



HAL
open science

Elaboration et étude du comportement de micro / nanoparticules antiferromagnétiques synthétiques pour applications biotechnologiques

Paul Balint

► **To cite this version:**

Paul Balint. Elaboration et étude du comportement de micro / nanoparticules antiferromagnétiques synthétiques pour applications biotechnologiques. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: 2011GRENT021 . tel-00638878

HAL Id: tel-00638878

<https://theses.hal.science/tel-00638878v1>

Submitted on 7 Nov 2011

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **MICRO&NANO ELECTRONIQUE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Paul BALINT

Thèse dirigée par **Bernard DIENY** et
codirigée par **Hélène JOISTEN**

préparée au sein du **Laboratoire SPINTEC UMR 8191**
CEA/CNRS/UJF/Grenoble-INP
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,**
Automatique & Traitement du Signal

Elaboration et étude du comportement de micro / nanoparticules antiferromagnétiques synthétiques pour applications biotechnologiques

Thèse soutenue publiquement le **24 mai 2011**,
devant le jury composé de :

Mme Françoise HIPPERT

Professeur, Grenoble-INP, Président

M. Bernard DOUDIN

Professeur, Université de Strasbourg, Rapporteur

Mme Véronique DUPUIS

Directrice de recherche, Université Claude Bernard Lyon 1, Rapporteur

M. Luc LECHEVALLIER

Maître de conférence, Université de Cergy-Pontoise, Membre

M. Bernard DIENY

Directeur de recherche, CEA Grenoble, Directeur de thèse

Mme Hélène JOISTEN

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Co-encadrant de thèse



Remerciements

Tout d'abord je remercie la Région Rhône-Alpes pour le soutien financier apporté à ce travail. Ensuite, je remercie Bernard Dieny de m'avoir proposé ce sujet de recherche si intéressant et de m'avoir guidé dans le domaine du magnétisme.

Je tiens à remercier d'une façon particulière Hélène Joisten pour l'encadrement de cette thèse du début jusqu'à la fin.

Un grand merci également à Stéphane Auffret et à Philippe Sabon pour leur aide du côté de la technologie.

Merci à tous les autres collègues du laboratoire pour leur accueil chaleureux au sein du groupe.

Merci à tous les membres du jury d'avoir accepté cette charge et de m'avoir fait l'honneur de prendre part à ce jury.

Table des matières

INTRODