des films minces sont transposés alors au dépôt des nanofils. On présente ensuite les propriétés structurales et magnétiques des nanofils élaborés dans les deux types de membranes. Les propriétés magnétiques des fils avant et après recuit sont analysées. Paradoxalement, on obtient des propriétés magnétiques isotropes pour les fils recuits. Nous avons essayé d'induire une anisotropie en réalisant des recuits sous champ magnétique.

Introduction

Pour préparer les couches minces et les nanofils, nous avons utilisé le bain électrochimique ayant un rapport de concentration 100 entre les ions Co^{2+} et Pt^{4+}.

Les films minces de CoPt ont été déposés sur des substrats de Ag/W/Si. L'argent plutôt que le platine ou l'or, comme sous-couche, servant de cathode, a été utilisé pour faciliter l'analyse chimique au MEB des dépôts en film de CoPt.

4.1 Détermination du potentiel de dépôt

Un des problèmes majeurs rencontrés lors des dépôts d'alliages par voie électrochimique est de fixer le rapport de concentrations des deux sels en solution ainsi que le potentiel de dépôt permettant l'obtention de la stoechiométrie recherchée. Pour chacun des bains (cf. chapitre 3), nous avons procédé à des dépôts en couches minces à différents potentiels après avoir défini les valeurs du potentiel de dépôt au moyen d' analyses voltampérométrique et microgravimétrique. C'est le bain ayant un rapport de concentration de 100 entre ions de Co^{2+} et Pt^{4+} qui s'est révélé le mieux adapté.

La détermination au MEB, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS), de la composition chimique de chaque échantillon nécessite, pour être fiable, une calibration avec un échantillon témoin de composition connue. Pour cela nous avons préparé et utilisé un échantillon massif de CoPt de composition équiatomique.

Sur la figure 4.1 sont reportées les valeurs des compositions (en % atomique) en cobalt et en platine des alliages en fonction du potentiel appliqué pour le dépôt de chaque couche. La stoechiométrie 50-50 est obtenue pour un potentiel de -0.6 V. Dans une première étape, c'est ce potentiel que nous appliquerons pour le dépôt du CoPt en nanofils.

A partir des micro-analyses chimiques précédentes où plusieurs tensions d'accélération des électrons ont été utilisées (c.à d. plusieurs profondeurs de pénétration des électrons), et en connaissant les compositions chimiques des couches minces, on arrive à remonter aux épaisseurs individuelles des films d'alliages. La figure 4.2 présente les épaisseurs des couches de Co_xPt_{1-x} déposées durant 400 secondes en fonction du potentiel de dépôt. Au potentiel

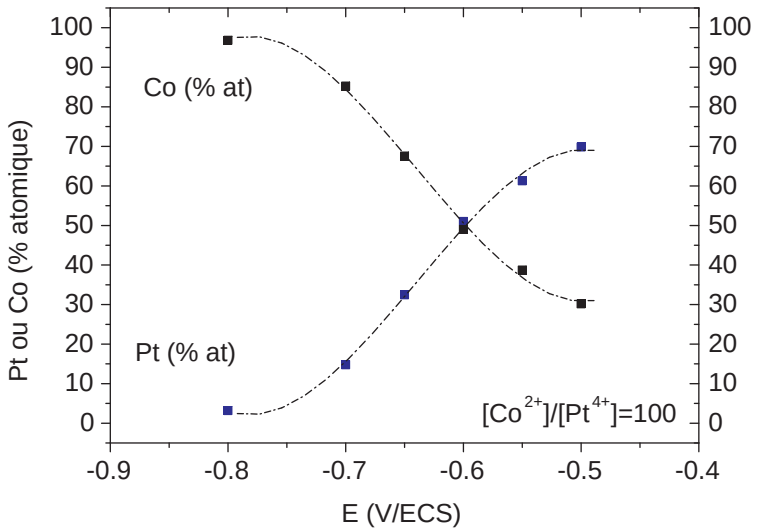


FIG. 4.1 – Composition chimique des alliages Co_xPt_{1-x} en fonction du potentiel appliqué

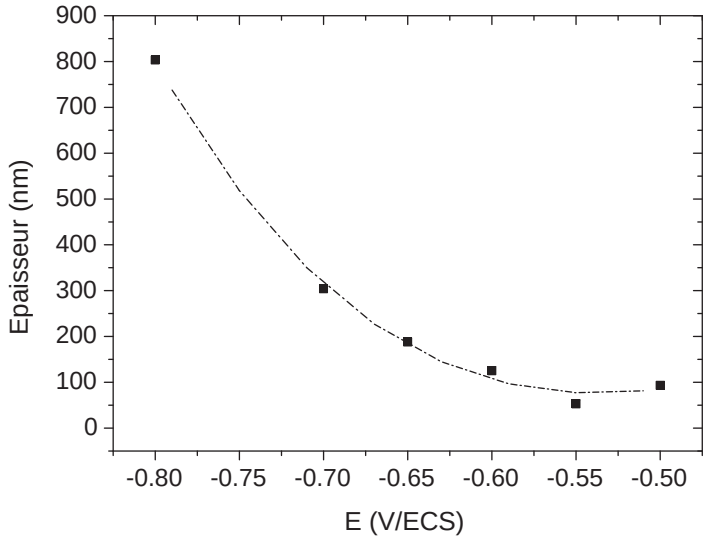


FIG. 4.2 – Epaisseur des couches minces Co_xPt_{1-x} en fonction du potentiel appliqué pour un temps de dépôt de 400 sec

de -0.6 V où la composition 50-50 est obtenue, l'épaisseur de la couche est d'environ 120 nm. Ce qui donne une vitesse de dépôt, pour un film mince, de 0.3 nm/s à ce potentiel.

4.2 Films minces de CoPt

4.2.1 Propriétés structurales

La figure 4.3 montre quatre spectres obtenus sur des couches minces déposées à différents potentiels autour du potentiel E=-0.6 V pour lequel la stoechiométrie 50-50 a été obtenue. L'indexation des pics à l'aide des fiches ASTM permet d'identifier les différentes raies observées.

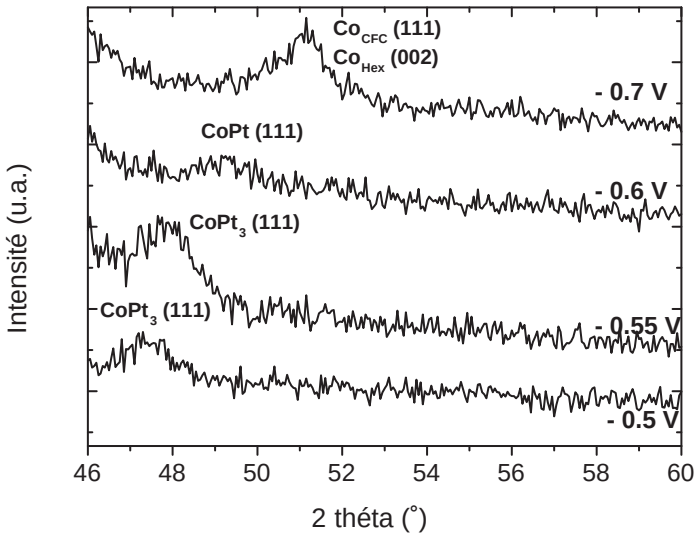


FIG. 4.3 – Spectres de diffraction de rayons X de couches minces de Co_xPt_{1-x} déposées à différents potentiels.

Pour l'alliage déposé au potentiel de -0.7 V, le pic observé correspond aux plans (111) du Co hexagonal. En effet, d'après les résultats de la microanalyse, à ce potentiel, l'alliage est très riche en Co. La composition de l'alliage à ce potentiel est de 90 % Co et 10 % Pt. Au potentiel de -0.6 V, le pic observé correspond aux plans (111) de la phase cfc du $Co_{50}Pt_{50}$, ce qui est en accord avec ce qui a été déterminé par l'analyse chimique précédente.

Pour l'échantillon déposé à -0.5 V, on enregistre un pic à un angle 2θ de 47.6° qui correspond aux plans (111) de la phase $CoPt_3$. Cela est cohérent avec les résultats de la micro-analyse, qui donnent pour ce potentiel des concentrations en % atomique de 30 % en Co et 70 % en Pt (Fig. 4.1). Enfin, pour le spectre de l'échantillon élaboré à -0.55 V, la raie observée peut être indexée comme la raie (111) du $CoPt_3$. Elle est légèrement décalée car la composition du film en Co est comprise entre 50 % et 30 % (Fig. 4.1).

La caractérisation structurale à l'aide des rayons X sur les couches déposées à différents potentiels est cohérent avec les résultats de l'analyse chimique.

4.2.2 Recuits pour l'obtention de la phase $L1_0$

La phase obtenue lors du dépôt par voie électrochimique est la phase cubique cfc. La phase $L1_0$, qui possède les propriétés de matériau magnétique dur, ne peut être obtenue qu'après recuit de la phase déposée.

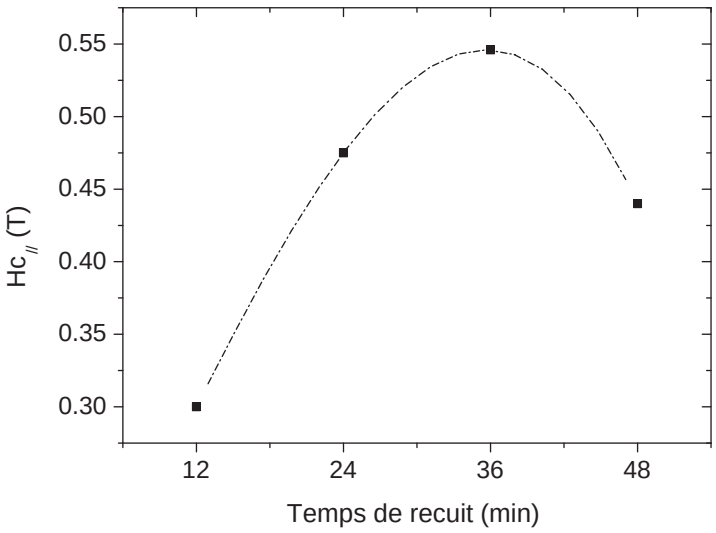


FIG. 4.4 – Evolution des valeurs de H_C de la couche mince de $Co_{50}Pt_{50}$ en fonction du temps de recuit à 600 °C

Nous avons procédé sur une série de couches de CoPt équiatomique à des recuits sous vide à différentes températures (500, 600 et 700 °C) pendant des

durées croissantes pour définir les paramètres optimaux du recuit. A titre d'exemple nous avons reporté sur la figure 4.4 la valeur du champ coercitif, mesuré à température ambiante, sur des couches recuites à 600 °C en fonction du temps de recuit. Le champ coercitif est maximum pour un temps de recuit d'environ 36 min. Au dela de ce temps, le champ coercitif décroît du fait d'un grossissement trop important des grains, comme cela a été beaucoup observé.

4.2.3 La taille des grains

Nous avons effectué des observations sur des couches minces de CoPt au moyen du microscope à force atomique (en mode contact) pour obtenir des informations sur la taille des grains avant et après recuit.

Nous présentons les résultats des observations effectuées sur des couches minces de composition équiatomique. La figure 4.5 montre deux séries d'images à différents grandissements prises sur une couche mince de $Co_{50}Pt_{50}$ à l'état déposé (Fig. 4.5 a et b) et après un recuit à la température de 600°C durant 12 min (Fig. 4.5 c et d).

Ces observations au moyen de l'AFM montrent qu'en surface, dans l'état déposé, la taille moyenne des grains les plus gros est de l'ordre de 150 nm alors qu'après un temps de recuit assez court (12 min) la taille est plutôt de l'ordre de 200 nm. On observe également des agglomérats de grains plus petits de l'ordre de 50 à 100 nm qui sont susceptibles de coalescer lors des recuits.

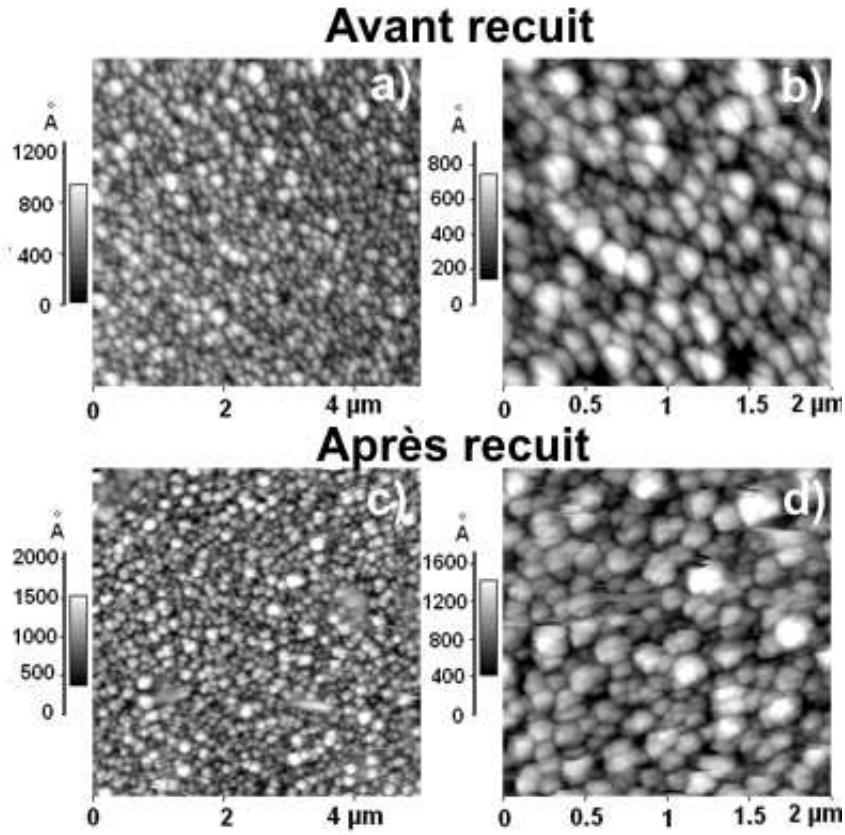
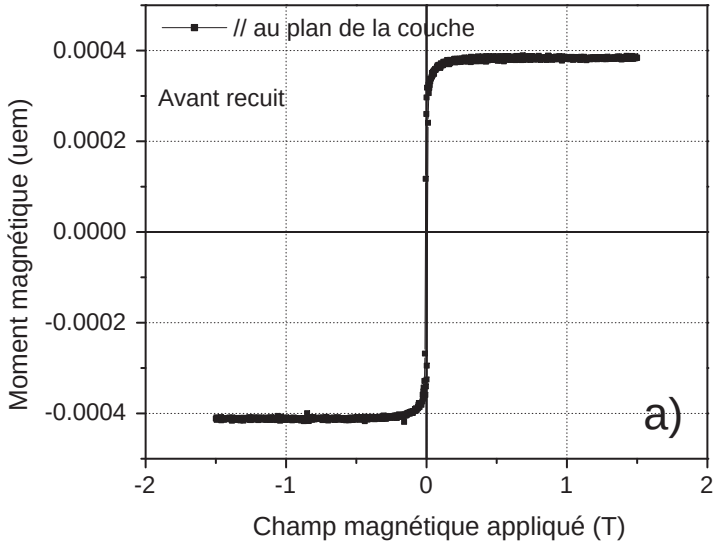


Fig. 4.5 – Images AFM de couches minces de CoPt :
a, b) avant recuit ; c, d) après recuit à 600°C durant 12 min

4.2.4 Propriétés magnétiques des films de CoPt

Nous présentons sur la figure 4.6 les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'une couche mince de composition équiatomique et de 120 nm d'épaisseur, mesurées avant et après recuit (600 °C pendant 36 mn). La courbe avant recuit ne présente pas de coercitivité, en accord avec la phase cubique observée. Pour le film recuit, les mesures d'aimantation ont été effectuées en appliquant le champ externe parallèlement et perpendiculairement au plan de la couche.

La direction de facile aimantation est dans le plan de la couche. Le champ coercitif est de 0.5 T. Cette couche ne montre pas de texture particulière. Elle est polycristalline et doit être composée d'un mélange des phases cubique cfc et quadratique $L1_0$.



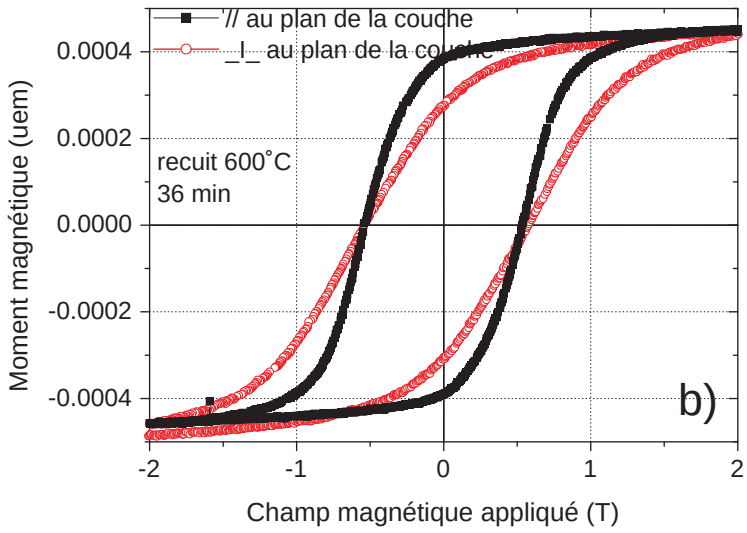


FIG. 4.6 – Cycles d'aimantation à 300 K de la couche mince $Co_{50}Pt_{50}$: a) avant le recuit, b) après un recuit à 600 °C durant 36 min.

4.3 Propriétés des nanofils

4.3.1 Elaboration des nanofils

Pour élaborer les nanofils de CoPt, nous avons effectué des dépôts électrochimiques dans des membranes nanoporeuses d'alumine. Nous avons utilisé aussi bien des membranes d'alumine commerciales [Synkera] que des membranes élaborées au laboratoire. Les paramètres électrochimiques déterminés pour le dépôt des couches minces de CoPt ont été utilisés pour la préparation des nanofils. Nous avons utilisé le même bain que celui utilisé pour les films, c'est-à-dire une solution de pH=5 et contenant 10^{-1} M de $CoCl_2$ et 10^{-3} M de K_2PtCl_6. Le potentiel de -0.6 V a servi de valeur de départ pour la fabrication des nanofils. On pouvait en effet s'attendre à ce que ce potentiel ne soit pas parfaitement adapté pour les fils du fait d'une cinétique différente de réduction des protons à l'intérieur des nano-pores.

De fait nous avons obtenu une série d'échantillons déposés dans les membranes commerciales dont la composition (déterminée au TEM) a été de $Co_{0.48}Pt_{0.52}$, soit très proche de la composition équiatomique et une série d'échantillons déposés dans les membranes faites au laboratoire, dont la composition mesurée est de $Co_{0.42}Pt_{0.58}$.

Enfin, pour obtenir la phase $L1_0$ il est nécessaire de recuire les échantillons. Les traitements thermiques ont été effectués à différentes températures comprises entre 600 °C et 800 °C pendant différentes durées. Les recuits sont réalisés sur les échantillons avec les fils encore dans la matrice d'alumine, sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar. Les températures de consigne sont atteintes en quelques dizaines de secondes afin d'éviter la formation de phases autres que celle recherchée. La trempe est réalisée dans le four en coupant la puissance de chauffage. La figure 4.7 montre l'évolution des valeurs du champ coercitif des nanofils de composition $Co_{48}Pt_{52}$ recuits à deux températures différentes (600 °C et 700 °C). Le traitement thermique optimal, donnant la coercitivité la plus grande, est obtenu pour un recuit à 700 °C pendant environ 80 minutes.

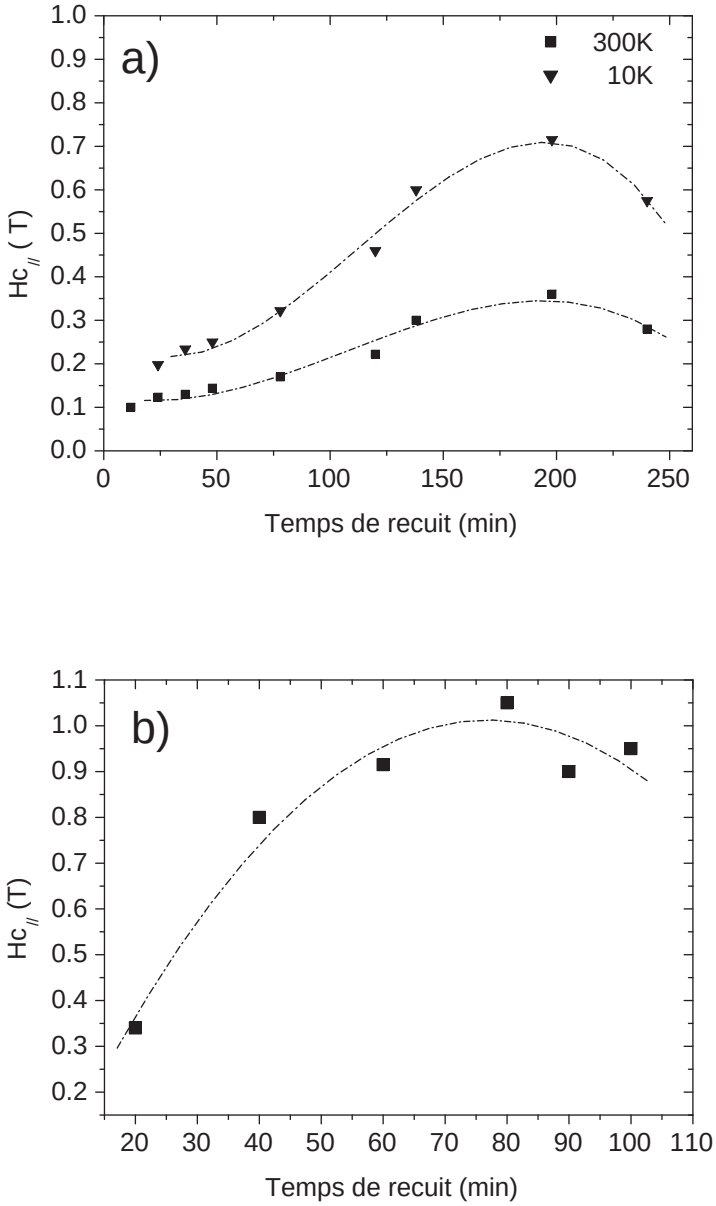


FIG. 4.7 – Evolution des valeurs du champ coercitif H_C des nanofils de $Co_{48}Pt_{52}$ en fonction du temps de recuit : a) recuit à 600°C, b) recuit à 700°C.

4.3.2 Morphologie et propriétés structurales des nanofils

Afin de visualiser la longueur et la qualité des nanofils électrodéposés nous avons effectué des observations au microscope électronique à balayage

en mode imagerie. L'analyse des nanofils de CoPt au MEB a été effectuée sur les nanofils encore dans la membrane d'alumine. Les figures 4.8 a et b montrent la géométrie avant dépôt des deux types de membranes utilisées : les membranes faites au laboratoire (Fig. 4.8 a) présentent des pores parallèles et bien rectilignes avec des diamètres très réguliers alors que les membranes commerciales (Fig. 4.8 b) ont une structure de pores ramifiés et pas très parallèles.

Les observations au MEB (Fig. 3.7) ont permis de déterminer les diamètres ainsi que la porosité des deux types de membranes : les membranes commerciales ont des pores non parfaitement circulaires de diamètre moyen de 80 nm et une porosité de 15 % ; les membranes faites au laboratoire ont un réseau de pores très régulier d'environ 70 nm de diamètre et une porosité de 35%.

Après dépôt de CoPt, les images obtenues au MEB, en électrons rétrodiffusés, qui produisent un contraste chimique, montrent le remplissage des membranes. Un front de croissance très régulier est observé pour les fils dans la membrane faite au laboratoire (Fig. 4.8 c). La longueur moyenne des fils de CoPt est de 2.8 μm pour un temps de dépôt de 2 heures. En revanche, on observe un front de croissance irrégulier pour les fils dans la membrane commerciale (Fig. 4.8 d) avec une longueur moyenne des fils déposés de 3 μm pour le même temps de dépôt. Les fils ainsi élaborés ont un rapport d'aspect longueur/diamètre de l'ordre de 40 dans les deux types de membranes.

Ces observations permettent d'estimer à 0.4 nm/s la vitesse de croissance des fils de CoPt dans les pores, ce qui est très comparable à celle de l'alliage déposé en film mince (0.3 nm/s).

Pour faire des observations au moyen du TEM, nous avons procédé à la libération des fils de la membrane d'alumine. Pour cela, nous avons dissous une partie des échantillons dans une solution de NaOH ayant une concentration de 2 M. Les nanofils ont été ensuite récupérés sur la grille carbonée du microscope TEM par aspiration de la solution.

Les figures 4.10 a et b montrent les images d'une partie de deux fils (isolés) libérés de la membrane, respectivement à l'état déposé et à l'état recuit. Le fil avant recuit est composé de grains très fins, dont il est difficile d'apprécier la taille. Le fil recuit est composé de grains beaucoup plus gros dont la taille moyenne est estimée à environ 20 nm. La caractérisation des nanofils au TEM a permis également, grâce à la micro-analyse intégrée à cet appareil, de

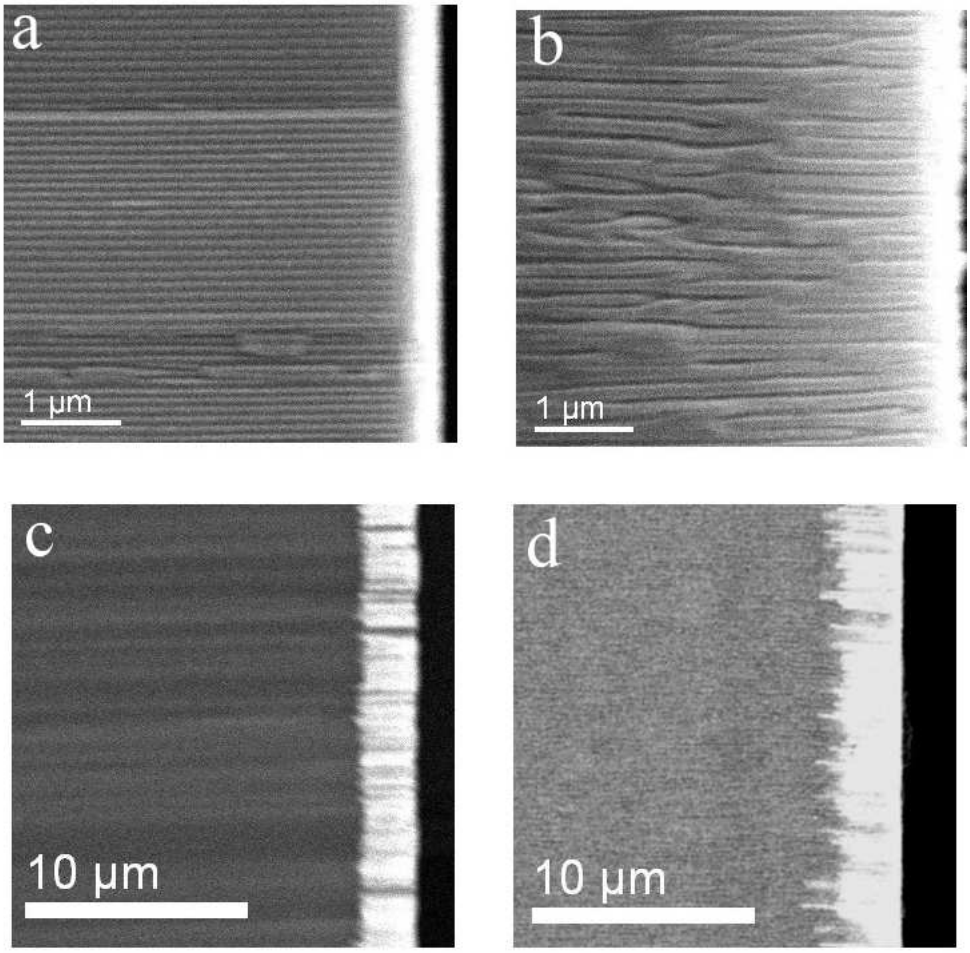


FIG. 4.8 – Imagerie MEB en vue transverse des membranes :
-(a) et (b) Images en électrons secondaires avant dépôt respectivement de la membrane faite au laboratoire et de la membrane commerciale.
- (c) et (d) Images en électrons rétrodiffusés après dépôt dans chaque membrane.

déterminer avec précision les compositions chimiques moyennes des nanofils libérés. Nous présenterons dans la suite plus particulièrement les propriétés de deux séries d'échantillons : une série d'échantillons déposés dans les membranes commerciales de composition $Co_{0.48}Pt_{0.52}$ et une série d'échantillons déposés dans les membranes faites au laboratoire de composition $Co_{0.42}Pt_{0.58}$.

4.3.3 Structure cristallographique

La figure 4.9 présente les spectres de diffraction de rayons X de nanofils de $Co_{0.48}Pt_{0.52}$ élaborés dans les membranes commerciales ayant des diamètres

de 80 nm. La longueur d'onde utilisée est la K_α du cuivre ($\lambda = 1.541$Å). Les spectres des nanofils avant et après le recuit ont été enregistrés avec les fils encore dans la matrice d'alumine.

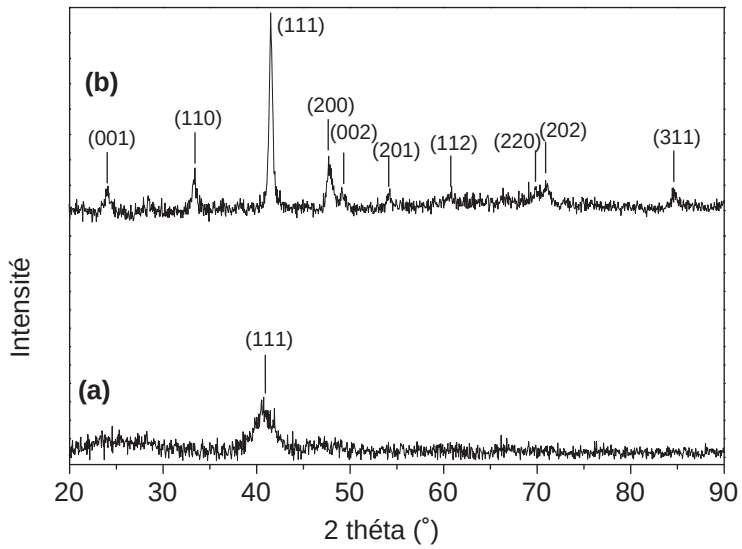


FIG. 4.9 – Spectres de diffraction de rayons X de nanofils de $Co_{0.48}Pt_{0.52}$: (a) avant recuit, (b) après recuit à 700 °C. $\lambda_{Cu} = 1.541$ Å.

Le spectre de la figure 4.9 a, obtenu sur l'échantillon à l'état brut de dépôt, ne montre qu'un seul pic très large qui correspond à la diffraction des plans (111) de la structure cubique cfc désordonné. On estime à partir de cette raie un paramètre de maille cubique de 0.384 nm. Lors du recuit le système s'ordonne et des raies dites de surstructure apparaissent. Les raies (*hkl*), dites fondamentales telles que (111) et (131) existent indépendamment du degré d'ordre et se caractérisent par des indices de Miller, qui sont tous de même parité. Les raies de surstructure ont les indices h et k de parité différente de l'indice l. L'apparition de ces raies de surstructure ((001), (110), (201) et (112)) est la signature de la formation de la phase ordonnée de structure quadratique $L1_0$. Le dédoublement des raies (200) et (220) (apparition des raies indexées (002) et (202)) est une autre preuve de la formation de cette phase ordonnée. Le spectre de la figure 4.9 b est donc caractéristique de la formation (partielle ou totale) de la phase quadratique $L1_0$.

Le raffinement du spectre (au moyen de CELREF) de la phase recuite a

permis de déterminer les paramètres de maille de la phase quadratique ainsi formée. On obtient des valeurs de a = 0.381 nm et c = 0.370 nm, ce qui donne un rapport c/a de 0.972. La valeur du rapport c/a est une mesure du degré d'ordre de la phase obtenue. Il est en accord avec la valeur 0.973 donnée dans la littérature pour la phase $L1_0$ [Villars1991]. Cela montre que les fils considérés ont une composition proche de la composition équiatomique, comme l'a montré l'analyse chimique faite au TEM.

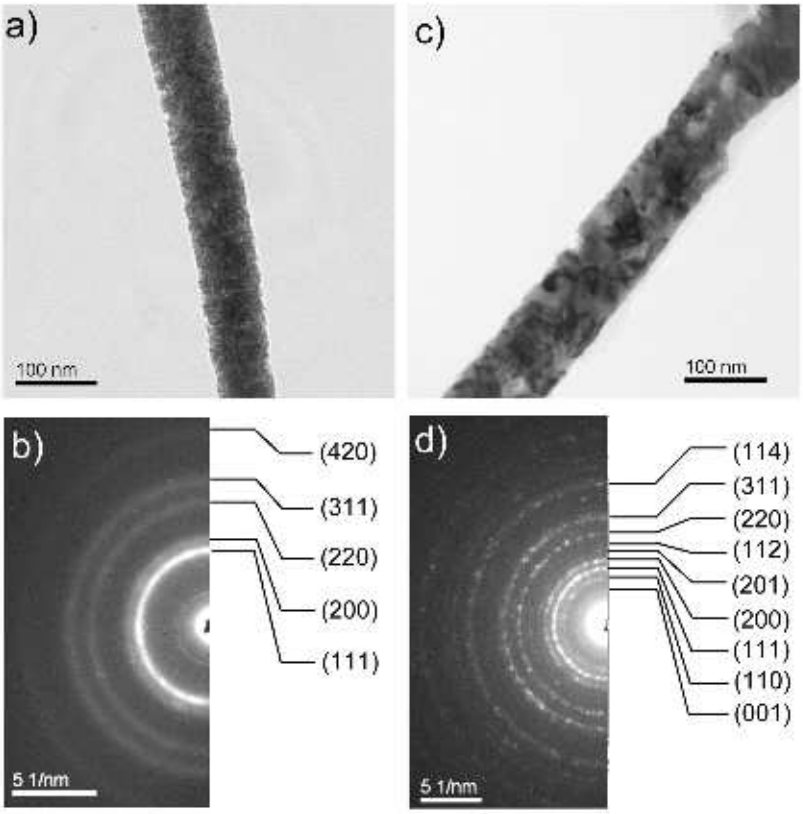


FIG. 4.10 – Images TEM de nanofils de CoPt libérés de la membrane commerciale et clichés de diffraction électronique correspondant : (a et b) avant recuit, (c et d) après recuit à 700 °C durant 80 min.

Les images de la figure 4.10 a et c montrent, respectivement, deux fils de CoPt avant et après recuit. Les figures 4.10 b et d sont les clichés de diffraction électronique correspondant à chaque fil. L'indexation des clichés de diffraction électronique du fil avant recuit montre que le CoPt se cristallise dans la structure cubique désordonnée. Ces anneaux sont des cercles continus ce qui montre que les grains du CoPt sont nanométriques à l'état brut de

dépôt. Le recuit permet de transformer cette phase cubique en une phase quadratique ordonnée puisque l'on voit l'apparition d'anneaux correspondant aux plans de surstructure entre autres les plans (001), (110), (201) et (112) (Fig. 4.10 d). Les anneaux de la phase recuite sont constitués de spots plutôt que de cercles continus, preuve d'un grossissement des grains pendant le recuit, mais les grains restent orientés dans plusieurs directions.

La taille des grains d peut être évaluée à partir de l'élargissement $\Delta 2\theta$ (à mi-hauteur) des raies de diffraction au moyen de la formule de Scherrer :

$$d \approx \frac{\lambda}{\Delta 2\theta \cos\theta} \tag{4.1}$$

où θ est l'angle de Bragg de la raie considérée et λ la longueur d'onde utilisée. La taille des grains avant et après recuit a été estimée à partir de la raie (111), ce qui donne une taille moyenne avant recuit de 3.8 nm. Après le traitement thermique le pic (111) a une largeur beaucoup plus faible, traduisant le grossissement des grains. La taille moyenne des grains est alors estimée à au moins 20 nm, en accord avec la taille observée sur les images des fils obtenues au TEM.

4.3.4 Les propriétés magnétiques

La caractérisation des propriétés magnétiques des nanofils a été effectuée par des mesures macroscopiques sur l'ensemble des fils encore dans les membranes. La plupart des mesures ont été réalisées au magnétomètre SQUID.

Propriétés magnétiques des fils avant recuit

Nous avons mesuré au moyen du SQUID l'aimantation à 300 K de différents échantillons dans leur état après le dépôt électrochimique (avant recuit) en appliquant le champ magnétique parallèlement aux fils et perpendiculairement. La figure 4.11 présente les courbes d'aimantation de deux échantillons déposés dans chaque type de membranes et de porosité différente : un échantillon de composition $Co_{0.48}Pt_{0.52}$ (membrane commerciale) et un second de composition $Co_{0.42}Pt_{0.58}$ (membrane du laboratoire). Le comportement de ces nanofils est celui de matériaux ferromagnétiques doux présentant une anisotropie de forme. De plus on observe que les pentes initiales des courbes d'aimantation des deux types d'échantillons sont très différentes. Ces matériaux ont une structure cubique qui n'induit pas d'anisotropie magnétocristalline.

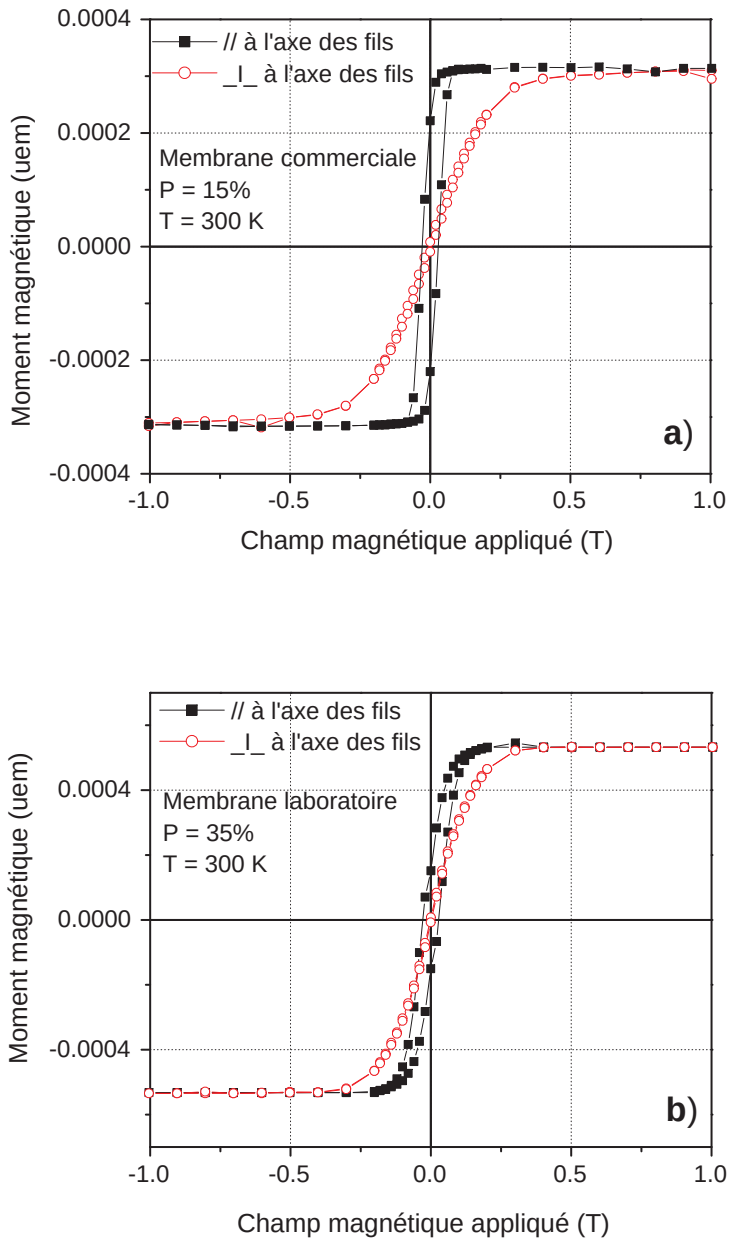


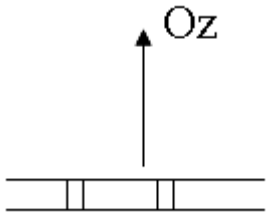
FIG. 4.11 – Cycles d'aimantation à 300 K de nanofils avant recuit déposés dans des membranes de différentes porosités : a) $Co_{48}Pt_{52}$, P = 15% b) $Co_{42}Pt_{58}$, P = 35%.

En revanche, du fait de la différence entre les deux systèmes de fils (distances inter-fils différentes et donc porosités différentes), on s'attend à une différence entre les énergies dipolaires des deux systèmes. Il y a compétition

dans ces systèmes entre l'anisotropie de forme des fils eux-mêmes qui tend à aligner l'aimantation dans l'axe des fils et l'énergie d'interaction dipolaire entre les fils qui tend à aligner l'aimantation perpendiculairement à l'axe des fils.

Energie dipolaire d'un réseau de fils parallèles

Pour rendre compte des courbes d'aimantation des échantillons avant recuit, nous avons utilisé un modèle simple pour décrire l'énergie dipolaire d'un ensemble de fils parallèles. Ce modèle a été proposé par U. Netzelmann pour décrire l'interaction magnétostatique de particules magnétiques ellipsoïdales insérées dans une couche mince magnétique [Netzelmann1990]. Il exprime l'énergie magnétostatique totale de ce système comme la somme d'un terme dépendant de la forme de la particule et d'un second terme dépendant du film, ces deux termes étant pondérés par leur fraction volumique respective.



Cette énergie dipolaire s'écrit alors :

$$E_d = \frac{\mu_0}{2} \{(1-P)\ M\,[N_p]\,M\ \ + P\ M\,[N_c\ ]\,M\} \tag{4.2}$$

où P est la fraction volumique des particules, M l'aimantation du système et $[N_p]$ et $[N_c]$ sont respectivement les tenseurs des coefficients de champ démagnétisant d'une particule isolée et de la couche mince. Pour $P = 1$ le système se réduit à une particule isolée alors que pour $P = 0$ le système revient à un film seul. L'énergie magnétostatique totale est donc une combinaison linéaire des énergies de ces deux cas limites.

Ce modèle a été appliqué au cas d'un réseau de nanofils [Encinas2001]. Dans ce cas la particule isolée est un fil. Les coefficients de champ démagnétisant sont :

pour un fil (long) : $N_{px} = N_{py} = \frac{1}{2}$ et $N_{pz} = 0$

et pour la couche mince : $N_{cx} = N_{cy} = 0$ et $N_{cz} = 1$

Dans le cas du réseau de fils la fraction volumique P correspond exac-

tement à la porosité de la membrane. Compte tenu de l'énergie dipolaire du système donnée par l'équation (4.2) , on obtient les coefficients de champ démagnétisant dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe des fils :

$$N_{//} = P \qquad \text{et} \qquad N_{\perp} = (1 - P)/2$$

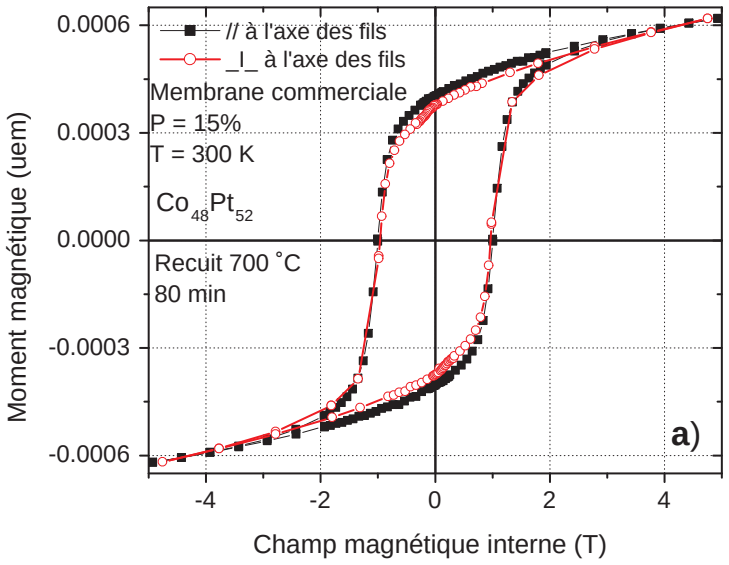
Ce modèle montre que les pentes initiales des courbes d'aimantation ne dépendent que du seul paramètre de la porosité. Lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction parallèle au fil, la pente décroît lorsque la porosité augmente alors que dans la direction perpendiculaire elle augmente avec la porosité. Les courbes sont confondues pour une porosité égale à 1/3. Les courbes expérimentales de la figure 4.11 sont en accord qualitatif avec le modèle. Pour le champ appliqué parallèlement à l'axe des fils, la pente des cycles diminue lorsque la porosité augmente de 15% à 35%. Par contre, pour le champ appliqué perpendiculairement, la pente augmente. Toutefois l'évolution est moins importante que celle prévue par le modèle puisque pour les fils dans la membrane de 35% de porosité, les courbes parallèle et perpendiculaire ne sont pas confondues. Cette différence peut être attribuée aux irrégularités des fils et à leur rugosité qui ont été observées sur les images obtenues au TEM. Ces défauts modifient l'énergie dipolaire du système (voir par exemple [Cowburn2000]) et en conséquence les coefficients de champ démagnétisant dans les deux directions d'application du champ.

Propriétés magnétiques des fils après recuit

Les échantillons non-recuits, dont nous venons de présenter les propriétés magnétiques, ont été recuits à 700 °C sous un vide de 10^{-7} mbar pendant 80 minutes. La figure 4.12 présente les cycles d'hystérésis mesurés à 300 K des nanofils de compositions $Co_{48}Pt_{52}$ et $Co_{42}Pt_{58}$ et de différentes porosités.

Ces deux échantillons présentent une forte coercitivité de 1.1 Tesla, identique aux champs coercitifs les plus grands obtenus par d'autres auteurs sur des nanofils de CoPt préparés par dépôt électrochimique [Mallet2005, Rhen2005]. Les couches minces de CoPt élaborées par la même technique [Yamamoto1998, Christodoulides2000] ont également des champs coercitifs du même ordre de grandeur. La valeur de 1.1 Tesla semble correspondre à un optimum pour les nanofils recuits de CoPt. Cette valeur de H_C est 10 fois plus faible que la valeur du champ d'anisotropie ($\mu_0 H_a = 2K_u/M_S$) du matériau. Cela montre que le mode de renversement de l'aimantation dans les

grains de ces fils ne s'effectue pas selon un mode de rotation cohérente mais plutôt selon un processus nucléation-propagation de parois magnétiques.



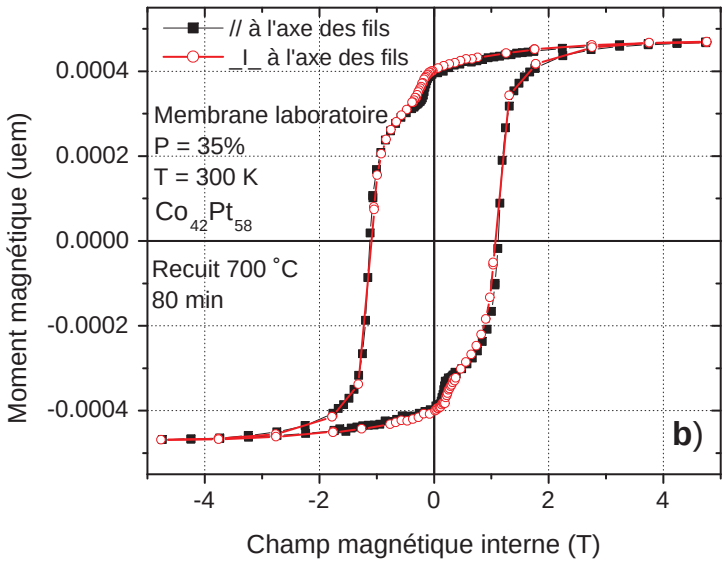


FIG. 4.12 – Cycles d'aimantation à 300 K de nanofils recuit à 700°C durant 80 min :

a) $Co_{48}Pt_{52}$, membrane commerciale, porosité 15 %
b) $Co_{42}Pt_{58}$, membrane laboratoire, porosité 35 %.

Les courbes d'aimantation (Fig. 4.12 b) de l'échantillon de composition $Co_{42}Pt_{58}$ sont caractéristiques de l'existence de deux phases magnétiques, une phase principale dure (Hc de 1.1 Tesla) associée à la phase $L1_0$ recherchée et une phase douce avec un champ coercitif de l'ordre de 0.2 Tesla.

Ce comportement est cohérent avec la composition mesurée, qui montre un excès de platine, qui pourrait se trouver sous la forme de $CoPt_3$, qui est un matériau doux. L'autre échantillon de composition $Co_{48}Pt_{52}$ proche de la composition équiatomique ne présente qu'une seule phase magnétique, la phase $L1_0$ (Fig. 4.12 a).

Pour chacun des échantillons on observe que les courbes d'aimantation, pour chaque direction du champ appliqué, sont très bien superposées. Ce comportement isotrope est attribué à une distribution parfaitement aléatoire des axes c de facile aimantation des grains magnétiques constituant chaque nanofil. Cela est confirmé par les figures de pôle non corrigées (Fig. 4.13) effectuées, sur trois familles de plans (100), (111) et (200), de l'échantillon de composition $Co_{48}Pt_{52}$. La plupart des auteurs [Yasui2003, Mallet2005, Rhen2005] ont obtenu des nanofils aux propriétés isotropes. D'autres ont observé des comportements anisotropes, surtout dans le cas de fils de faibles diamètres comparables à la dimension des grains [Yasui2003, Mallet2005].

Remarquons également que les cycles d'hystérésis (Fig.4.12) ont une forme relativement carrée avec un retournement de l'aimantation sur une faible plage de champ. Cela implique un couplage d'échange relativement fort entre les grains.

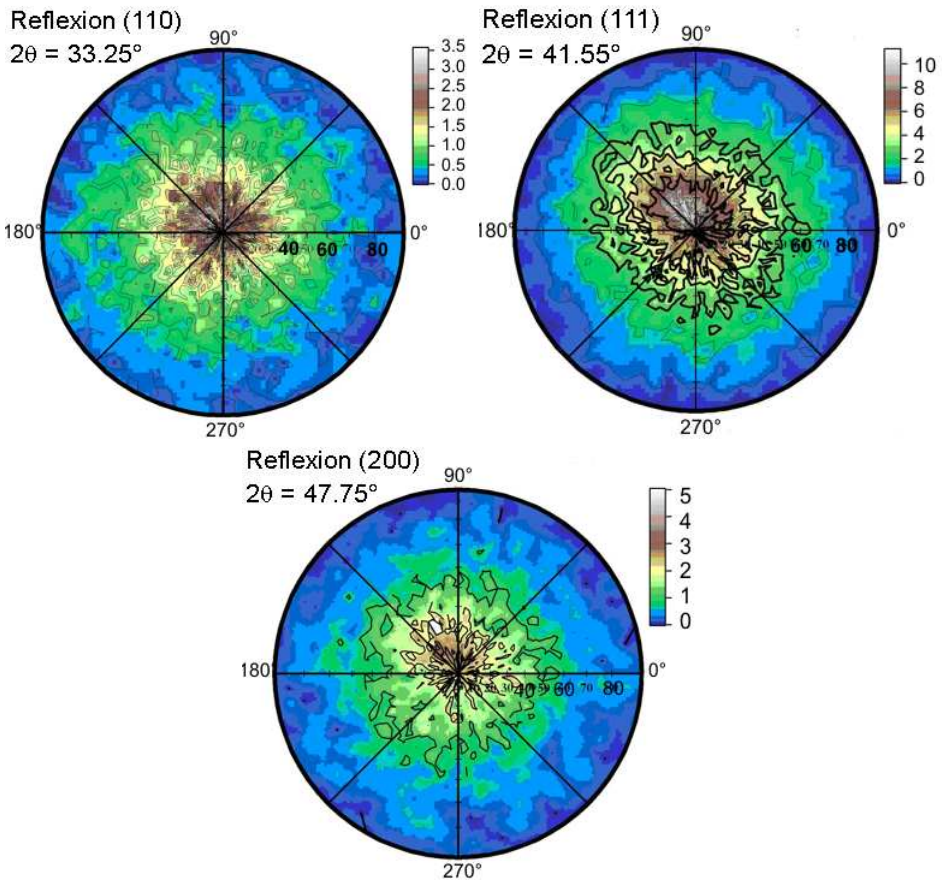


FIG. 4.13 – Figures de pôle obtenues sur l'échantillon $Co_{48}Pt_{52}$ à $2\theta = 33.25°$ (100), à $2\theta = 41.55°$ (111) et à $2\theta = 47.75°$ (200).

Nous avons aussi effectué des mesures d'aimantation de ces mêmes échantillons à basse température. La figure 4.14 montre les courbes d'aimantation obtenues à 10 K sur l'échantillon de composition $Co_{48}Pt_{52}$ déposé dans la membrane de 15 % de porosité. Le champ coercitif mesuré à 10 K est alors de 1.45 Tesla.

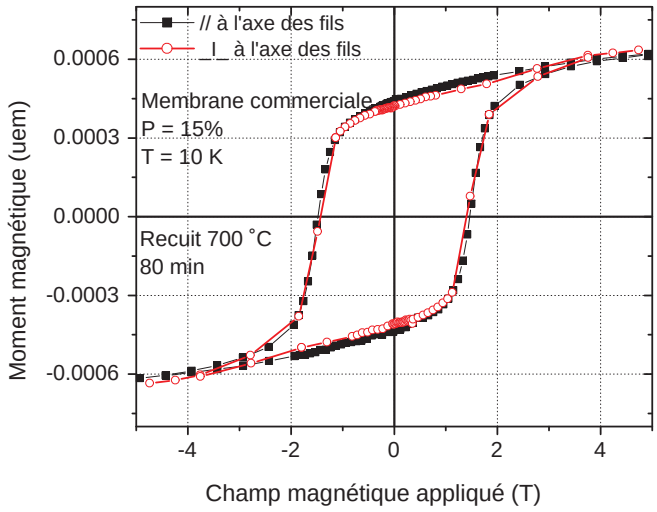


FIG. 4.14 – Cycle d'aimantation à 10 K de nanofils $Co_{48}Pt_{52}$ après recuit à 700 °C durant 80 min (membrane commerciale).

Recuits sous champ magnétique

Les propriétés des fils de CoPt que nous avons élaborés ont des propriétés magnétiques parfaitement isotropes, que nous expliquons par une orientation aléatoire de la direction de l'axe c de la structure quadratique dans chaque grain de nanofil. Cela provient du fait que la structure quadratique est obtenue par recuit de la phase cubique existant après le dépôt électrochimique. Lors de la transformation cubique-quadratique, trois variants d'orientation ([100], [010], ou [001]) sont possibles et équiprobables pour l'axe c de la phase $L1_0$.

Or pour certaines applications, on pourrait souhaiter, au contraire, des propriétés très anisotropes. Par exemple, en pensant à l'enregistrement magnétique perpendiculaire, une anisotropie importante parallèle à l'axe des fils, serait intéressante. Pour favoriser une direction de facile aimantation, une solution possible est d'appliquer, lors du recuit, un champ magnétique dans la direction de facile aimantation souhaitée. Dans le cas de la phase $L1_0$ de CoPt, la situation n'est pas la plus favorable, car il est nécessaire d'effectuer un recuit à 700 °C, alors qu'à cette température le matériau est paramagnétique (Température de Curie d'environ 525 °C).

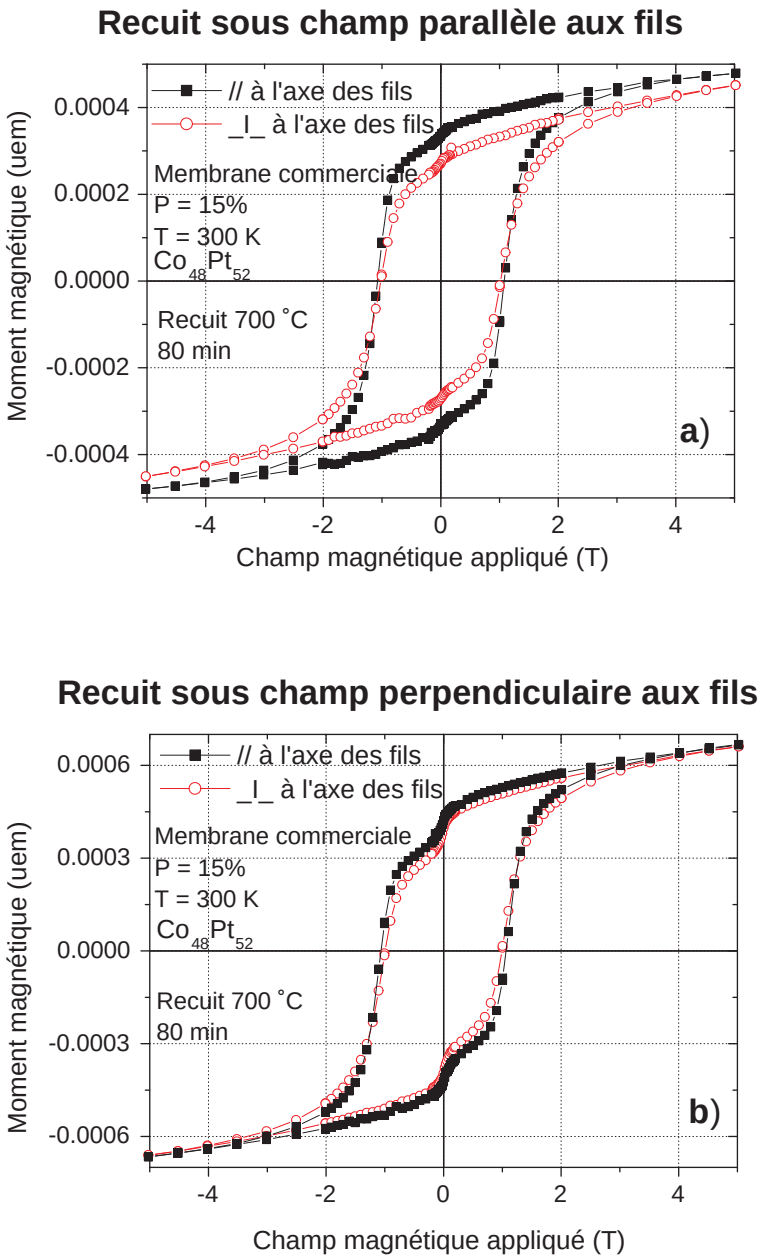


FIG. 4.15 – Cycles d'aimantation mesurés à 300 K de nanofils $Co_{48}Pt_{52}$ recuits à 700 °C durant 80 min dans un champ magnétique H =7.5 T appliqué a) parallèlement aux fils, b) perpendiculairement aux fils - membrane commerciale.

Nous avons effectué des recuits sous champ magnétique au CRETA (CNRS, Grenoble), laboratoire particulièrement bien équipé pour ce type d'expérience. Ces recuits ont été effectués à 700 °C pendant 80 minutes sous un

champ de 7.5 Tesla sur des échantillons déposés dans des membranes commerciales. Le champ a été appliqué parallèlement à l'axe des fils pour un échantillon et perpendiculairement pour un autre. Les deux morceaux constituant les deux échantillons proviennent du même dépôt. La figure 4.15 présente les courbes d'aimantation obtenues pour chacun de ces échantillons en appliquant lors de la mesure le champ parallèlement et perpendiculairement à la direction des fils.

Pour l'échantillon recuit sous un champ appliqué parallèlement à l'axe des fils, on observe une différence entre les courbes d'aimantation mesurées en parallèle et en perpendiculaire (Fig. 4.15 a) : l'aimantation est plus grande dans la direction du champ de recuit que dans l'autre direction. Lors du recuit et de la transformation de la phase cubique à la phase quadratique, la croissance des grains, dont les axes c sont dans la direction du champ, a été favorisée, ce qui se traduit par une anisotropie à l'échelle macroscopique. Remarquons également que dans ce cas la forme des courbes d'aimantation est comparable à ce qu'elle était lors des recuits sans champ. Le champ coercitif est pratiquement identique ($\sim$ 1.1 Tesla) à celui des échantillons recuits sans champ.

Le comportement est différent pour l'échantillon recuit dans un champ perpendiculaire aux fils (Fig. 4.15 b). Le système reste isotrope magnétiquement comme dans le cas des échantillons recuits sans champ. Dans ce cas, il est possible que la croissance des grains dans la direction perpendiculaire à l'axe des fils soit plus difficile car le diamètre des grains (au moins 20 nm) est presque du même ordre de grandeur que le diamètre des fils (70-80 nm). De plus on observe dans ce cas l'existence de deux phases magnétiques (une phase douce et une phase dure dont la coercitivité est proche de 1.1 Tesla). Il est possible que dans ce cas la transformation cristallographique ne soit pas complète et nécessite un temps de recuit plus long.
Des études similaires, effectuées par Hiroshi Numakura [Abes2004] sur des films minces de CoPt/MgO(100) et CoPt/MgO(110) sous un champ de 10 T dans le but d'induire une asymétrie entre les variants, ne montrent pas d'effets notables du champ magnétique appliqué durant le recuit. Par contre, d'autres travaux sur des monocristaux massifs de FePd [Tanaka2001] et de CoPt [Yasui2006] rapportent un effet du champ magnétique appliqué durant le recuit. Les fractions volumiques obtenues du variant d'orientation dans la direction du champ appliqué sont de 70 % et de 100 % respectivement pour

le monocristal de FePd et de CoPt. Dans les films et les fils, d'autres expériences de recuits sous champ sont certainement nécessaires pour conclure sur l'existence ou non d'un effet du champ appliqué.

Conclusion

La difficulté rencontrée lors de l'élaboration de l'alliage $Co_{50}Pt_{50}$ a été de trouver le bain électrochimique qui soit à la fois simple et qui permette de contrôler la composition chimique grâce au potentiel appliqué.
La valeur de potentiel, définie sur les couches minces, a permis d'avoir des fils homogènes de composition très proche de 50-50. Des recuits à 700 °C ont permis d'optimiser les coercitivités des nanofils qui atteignent des valeurs de 1.1 T pour des nanofils de 80 nm de diamètre (3 μm de long), comparables à celles obtenues par d'autres auteurs [Rhen2005, Mallet2005]. Notons toutefois que le bain que nous avons utilisé est beaucoup plus simple que celui de ces auteurs.
Le comportement isotrope des cycles d'aimantation mesurés en parallèle et en perpendiculaire est attribué à une distribution aléatoire des axes de facile aimantation des grains.
L'application d'un champ magnétique de 7.5 T pendant le recuit n'a pas permis de créer une anisotropie notable.

Chapitre 5

Les nanofils de FePt

Nous présentons dans ce dernier chapitre les tout premiers résultats obtenus sur les nanofils de FePt. Cette étude est loin d'être complète mais compte tenu du très faible nombre de travaux publiés consacrés aux nanofils de FePt, il nous a semblé intéressant de les présenter car ils sont prometteurs.
Nous avons, en effet obtenu des coercitivités comparables à celle des nanofils de CoPt (1.1 Tesla à température ambiante), alors que la plus grande coercitivité [Ichihara2005] indiquée dans la littérature est de 0.6 Tesla. Le faible nombre de travaux publiés sur les nanofils de FePt n'est pas étranger à la difficulté de les élaborer, liée à la formation d'oxydes de fer lors du dépôt électrochimique des fils.

Introduction

Pour l'élaboration des nanofils de FePt, nous avons suivi la même démarche que pour le système CoPt : des dépôts de FePt en couches minces ont été effectués pour déterminer les paramètres de dépôt et de recuit des nanofils.

L'élaboration du système FePt par voie électrochimique s'est révélée plus difficile que celle du CoPt, en particulier du fait de la chimie du fer en solution. Le fer s'oxyde très facilement et peut former des oxydes de fer lors du dépôt électrochimique. Il est d'ailleurs impératif de conserver les sels (chlorures de fer) sous vide, dans un milieu exempt d'humidité. Lors de la préparation des échantillons, les sels de Fe ne sont ajoutés à la solution qu'après l'élimination de l'oxygène dissous dans la solution au moyen d'un barbotage d'argon.

5.1 Les films minces de FePt

Dans le but de fixer le potentiel qui permet d'avoir un dépôt ayant la stoechiométrie recherchée, nous avons procédé à une série de dépôts en couche mince à différents potentiels. Les films minces de FePt ont été déposés sur des substrats de Ag/W/Si. Sur la figure 5.1 sont reportées les valeurs des compositions (en % atomique) en fer et en platine des alliages en fonction du potentiel appliqué. La stoechiométrie 50-50 est obtenue pour un potentiel de -0.8 V.

Nous présentons sur la figure 5.2 les spectres de diffraction de rayons X obtenus sur une couche mince de FePt déposée au potentiel de -0.8 V. Les spectres sont enregistrés avant recuit, c'est-à-dire à l'état déposé et après des recuits à 600 °C durant 12 et 24 minutes. Avant recuit, le spectre montre une raie (111) très aplatie pour un angle $2\theta = 49.2°$ qui correspond à la diffraction des plans de la phase cubique du FePt. Après recuit sous vide, une raie, dont l'intensité augmente fortement avec le temps de recuit, apparaît pour un angle 2θ de 48.3° compatible avec la diffraction de plans (111) du FePt quadratique. Nous avons estimé la taille des grains avant et après recuit à partir du pic (111) à l'aide de la formule de Scherrer (Eq. 4.1). La taille des grains avant recuit est estimée à 5.5 nm. Après le recuit de 12 min leur taille augmente jusqu'à 19 nm et atteint 31 nm après le recuit de 24 min.

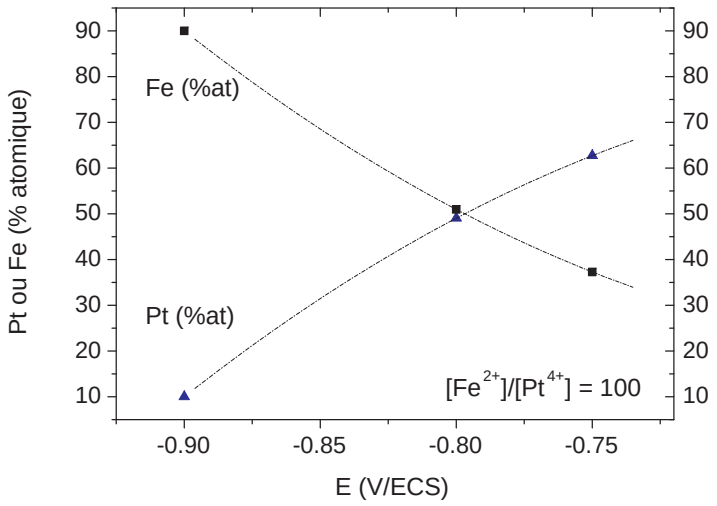


FIG. 5.1 – Composition chimique des films de Fe_xPt_{1-x} en fonction du potentiel appliqué.

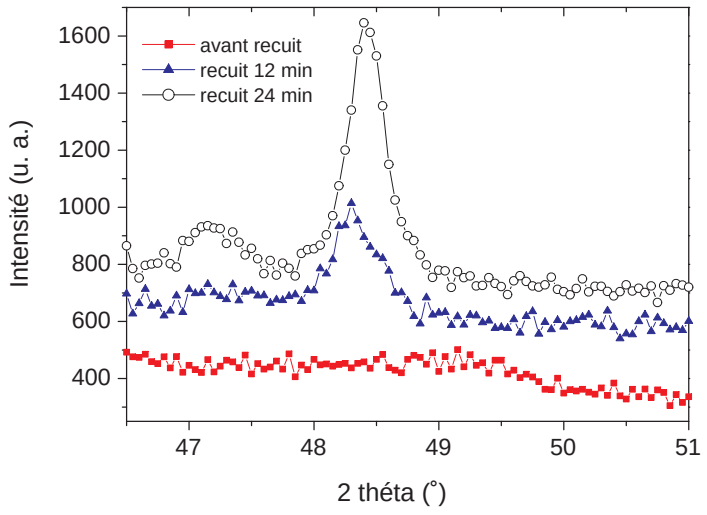


FIG. 5.2 – Spectres de diffraction de rayons X d'une couche mince de FePt déposée au potentiel de -0.8 V recuite à 600°C pour différents temps. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_α du cobalt ($\lambda_{K\alpha}$=1.7889 Å).

Le magnétisme des films de FePt Les films minces de FePt ont été caractérisés au VSM avant et après recuit. Nous présentons sur la figure 5.3 des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un film mince de FePt. Le film est déposé à la tension de - 0.8 V. Les mesures d'aimantation ont été effectuées en appliquant un champ externe parallèlement et perpendiculairement au plan des films.

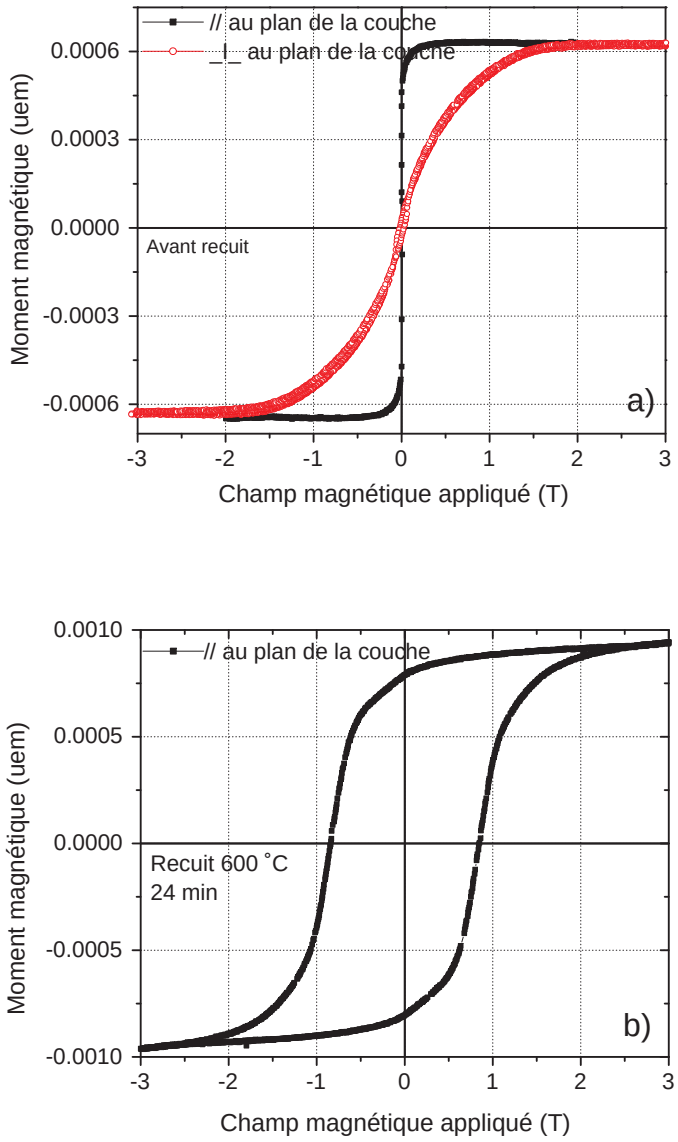


FIG. 5.3 – Cycles d'aimantation à 300 K de la couche mince $Fe_{50}Pt_{50}$ a) avant recuit, b) après un recuit à 600 °C durant 24 min.

Les courbes avant recuit montrent le comportement d'un matériau ferromagnétique doux à température ambiante, en accord avec la phase cubique du FePt. Après le recuit de 24 min. à 600°C, la courbe d'aimantation, mesurée parallèlement au film, montre l'existence d'une seule phase dure avec un champ coercitif de 0.85 T. Le temps de recuit n'ayant pas été optimisé, la transformation de phase désordre/ordre n'est certainement pas complète. Un temps de recuit plus grand aurait sans doute permis d'obtenir un champ coercitif supérieur. L'important était de déterminer le potentiel adéquat (-0.8 V) pour le dépôt des fils de FePt. C'est ce potentiel qui a été utilisé pour commencer le dépôt dans les membranes d'alumine.

5.2 Propriétés des nanofils de FePt

5.2.1 Préparation des échantillons

Pour le dépôt de nanofils de FePt, plusieurs diamètres de pores ont été testés. Pour chaque diamètre, différents potentiels de dépôt ont alors été appliqués afin d'optimiser les propriétés magnétiques. On reporte sur la figure 5.4 l'évolution du champ coercitif des nanofils en fonction du potentiel de dépôt appliqué sur deux exemples de diamètre de pores. Ces valeurs de H_C sont obtenues après des recuits à 700 °C durant 60 min.

Contrairement au CoPt où la même valeur de potentiel donne les meilleures valeurs de H_C dans les films et dans les nanofils, pour ce système le potentiel qui permet d'avoir les meilleures valeurs de H_C pour les fils est à -0.85 V dans les fils ayant 100 nm de diamètre et il est de -0.9 V pour les fils de plus faible diamètre (55 nm). On remarque que le champ coercitif ne dépend pas uniquement du potentiel de dépôt mais également du diamètre des pores de la membrane utilisée.

5.2.2 Propriétés structurales des fils avant recuit

L'observation des fils encore dans la membrane d'alumine à l'aide de l'imagerie en électrons rétrodiffusés au MEB, a révélé des inhomogénéités de composition chimique le long des fils. Sur la figure 5.5 sont montrées deux images de nanofils (à deux grandissements) en contraste de composition. Ces derniers ont été déposés à -0.85 V durant 2 heures. Ces fils ont une longueur moyenne

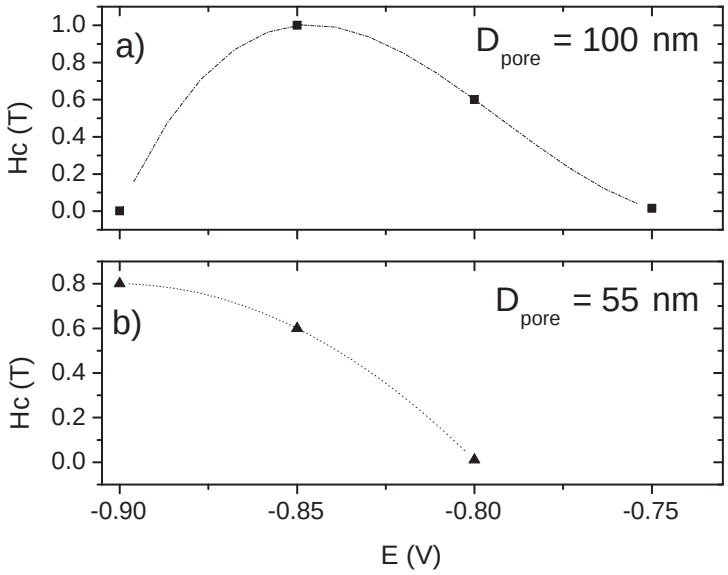


FIG. 5.4 – Evolution du champ coercitif H_C en fonction du potentiel de dépôt après un recuit à 700 °C (60 min) a) diamètre de pore de 100 nm, b) diamètre de pore de 55 nm.

de 13 μm environ, ce qui correspond à 4 fois la longueur des fils de CoPt déposés pour le même temps de dépôt. On remarque surtout un contraste clair à l'une des extrémités des fils qui traduit des parties très riches en platine. Sur l'image de droite, on peut estimer la longueur moyenne de cette zone très riche en Pt à environ 3 μm.

Des observations par microscopie électronique à transmission sur quelques fils isolés, confirment la variation de composition. La figure 5.6 montre les images d'un groupe de fils de FePt de diamètre de 100 nm avant recuit. L'analyse chimique des différentes régions (sombre (a) et claire (b)) révèle des compositions très différentes. Les concentrations (en % atomique) en fer et en platine dans la partie en contraste sombre (a) (qui correspond aux pieds des fils) sont respectivement de 55% et 45%. Par contre, dans la partie claire (b), l'analyse révèle une composition de 74% en fer.

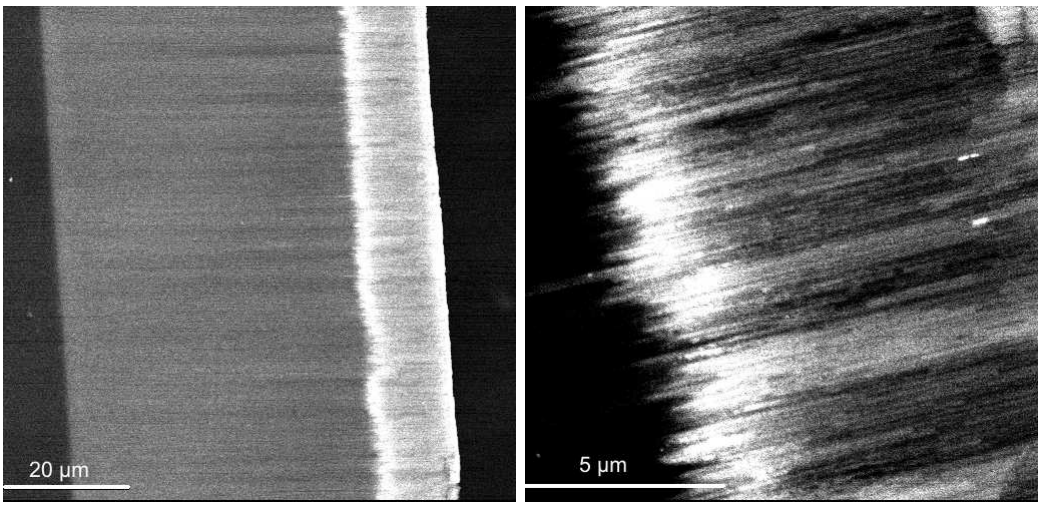


Fig. 5.5 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de nanofils de FePt ayant un diamètre de 100 nm a) Vue d'ensemble, b) Zoom sur la partie supérieure des fils.

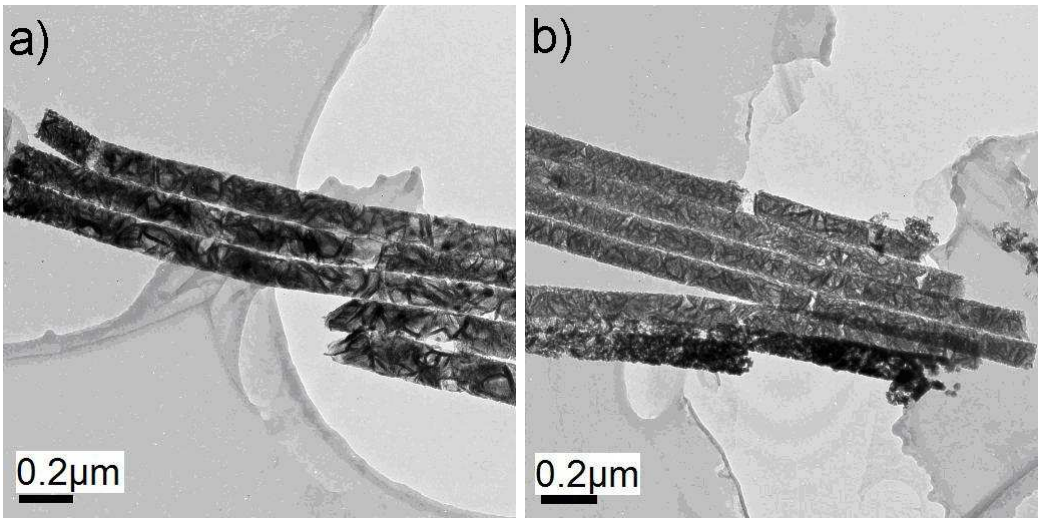


Fig. 5.6 – Images TEM d'un ensemble de nanofils de FePt avant recuit : a) extrémité sombre, b) extrémité claire.

D'autres résultats de microanalyse chimique effectuée aux deux extrémités d'autres fils, du même échantillon, sont présentés sur la figure 5.7. La composition est de 69% en Pt et 31% en Fe pour la partie sombre et de 15% en Pt et 85% en Fe pour l'autre extrémité du fil. Sur le spectre (b) de cette figure, une raie d'oxygène apparaît alors qu'elle est complètement absente sur le spectre (a).

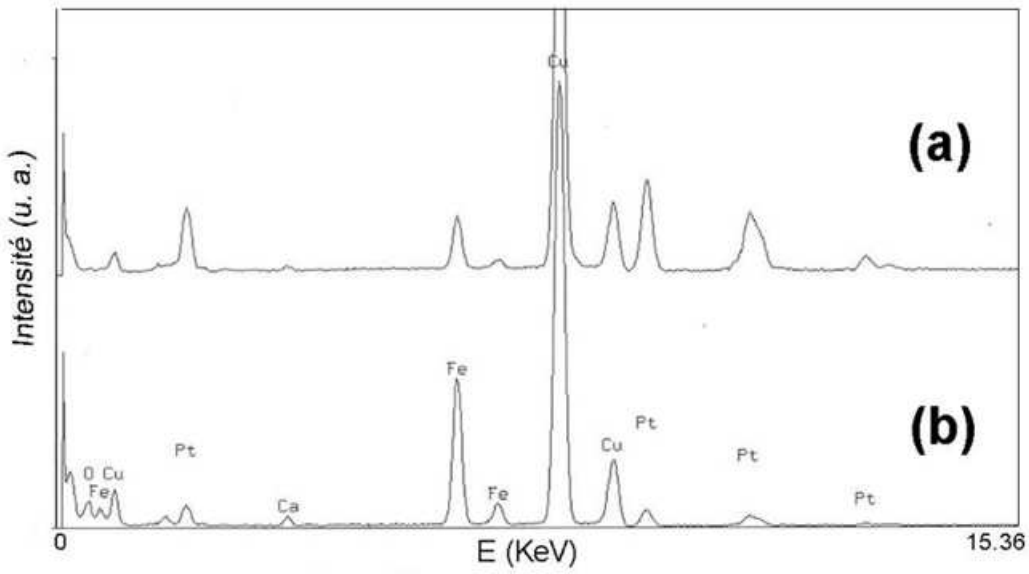


FIG. 5.7 – Spectres en dispersion d'énergie sur un fil avant recuit : a) extrémité sombre, b) extrémité claire.

5.2.3 Propriétés structurales des fils après recuit

Plusieurs recuits ont été effectués dans le but d'optimiser les propriétés magnétiques des nanofils. Différentes températures et plusieurs temps de recuits ont été testés. La figure 5.8 montre deux images prises au TEM d'une partie de nanofils de FePt libérés de la membrane, avant recuit (Fig. 5.8. a) et après recuit (Fig. 5.8. b) à 700 °C durant 90 min. Le fil avant recuit montre des grains assez fins (quelques nm) alors que sur les fils recuits on distingue des grains dont les dimensions sont de l'ordre de 50 nm et plus.

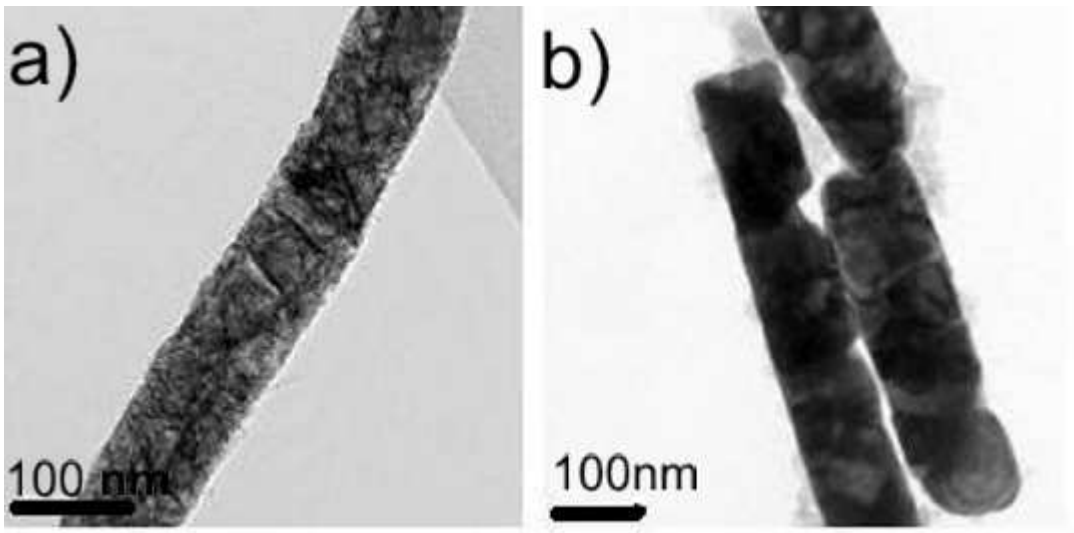


FIG. 5.8 – Images TEM de nanofil de FePt ($\phi = 100$ nm) a) avant et b) après recuit à 700°C.

Une caractérisation structurale par diffraction de rayons X (en réflexion symétrique $\theta/2\theta$) a aussi été faite sur l'ensemble de ces fils encore dans la membrane d'alumine. On reporte sur la figure 5.9 un spectre de diffraction de rayons X obtenu sur les fils de composition $Fe_{37}Pt_{63}$ ayant un diamètre de 100 nm et recuit à 750 °C durant 90 min. Ce spectre montre l'existence de plusieurs phases : la phase cubique de $FePt_3$ ainsi que la phase quadratique FePt $L1_0$. Un plus grand nombre de raie est attribué à la phase cubique $FePt_3$. Ceci est cohérent avec la composition mesurée. Les raies non indexées sont attribuées à des résidus d'Ag constituant le substrat.
Le raffinement des raies a permis de déterminer les paramètres de maille de la phase quadratique $L1_0$ et de la phase cubique $FePt_3$ ainsi formées. Le paramètre de maille de la phase cubique $FePt_3$ est estimé à 0.387 nm. Pour la phase quadratique, on obtient des valeurs de a = 0.386 nm et c = 0.370 nm, ce qui donne un rapport c/a de 0.958. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [Cebollada2002].

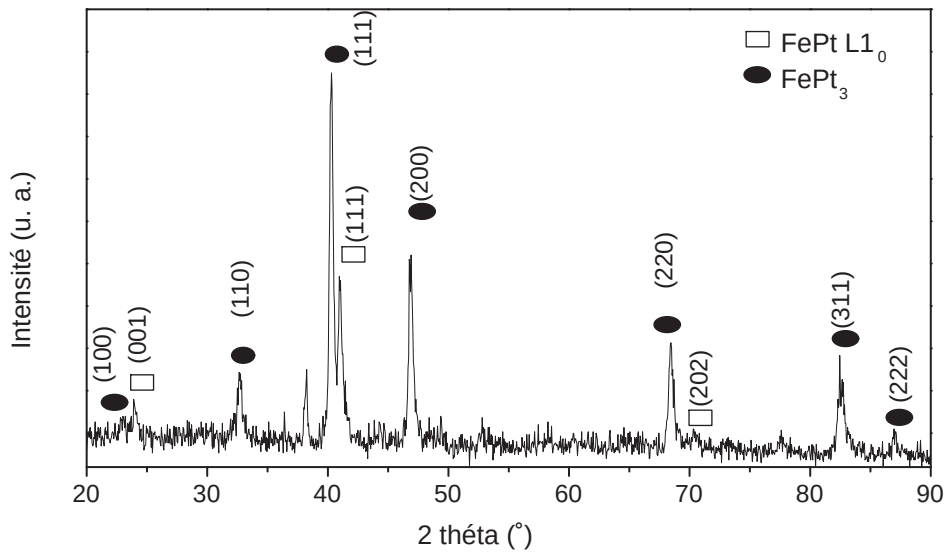


FIG. 5.9 – Spectres de diffraction de rayons X de nanofils de $Fe_{37}Pt_{63}$ après recuit à 750 °C durant 90 min. $\lambda_{Cu} = 1.541$ Å.

5.2.4 Propriétés magnétiques

Nous avons mesuré les aimantations de différents échantillons, élaborés à différentes tensions avant qu'ils soient recuits. Les moments magnétiques mesurés sont très faibles (de l'ordre de quelques 10^{-5} uem). A titre d'exemple, nous montrons sur la figure 5.10 une courbe d'aimantation avant recuit d'un échantillon élaboré à -0.85 V dans une membrane du laboratoire dont le diamètre des pores est de 100 nm. Mais après des recuits à des températures comprises entre 500 °C et 700 °C, on enregistre des moments assez élevés. Les figures 5.11 et 5.12 présentent les courbes d'aimantation de deux échantillons. Le premier a été déposé dans une membrane commerciale, dont le diamètre des pores est de 55 nm et la composition estimée est $Fe_{45}Pt_{55}$. Le second échantillon a été déposé dans une membrane du laboratoire dont le diamètre des pores est de 100 nm et la composition mesurée est $Fe_{37}Pt_{63}$.

Le champ magnétique est appliqué parallèlement et perpendiculairement aux fils. Une forte coercitivité de 1.1 Tesla est obtenue sur les nanofils de 55 nm et de 0.85 Tesla pour ceux de 100 nm. Ces valeurs de champ coercitif

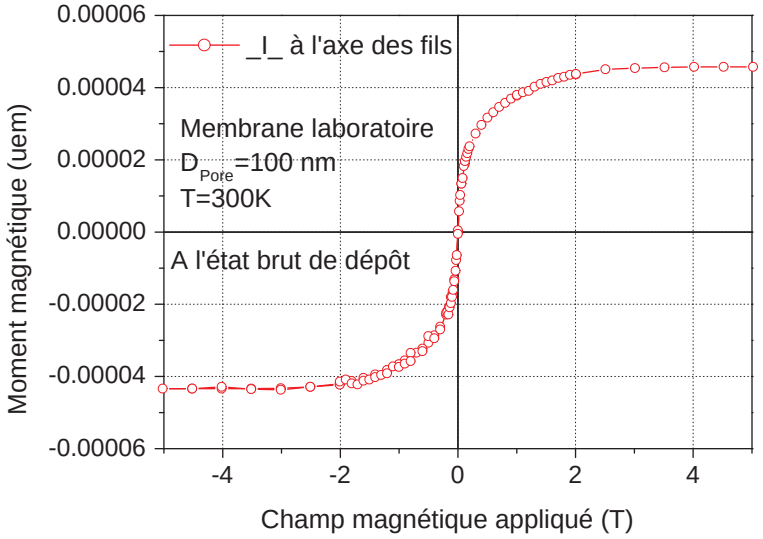


FIG. 5.10 – Cycle d'aimantation à 300 K de nanofils $Fe_{37}Pt_{63}$ à l'état brut de dépôt, $\phi = 100$ nm.

sont les plus grandes jamais obtenues à notre connaissance sur des nanofils de FePt élaborés par voie électrochimique. Toutefois, il faut remarquer que les cycles d'hystérésis sont typiques de matériaux présentant une large dispersion de champs coercitifs. Cela est cohérent avec la variation de composition observée le long des fils.

Comme pour le système CoPt, on observe, pour chacun des échantillons malgré des diamètres de pores différents, une très bonne superposition des courbes d'aimantation mesurées dans les deux directions de champ appliqué. Ce comportement isotrope montre que les directions des axes c de facile aimantation sont distribués de façon totalement aléatoire, comme dans le cas des fils de CoPt et pour la même raison.

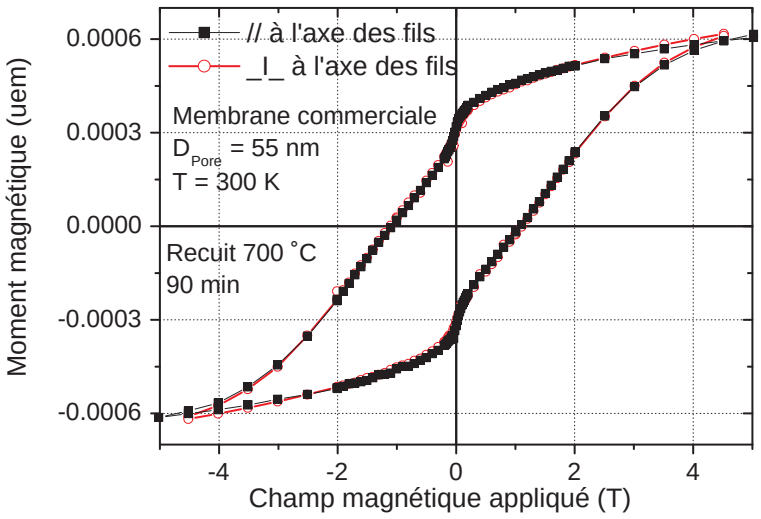


FIG. 5.11 – Cycle d'aimantation à 300 K de nanofils $Fe_{55}Pt_{45}$ après recuit à 700 °C durant 90 min, $\phi = 55$ nm.

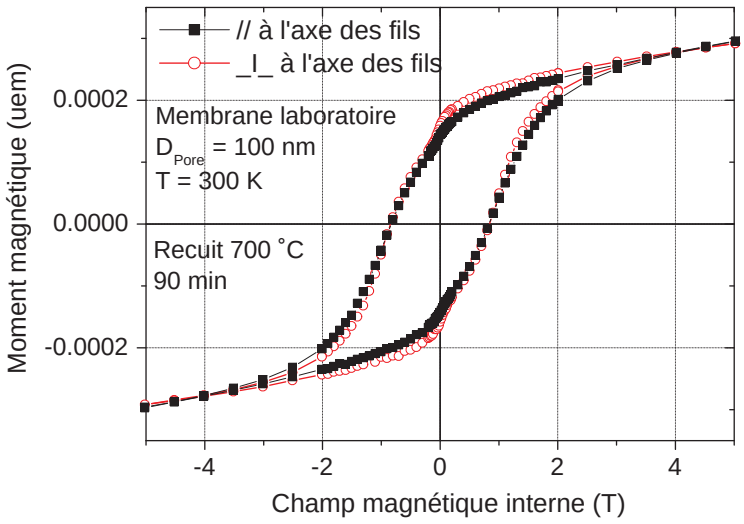


FIG. 5.12 – Cycle d'aimantation à 300 K de nanofils $Fe_{37}Pt_{63}$ après recuit à 700 °C durant 90 min, $\phi = 100$ nm.

Conclusion

Les résultats présentés sont encore préliminaires, néanmoins nous avons obtenu un champ coercitif de 1.1 Tesla pour des nanofils de 55 nm de diamètre. Le problème principal rencontré lors des dépôts du FePt en nanofils est la variation de composition de l'alliage. La composition dans ce système semble dépendre du diamètre des pores de la membrane utilisée. Ceci peut être dû à la variation du pH interfacial à l'intérieur des pores et à l'incorporation de l'oxygène qui conduit à la formation d'oxydes de fer. Toutefois, le recuit des nanofils de FePt a permis, non seulement, la formation de la phase ordonnée mais aussi de rompre les liaisons de l'oxyde de fer vu les valeurs assez élevées de moment magnétique enregistrées après le recuit.
Certains auteurs [Leistner2004] améliorent les propriétés magnétiques des films de FePt en faisant des recuits sous un flux d'hydrogène. Dans notre cas, le recuit sous vide s'est avéré suffisant pour les films et les nanofils de FePt.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de préparer un réseau de nano-objets de matériaux magnétiquement durs. Nous avons choisi de préparer des fils de CoPt et FePt par dépôt électrochimique dans des membranes d'alumine nanoporeuse. Le bain électrochimique que nous avons utilisé est le plus simple possible : il comprend seulement deux sels, un pour le cobalt soit $CoCl_2,6H_2O$ et un pour le platine soit K_2PtCl_6.

Nous avons réussi à réaliser des réseaux de nanofils de CoPt ayant des diamètres d'environ 70-80 nm et dont la coercitivité atteint 1.1 Tesla à température ambiante (et même 1.45 Tesla à basse température (10 K)). Cette valeur de champ coercitif est pratiquement identique à celles obtenues par d'autres auteurs [Mallet2005, Rhen2005], il y a un peu plus d'un an et semble correspondre à un optimum pour des fils élaborés par voie électrochimique. Nous avons principalement présenté les propriétés structurales et magnétiques de deux échantillons préparés dans les deux types de membranes que nous avons utilisées : des membranes faites au laboratoire par anodisation d'une couche d'aluminium (diamètres des fils de $\sim$ 70 nm) et des membranes commerciales (diamètres de $\sim$ 80 nm).

Les mesures magnétiques effectuées parallèlement et perpendiculairement à l'axe des fils montrent un comportement parfaitement isotrope. Cela s'explique par le fait que la phase quadratique anisotrope $L1_0$ est obtenue par recuit de la phase cubique déposée. Lors de ce recuit et de la transformation cubique-quadratique, il existe trois variants d'orientation ([100], [010] et [001]) possibles et équiprobables pour l'axe **c** de la phase $L1_0$. Cette distribution aléatoire a été confirmée par l'étude de texture effectuée sur les fils (figures de pôles). Une tentative pour favoriser une direction particulière par l'application d'un champ magnétique pendant le recuit et induire ainsi une

anisotropie n'a pas donné de résultats significatifs.

Mentionnons aussi que les qualités très différentes des deux types de réseau de pores utilisés ne semblent pas avoir d'influence sur les propriétés magnétiques et en particulier sur le champ coercitif des échantillons. Les paramètres (température, durée) du recuit sont les paramètres essentiels pour avoir une transformation la plus complète possible de la phase cubique déposée en la phase quadratique ordonnée. Dans notre cas, la valeur de 0.972 du paramètre c/a est l'indication d'une transformation quasi complète.

Nous avons également présenté les premiers résultats obtenus sur la préparation et les propriétés des nanofils de FePt. La préparation de films et nanofils de FePt apparaît plus compliquée étant donné la facilité du fer à s'oxyder. D'ailleurs Les fils tels que déposés ne présentaient qu'un très faible moment magnétique. Cependant après recuit, les échantillons avaient retrouvé un moment magnétique, signe qu'une partie des oxydes s'était dissociée. Sur ces échantillons non optimisés en terme de recuit, des champs coercitifs de 1.1 Tesla sur des nanofils de 55 nm de diamètre et de 0.85 Tesla pour ceux de 100 nm ont été obtenus. Ce sont les valeurs les plus importantes jamais obtenues sur des fils préparés par voie électrochimique. Au vu des courbes d'aimantation, ces échantillons présentent certes des gradients de composition importants. Ces études demandent à être optimisées et poursuivies. Nous souhaitons en particulier essayer le dépôt en mode pulsé pour la fabrication des fils.

Nous avons préparé des fils dont le rapport d'aspect était très grand. La longueur des fils pouvait aller jusqu'à la longueur de la membrane d'alumine, dont l'épaisseur était nécessaire pour le maintien et la manipulation des échantillons. Mais dans un certain nombre d'applications (l'enregistrement perpendiculaire), on souhaiterait plutôt des fils très courts de l'ordre de cinq fois le diamètre des fils (soit de 100 à 500 nm) [Gapin2006]. Dans ce cas, la membrane d'alumine devra être préparée à partir de l'anodisation d'une couche d'aluminium de faible épaisseur (par exemple 500 nm) déposée sur un substrat par exemple de silicium. C'est la suite que nous souhaitons donner à ce travail.

Annexe

A.1 Les raies fondamentales et les raies de surstructure

La surstructure et le degré d'ordre peuvent être déterminés à partir du spectre de diffraction de rayons X. Les raies qui sont indépendantes du degré d'ordre sont appelées ' raies fondamentales ', par contre les raies qui apparaissent quand l'ordre est établi sont appelées 'raies de surstructures'. La différence entre ces deux types de raies est dans la parité des indices de miller (h, k, l) des plans atomiques. Le tableau A. 1 donne les règles de parité de ces indices pour chaque type de raies.

Type de structure	Les raies fondamentales	Les raies de surstructure
$L1_0$	h, k et l sont tous de même parité	h et k sont de parité différente de celle de l
$L1_2$	h, k et l sont tous pairs ou tous impairs	h, k et l ne sont tous ni pairs ni impairs

Tab. A.1 – Regles de parité des indices h, k et l pour les phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$

A.2 Evaluation du degré d'ordre à longue distance "S"

Le degré d'ordre à longue distance "S" est déterminé par l'arrangement des atomes constituant l'alliage. Pour un alliage contenant deux éléments simples A et B et qui est constitué d'une alternance de deux types de plans de concentrations différentes, comme dans le cas du CoPt et FePt,

Le degré d'ordre "S" est défini :

$$S = \frac{r_A - x_A}{y_B} = \frac{r_B - x_B}{y_A} \tag{A.1}$$

Avec :
r_A : la fraction de sites 'A' occupés par les bons atomes
x_A : la fraction atomique de l'élément A dans tout l'échantillon
y_B : la fraction de sites 'B'.

Le paramètre d'ordre à longue distance peut être déduit du rapport des intensités intégrées d'un pic de surstructure (I_{001}) et d'une raie fondamentale (I_{002}). Toutefois, il faut faire plusieurs corrections à l'intensité intégrée. Les facteurs correctifs sont liés à la géométrie, à la polarisation et à la largeur du pic dans l'espace réciproque. Le degré d'ordre s'écrit alors :

$$S = \left[\frac{I_{001}}{I_{002}} \times \left(\frac{F_f}{F_s}\right)^2 \times \frac{(L.A.D)_f}{(L.A.D)_s}\right]^{1/2} \text{[Christodoulides2001]} \tag{A.2}$$

Où :
I_{00l} : l'intensité intégrée.
F : facteur de structure.
L : facteur de polarisation de Lorentz.
A : facteur d'adsorption.
D : facteur de température.
Les indices 'f' et 's' se réfèrent aux réflexions 'fondamentales' et de 'surstructure'.
Une autre façon d'évaluer "S" suppose que l'ordre peut être déduit du rapport c/a [Roberts1954] à partir de l'expression suivante :

$$S = \left(\frac{1 - \frac{c}{a}}{1 - (\frac{c}{a})_{eq}}\right)^{1/2} \tag{A.3}$$

Où $(\frac{c}{a})_{eq}$ est le rapport des paramètres de la maille quadratique obtenue à l'état d'équilibre où l'ordre est complet.

Les figures A.1 montrent les pics de surstructure (100) et (200) de nanofils

de CoPt recuits à 700 °C durant 80 min. A partir des intensités intégrées de ces pics et en utilisant la relation A.2, le degré d'ordre S est estimé à 0.9. A partir de la relation A.3, le degré d'ordre est très proche de 1.

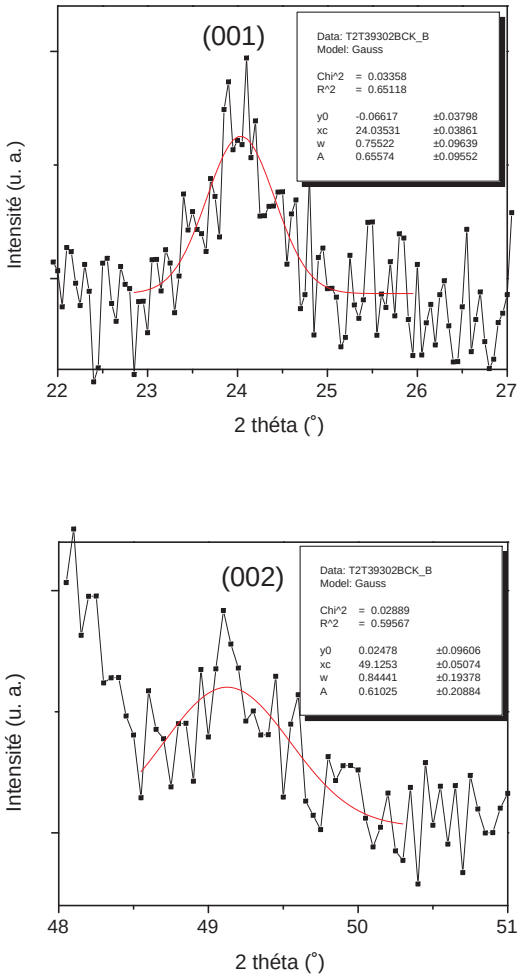


FIG. A.1 – Intensités intégrées des pics (001) et (002) de nanofils de CoPt recuit à 700 °C, 80 min

A.3 Indexation des raies dans la maille pseudo-cubique et la maille quadratique primitive

L'indexation des raies des spectres de DRX des phases $L1_0$ et $L1_2$ du CoPt ou le FePt peut se faire dans la maille conventionnelle (pseudo-cubique) ou la maille primitive (quadratique) (Cf. Fig. 1.1). La correspondance des plans dans ces deux configurations est résumée dans les tableaux A. 2 et A. 3. A titre d'exemple, nous rapportons les fiches ASTM de la phase $L1_0$ du CoPt.

h k l	d_{hkl}	2 θ
0 1 0	3.8000	23.397
0 0 1	3.7000	24.039
1 1 0	2.6870	33.327
1 0 1	2.6509	33.794
1 1 1	2.1742	41.512
0 2 0	1.9000	47.848
0 0 2	1.8500	49.226
1 2 0	1.6994	53.923
2 0 1	1.6902	54.242
0 1 2	1.6634	55.190
1 2 1	1.5443	59.858
1 1 2	1.5238	60.750
2 2 0	1.3435	69.989
2 0 2	1.3255	71.084
0 3 0	1.2667	74.932
2 2 1	1.2628	75.199
2 1 2	1.2515	75.998
0 0 3	1.2333	77.325
1 3 0	1.2017	79.762
3 0 1	1.1984	80.024
0 1 3	1.1731	82.114
1 3 1	1.1429	84.778
1 1 3	1.1209	86.849
2 2 2	1.0871	90.271
2 3 0	1.0539	93.953
3 0 2	1.0452	94.988
2 0 3	1.0345	96.285
2 3 1	1.0136	98.955
3 1 2	1.0077	99.740
2 1 3	0.9982	101.052
0 4 0	0.9500	108.398
0 0 4	0.9250	112.811
1 4 0	0.9216	113.443
4 0 1	0.9202	113.725
2 3 2	0.9158	114.573
2 2 3	0.9086	116.001
1 0 4	0.8988	118.029
3 3 0	0.8957	118.690

h k l	d_{hkl}	2 θ
0 0 1	3.7000	24.039
0 1 0	2.6870	33.327
0 1 1	2.1742	41.512
1 1 0	1.9000	47.848
0 0 2	1.8500	49.226
1 1 1	1.6902	54.242
0 1 2	1.5238	60.750
0 2 0	1.3435	69.990
1 1 2	1.3255	71.085
0 2 1	1.2628	75.199
0 0 3	1.2333	77.325
1 2 0	1.2017	79.762
1 2 1	1.1429	84.778
1 0 3	1.1209	86.849
0 2 2	1.0871	90.271
1 1 3	1.0345	96.285
1 2 2	1.0077	99.740
2 2 0	0.9500	108.398
0 0 4	0.9250	112.811
2 2 1	0.9202	113.725
2 0 3	0.9086	116.001
0 3 0	0.8957	118.690

TAB. A.2 – Fiche ASTM de la phase ordonnée $L1_0$, *Lambda* : 1.54100 Å
Groupe d'espace : P4/MMM
Maille conventionnelle : a= b= 3.8000 Å et c= 3.7000 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Maille Primitive : a= b= 2.687 Å et c= 3.7000 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90$

Bibliographie

[Abes2006] M. Abes, M.V. Rastei, J. Vénuat, L.D. Buda-Prejbeanu, A. Carvalho, G. Schmerber, J. Arabski, E. Beaurepaire, J.P. Bucher, A. Dinia, V. Pierron-Bohnes, Materials Science and Engineering : B, 126, 207 (2006).

[Abes2004] M. Abes, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2004).

[Almawlawi1991] D. Almawlawi, N. Coombs et M. Moskovits, J. Appl. Phys. 70 (8), 4421 (1991).

[Allongue2006] P. Allongue, F. Maroun, J. Phys. : Condens. Matter 18, S97 (2006).

[Asoh2001] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura et H. Masuda, J. Electrochem. Soc. 148(4), B152 (2001).

[Barmak1996] K. Barmak, R. A. Ristau, K. R. Coffey, M. A. Parker et J. K. Howard, J. Appl. Phys. 79, 5330 (1996).

[Bennett1987] L. H. Bennett, D. S. Lashmore, M. P. Dariel, M. J. Kaufman, M. Rubinstein, P. Lubitz, O. Zadok et J. Yahalom, J. Magn. Magn. Mat. 67, 239 (1987).

[Boer1988] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema et A. K.Niessen, Elsevier Science - North Holland, Amsterdam, 1re édition (1988).

[Cavallotti1998] P. L. Cavallotti, N. Lecis, H. Fausser, A. Zielonka, J. P. Celis, G. Wouters, J. Machadoda Silva, J. M. Brochado Oliveira et M. A. Sà, Surf. Coat. Tech. 105, 232 (1998).

[Cebollada2002] A. Cebollada, R. F. C. Farrow et M. F. Toney, Magnetic Nanostructures, Ed. H. S. Nalwa (2002).

[Chen2000] Chen Chen, Osamu Kitakami, Satoshi Okamoto, and Yutaka Shimada, Appl. Phys. Lett., 76, 3218 (2000).

[Christodoulides2000] J.A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J. Appl. Phys., 87, 6938 (2000).

[Christodoulides2001] J.A. Christodoulides, P. Farber, M. Daniil, G.C. Hadjipanayis, V. Skumryev, A. Simopoulos, D. Weller, IEEE Trans. Magn. 37, 1292 (2001).

[Chappert2006] C. Chappert et A. Barthélémy, Nanosciences, chap. 14, (2006).

[Chu2004] S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada et K. Kurashima, J. Phys. Chem. 108, 5582 (2004).

[Chu2005] S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, Y. Kanke et K. Kurashima, J. Electrochem. Soc. 152, C42 (2005).

[Cowburn2000] R.P. Cowburn, D.K. Koltsov, A.O. Adeyeye et M.E.Welland, J. Appl. Phys. 87, 7067 (2000).

[Currie1966] R. A. Mc Currie et P. Gaunt, Philos.Mag. 13, 567 (1966).

[Currie1993] B.M. Lairson et B.M. Clemens, Appl. Phys. Lett. 78, 1438 (1993).

[Dahmane2006] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, J. Phys. D : Appl. phys. 39, 4523 (2006).

[Dahmani1985] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, Phys. Rev. Lett. 55, 1208 (1985).

[Eagleton2005] T.S. Eagleton, J. Mallet, X. Cheng, J. Wang, C.L. Chien et P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 152, C27 (2005).

[Ebihara1983] K. Ebihara, H. Takahashi et M. Nagayama, J. Metal Surf. Fin. Soc. Jpn. 34, 548 (1983).

[Encinas2001] A. Encinas-Oropesa, M. Demand et L. Piraux, Phys. Rev. B 63, 104415 (2001).

[Ersen2003] O. Ersen, V. Parasote, V. Pierron-Bohnes, M.C. Cadeville, C. Ulhaq-Bouillet, J. Appl. Phys. 93, 2987 (2003).

[Eurin1969] P. Eurin et J. Pauleve, IEEE Trans. Magn. 3, 216 (1969).

[Fert1999] A. Fert, L. Piraux, J. Magn. Magn. Mat.200, 338 (1999).

[Fredriksson2003] P. Fredriksson, Doctoral dissertation, Royal Institute of Technologie, Stockholm (2003).

[Gao2006] T. R. Gao, L. F. Yin, C. S. Tian, M. Lu, H. Sang, S. M. Zhou, J. Magn. Magn. Mat.300, 471 (2006).

[Gapin2006] A.I. Gapin, X.R. Ye, J.F. Aubucuon, L.H. Chen, Y.J. Tang, S. Jin, J. Appl. Phys. 99, 08G902 (2006).

[Grange2000] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.P. Kappler, A. Rogalev, Phys. Rev. B. 62, 1157 (2000).

[Haï2003] Haï, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2003).

[Henry2001] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J.-M. George, and J.-L. Duvail, Eur. Phys J. B 20, 35 (2001).

[Huang2002] Y. H. Huang, H. Okumura, et G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. 91, 6869 (2002).

[Ichihara2005] S. Ichihara, M. Ueda, T. Den, IEEE-Trans.Magn. 41, 3349 (2005).

[Ichitsubo2004] T. Ichitsubo, K. Tanaka, M. Koujina, M. Kawashima and M. Hirao, Jnp. J. Appl. Phys., 43, 273 (2004).

[Ito2004] H. Ito, T. Kusunoki, H. Saito, S. Ishio, J. Magn. Magn. Mat. 272-276, 2180 (2004).

[Itoh2004] Y. Itoh, T. Aoyagi, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, A. Itoh et T. Kotayama, Jap. J. Appl.Phys. 43 (12), 8040 (2004).

[Ivanov1973] O. A. Ivanov, L. V. Solina et V. A. Demshina, Phys. Met. Metallogr. 35, 81 (1973).

[Janak1978] J. F. Janak V. L . Moruzzi et A . R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon Press, New York (1978).

[Jeong2000] S. Jeong, Yu-Nu Hsu, M.E. McHenry et D.E. Laughlin, J. App. Phys. 87, 6950 (2000).

[Jeong2001] S. Jeong, M.E. McHenry et D.E. Laughlin, IEEE Trans. Magn. 37, 1309, 2001.

[Jessensky1998] O. Jessensky, F. Müller et U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 72, 1173 (1998).

[Joannopoulos1995] J. D. Joannopoulos, Princeton Univ. Press, Princeton (1995).

[JPK2003] JPK Instruments AG - www.jpk.com

[Kanazawa2000] H. Kanazawa, G. Lauhoff et T. Suzuki, J. App. Phys. 87, 6143 (2000).

[Karanasos2000] V. Karanasos, I. Panagiotopoulos, D.Niarchos, H. Okumura, G.C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. 88, 2740 (2000).

[Kawai1975] S. Kawai and R. Ueda, J. Electrochem. Soc. 122, 32 (1975).

[Lairson1993] B.M. Lairson, M.R. Visokay, E.E. Marinero, R. Sinclair, B.M. Clemens, J. Appl. Phys. 74, 1922 (1993).

[Lee2006] W. Lee, R. Ji, U. Gösele et K. K. Nielsch, Nature Mat. 5, 741 (2006).

[Leistner2004] K. Leistner, J. Thomas, H. Schlörb, M. Weisheit, L. Schultz, S. Fahler, Appl. Phys. Lett. 85, 3498 (2004).

[Leistner2004] K. Leistner, E. Backen, B. Schüpp, M. Weisheit, L. Schultz, H. Schlörb et S. Fähler, J. Appl. Phys. 95 (11), 7267(2004).

[Leroux1988] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden et F. Hinz, J. Phys. F : Met. Phys. 18, 2033 (1988).

[Lin1992] C.J. Lin et G. Gorman, Appl. Phys. Lett. 61, 1600 (1992).

[Liu1998] J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu, D. J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett. 72 (4), 483 (1998).

[Mallet2004] J. Mallet, K. Yu-Zhang, C.L. Chien, T.S. Eagleton et P.C. Searson, App. Phys. Lett. 84, 3900 (2004).

[Mallet2005] J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Màtéfi-Tempfli, M. Màtéfi-Tempfli et L. Piraux, J. Phys. D : Appl. Phys. 38, 909 (2005).

[MagnétismeI2000] Magnétisme-Tome I :Fondements, Ed. EDP Sciences (2000).

[Maret1999] M. Maret, M.C. Cadeville, A. Herr, R. Poinsot, E. Beaurepaire, S. Lefebvre, M. Bessière, J. Magn. Magn. Mat. 191, 61 (1999).

[Martin1994] C. R. Martin, Science, 266, 1961 (1994).

[Martin2003] J.I. Martin, J. Nogués, Kai Liu, J.L. Vicent, Ivan K. Schuller, J. Magn. Magn. Mat.256, 449 (2003).

[Masuda1995] H. Masuda et K. Fakuda, Science 268, 146 (1995).

[Masuda1997] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao et T. Tamamura, Appl. Phys. Lett. 71 (19), 2770 (1997).

[Masuda1997b] H. Masuda, F. Hasegawa et S. Ono, J. Electrochem. Soc. 144 (5), L127 (1997).

[Masuda1998] H. Masuda, K. Yada et A. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1340 (1998).

[Masuda2001] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, Advanced Materials 13, 189 (2001).

[McMichael1992] R.D. McMichael, U. Atzmony, C. Beauchamp, L.H. Bennett, L.J. Swartzendruber, D.S. Lashmore et L.T. Romankiw, J. Magn. Magn. Mater. 113, 149-154 (1992).

[Mikulskas2001] I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomasiümas et J. G. Dumas, Adv. Mater. 13, 1574 (2001).

[Monev1999] M. Monev, I. Krastev et A. Zielonka, J. Phys. Cond. Matt. 11, 10033 (1999).

[Moser2002] A. Moser, K. Takano, D.T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E.E. Fullerton, J.Phys. D : Appl. Phys. 35, R157 (2002).

[Néel1954] L. Néel, J. Phys. Rad. 4, 15 (1954).

[Netzelmann1990] U. Netzelmann, J. Appl. Phys. 68 , 1800 (1990).

[Nosang2003] V. Nosang, N. V. Myung, D.Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, J. Magn. Magn. Mat. 265, 189 (2003).

[O'Sullivan1970] J. P. O'Sullivan et G. C. Wood, Proc. R. Soc. London, Ser.A 317, 511 (1970).

[Parasote1999] V. Parasote, M.C. Cadeville, G. Garreau, E. Beaurepaire, J. Magn. Magn. Mat. 198-199, 375 (1999).

[Parkhutik1992] V. P. Parkhutik et V. I. Sheshulsky, J. Phys. D : Appl. Phys. 25, 1258 (1992)

[Piraux2005] L. Piraux, A. Encinas, L. Vila, S. Matefi-Tempfli, M. Matefi-Tempfli, M. Darques, F. Elhoussine, S. Michotte, J. Nanosci.Nanotech., 5, 372 (2005).

[Paulus2001] P.M. Paulus, F. Luis, M. KroK ll, G. Schmid, L.J. de Jongh, J. Magn. Magn. Mat. 224, 180(2001).

[Ristau1999] R.A. Ristau, K. Barmak, L.H. Lewis, K.R. Coffey et J.K. Howard, J. Appl. Phys. 86, 4527 (1999).

[Rhen2003] F.M.F. Rhen, G. Hinds, C. O'Reilly, et J.M.D. Coey, IEEE Trans. Magn. 39 (5), 2699 (2003)

[Rhen2004] F.M.F. Rhen, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mat. 272-276, e883 (2004).

[Rhen2005] F.M.F. Rhen, E. Backen et J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 97, 113908 (2005).

[Roberts1954] W. Roberts, "X-rays Measurements of order in CuAu" Acta Met. 2, 597 (1954).

[Rooney1995] P. W. Rooney, A. L. Shapiro, M. Q. Tran et F. Hellman. Phys. Rev. Lett. 75, 1843 (1995).

[Sanchez1989] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, M.C. Cadeville, J. Phys. : Condens. Matter 1, 491 (1989).

[Schwarzacher1999] Walther Schwarzacher, Electrochem. Soc. Inter., 20 (1999).

[Sauerbrey1959] G. Sauerbrey, Z. für Physik 155, 206 (1959).

[Sellmyer2001] D.J. Sellmyer, M. Zheng et R. Skomski, J. Phys. : Condens. Matter 13, R433 (2001).

[Shingubara1997] S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue et T. Takahagi, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7791 (1997).

[Shingubara2004] S. Shingubara, K. Morimoto, H. Sakaue, T. Takahagi, Electrochem. Solid-State Lett. 7, E15 (1997).

[Shima2004] T. Shima, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Appl. Phys. Lett. 85, 2571 (2004).

[Shimizu1992] K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, Philos. Mag. A66, 643 (1992).

[Siejka1977] J. Siejka, J. Electrochem. Soc. 124, 883 (1977).

[Sui2004] Y.C. Sui, R. Skomski, K.D. Sorge, J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett. 84, 1525 (2004).

[Stavroyiannis1999] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J.A. Christodoulides et G.C. Hadjipanayis, J. Magn. Magn. Mat. 193, 181 (1999).

[Stoner1948] E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A, 240, 599 (1948). Réédité dans IEEE Trans. Magn. 27, 3475-3518 (1991).

[Svedberg2004] E.B. Svedberg, J.J. Mallett, S. Sayan, A. J. Shapiro, W.F. Egelhoff, T. Moffat, Appl. Phys. Lett. 85, 1353 (2004).

[Synkera] Synkera Technology Inc, Longmont, CO80501, USA. Web :www.synkera.com/

[Tanaka2001] K. Tanaka, T. Ichitsubo, M. Koiwa, Mater. Sci. Engi., A312, 118 (2001).

[Terris2006] B.D. Terris, T. Thomson, J.Phys. D : Appl. Phys. 38, R199 (2006).

[Van Duzer] .Van Duzer, et C.W. Turner, "Principles of Superconductive Devices and Circuits".

[Villars1991] P. Villars and L. D. Culvert, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases." ASM, Materials Park, 1991.

[Wang2004] F. Wang, K. Hosoiri, S. Doi, N. Okamoto, T. Kuzushima, T. Totsuka, T. Watanabe, Electrochem. Comm. 6, 1149 (2004).

[Weinberger1990] P. Weinberger, Electron Scattering Theory for Ordered and disordered Matter, Clarendon Press, Oxford, 1990.

[Xray] X-Ray Diffraction, C. Suryanarayana, M. Grant Norton, Plenum Press. New York and London.

[Yamamoto1998] T. Yamamoto, T. Tezuka, M. Nishimaki, T. Ishiguro, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 5980 (1998).

[Yang1995] C. C. Yang et H. Cheh, J. Electrochem. Soc. 142, 3034 et 3040 (1995).

[Yasui2003] N. Yasui, A. Imada, et T. Den, App. Phys. Lett. 83, 3347 (2003).

[Yasui2006] M. Yasui, F. Farjami, D. Miyamoto, T. Fukuda et T. Kakeshita, J. Phys. Conf. Ser. 51, 311 (2006).

[Yokota2004] T. Yokota, L. Gao, S.H. Liou, M.L. Yan et D.J. Sellmyer, J. Appl. Phys. 95 (11), 7270 (2004).

[Yu-Nu-Hsu2003] Yu-Nu-Hsu, S. Jeong, D.E. Laughlin, D.N. Lambeth, J. Magn. Magn. Mat. 260, 282 (2003).

[Zana2002] I. Zana et G. Zangari, J. Appl. Phys. 91 (10), 7320 (2002).

[Zana2003] I. Zana et G. Zangari, Electrochem. Sol.-Stat. Lett. 6 (12), C153 (2003).

[Zana2004] I. Zana et G. Zangari, J. Magn. Magn. Mat. 272-276, 1698 (2004).

[Zangari1996] G. Zangari, P. Bucher, N. Lecis, P. L. Cavallotti, L. Callegaro, E. Puppin, J. Magn. Magn. Mat. 157-158, 256 (1996)

[Zhang1998] L. Zhang, H. S. Cho, F. Li, R. M. Metzger et W. D. Doyle, J. Matt. Sci. Lett. 17, 291 (1998).

[Zhu2001] Hao Zhu, Shaoguang Yang, Gang Ni, Shaolong Tang and Youwei Du, J. Phys. : Condens. Matter 13, 1727 (2001).

Table des figures

1.1 Maille primitive quadratique 15
1.2 Evolution des paramètres de maille et du rapport $\frac{c}{a}$ en fonction du pourcentage de Pt dans CoPt [Leroux1988] 16
1.3 Diagramme de phase du CoPt [Sanchez1989] 17
1.4 Diagramme de phase du FePt [Fredriksson2003] 19
1.5 Modèle de Stoner-Wohlfarth pour le retournement d'aimantation 28
1.6 Energie magnétique en fonction de l'angle θ pour différentes valeurs du champ appliqué $\vec{H}$. 28
1.7 Cycles d'hystérésis de la composante de l'aimantation dans la direction du champ appliqué. On a fait varier ϕ de 0 à $\pi/2$. h=H/H_A. 29

2.1 Schéma de principe d'un miscroscope électronique à balayage . 34
2.2 Configuration des détecteurs des imageries en électrons secondaires et rétrodiffusés 35
2.3 Schéma d'un microscope électronique en transmission 38
2.4 Magnétomètre à échantillon vibrant 40

3.1 a) Dispositif expérimental, b) Schéma électrique de principe du dispositif utilisé pour les dépôts électrochimiques [Allongue2006] 49
3.2 Microbalance à quartz : le quartz dans son support, adapté pour l'utilisation en électrochimie, connecté à l'oscillateur. . . 50
3.3 Formation des pores durant l'anodisation, d'après [Jessensky1998] 52
3.4 Les différentes étapes de formation des pores [JPK2003] 53
3.5 Dessin schématisant l'auto-organisation des pores dans l'alumine 55
3.6 Les différentes étapes de l'élaboration des membranes d'alumine 57

3.7 Images MEB de membranes élaborés à différentes tensions dans l'acide oxalique a) 20V, b) 40V, c) 60V et d) 80V et leur transformée de Fourier. 59

3.8 a) Image MEB de membrane d'alumine élaborée au laboratoire à 40 V dans l'acide oxalique 0.5 M, b) Images MEB des deux faces d'une membrane commerciale (Synkera). 61

3.9 Voltamétrie cyclique couplée à la micro-gravimétrie obtenues dans le bain III de CoPt 65

3.10 Voltamétrie cyclique couplée à la micro-gravimétrie du FePt . 68

4.1 Composition chimique des alliages Co_xPt_{1-x} en fonction du potentiel appliqué 74

4.2 Epaisseur des couches minces Co_xPt_{1-x} en fonction du potentiel appliqué pour un temps de dépôt de 400 sec 74

4.3 Spectres de diffraction de rayons X de couches minces de Co_xPt_{1-x} déposées à différents potentiels. 75

4.4 Evolution des valeurs de H_C de la couche mince de $Co_{50}Pt_{50}$ en fonction du temps de recuit à 600 °C 76

4.5 Images AFM de couches minces de CoPt :
a, b) avant recuit ; c, d) après recuit à 600°C durant 12 min . . 78

4.6 Cycles d'aimantation à 300 K de la couche mince $Co_{50}Pt_{50}$:
a) avant le recuit, b) après un recuit à 600 °C durant 36 min. 79

4.7 Evolution des valeurs du champ coercitif H_C des nanofils de $Co_{48}Pt_{52}$ en fonction du temps de recuit : a) recuit à 600°C, b) recuit à 700°C. 81

4.8 Imagerie MEB en vue transverse des membranes :
-(a) et (b) Images en électrons secondaires avant dépôt respectivement de la membrane faite au laboratoire et de la membrane commerciale.
- (c) et (d) Images en électrons rétrodiffusés après dépôt dans chaque membrane. 83

4.9 Spectres de diffraction de rayons X de nanofils de $Co_{0.48}Pt_{0.52}$:
(a) avant recuit, (b) après recuit à 700 °C. $\lambda_{Cu} = 1.541$ Å. . 84

4.10 Images TEM de nanofils de CoPt libérés de la membrane commerciale et clichés de diffraction électronique correspondant : (a et b) avant recuit, (c et d) après recuit à 700 °C durant 80 min. 85
4.11 Cycles d'aimantation à 300 K de nanofils avant recuit déposés dans des membranes de différentes porosités : a) $Co_{48}Pt_{52}$, P = 15% b) $Co_{42}Pt_{58}$, P = 35%. 87
4.12 Cycles d'aimantation à 300 K de nanofils recuit à 700°C durant 80 min :
a) $Co_{48}Pt_{52}$, membrane commerciale, porosité 15 %
b) $Co_{42}Pt_{58}$, membrane laboratoire, porosité 35 %. . . . 90
4.13 Figures de pôle obtenues sur l'échantillon $Co_{48}Pt_{52}$ à $2\theta = 33.25°$ (100), à $2\theta = 41.55°$ (111) et à $2\theta = 47.75°$ (200). . . . 92
4.14 Cycle d'aimantation à 10 K de nanofils $Co_{48}Pt_{52}$ après recuit à 700 °C durant 80 min (membrane commerciale). 93
4.15 Cycles d'aimantation mesurés à 300 K de nanofils $Co_{48}Pt_{52}$ recuits à 700 °C durant 80 min dans un champ magnétique H =7.5 T appliqué a) parallèlement aux fils, b) perpendiculairement aux fils - membrane commerciale. 94

5.1 Composition chimique des films de Fe_xPt_{1-x} en fonction du potentiel appliqué. 100
5.2 Spectres de diffraction de rayons X d'une couche mince de FePt déposée au potentiel de -0.8 V recuite à 600°C pour différents temps. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_α du cobalt ($\lambda_{K\alpha}$=1.7889 Å). 100
5.3 Cycles d'aimantation à 300 K de la couche mince $Fe_{50}Pt_{50}$ a) avant recuit, b) après un recuit à 600 °C durant 24 min. . . 101
5.4 Evolution du champ coercitif H_C en fonction du potentiel de dépôt après un recuit à 700 °C (60 min) a) diamètre de pore de 100 nm, b) diamètre de pore de 55 nm. 103
5.5 Images MEB en électrons rétrodiffusés de nanofils de FePt ayant un diamètre de 100 nm a) Vue d'ensemble, b) Zoom sur la partie supérieure des fils. 104
5.6 Images TEM d'un ensemble de nanofils de FePt avant recuit : a) extrémité sombre, b) extrémité claire. 104

5.7 Spectres en dispersion d'énergie sur un fil avant recuit : a) extrémité sombre, b) extrémité claire. 105
5.8 Images TEM de nanofil de FePt (ϕ = 100 nm) a) avant et b) après recuit à 700°C. 106
5.9 Spectres de diffraction de rayons X de nanofils de $Fe_{37}Pt_{63}$ après recuit à 750 °C durant 90 min. λ_{Cu} = 1.541 Å. 107
5.10 Cycle d'aimantation à 300 K de nanofils $Fe_{37}Pt_{63}$ à l'état brut de dépôt, ϕ = 100 nm. 108
5.11 Cycle d'aimantation à 300 K de nanofils $Fe_{55}Pt_{45}$ après recuit à 700 °C durant 90 min, ϕ = 55 nm. 109
5.12 Cycle d'aimantation à 300 K de nanofils $Fe_{37}Pt_{63}$ après recuit à 700 °C durant 90 min, ϕ = 100 nm. 109

A.1 Intensités intégrées des pics (001) et (002) de nanofils de CoPt recuit à 700 °C, 80 min 119

Abstract

The main purpose of this work is to prepare CoPt and FePt nanowires by electrodeposition in nanoporous aluminum membranes. The electrochemical bath was composed of only two salts (chlorides), one for the cobalt ($CoCl_2$, $6H_2O$) and one for platinum (K_2PtCl_6). We succeeded preparing networks of CoPt nanowires with diameters of about 70-80 nm and a coercivity of 1.1 Tesla at room temperature. These magnetically hard materials present the tetragonal phase $L1_0$ obtained after annealing at 700 °C the cubic phase of the deposited state. We studied the structural and magnetic properties of samples prepared in the two types of membranes that we used : membranes done in the laboratory by anodisation of an aluminum layer and commercial membranes. The magnetic measurements, carried out parallel and perpendicular to the axis of the wires, show a perfectly isotropic behavior. The quality of the two network types of pores does not seem to have an influence on the magnetic properties and in particular on the coercive field of the studied samples. The annealing parameters (temperature, time) are essential to obtain the most complete transformation from the deposited cubic phase into the tetragonal ordered $L1_0$ phase. The preparation of FePt nanowires was more complicated due to the ease of iron to form oxides. We have anyway succeeded preparing networks of FePt nanowires of 55 nm of diameter with a coercivity of 1.1 Tesla but inhomogeneous in composition.

Key words

$L1_0$ FePt, $L1_0$ CoPt, nanowires, electrodeposition, porous alumina membrane, anodisation.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est de préparer des fils de CoPt et FePt par dépôt électrochimique dans des membranes d'alumine nanoporeuse. Le bain électrochimique que nous avons utilisé comprend seulement deux sels (des chlorures), un pour le cobalt ($CoCl_2$, $6H_2O$) et un pour le platine (K_2PtCl_6). Nous avons réussi à réaliser des réseaux de nanofils de CoPt ayant des diamètres d'environ 70-80 nm et dont la coercitivité atteint 1.1 Tesla à température ambiante. Ces matériaux magnétiquement durs présentent la phase quadratique $L1_0$ obtenue après un recuit à 700 °C de la phase cubique déposée. Nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques d'échantillons préparés dans les deux types de membranes que nous avons utilisées : des membranes faites au laboratoire par anodisation d'une couche d'aluminium et des membranes commerciales. Les mesures magnétiques effectuées parallèlement et perpendiculairement à l'axe des fils montrent un comportement parfaitement isotrope. La qualité des deux types de réseau de pores utilisés ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés magnétiques et en particulier sur le champ coercitif des échantillons étudiés. Les paramètres (température, durée) du recuit sont les paramètres essentiels pour obtenir la transformation la plus complète possible de la phase cubique déposée en la phase quadratique ordonnée $L1_0$. La préparation de nanofils de FePt s'est révélée plus compliquée du fait de la facilité du fer à former des oxydes. Nous avons tout de même réussi à préparer des réseaux de nanofils de FePt de 55 nm de diamètre avec une coercitivité de 1.1 Tesla mais non homogènes en composition.

Mots clés

FePt $L1_0$, CoPt $L1_0$, nanofils, dépôt électrochimique, membrane d'alumine poreuse, anodisation.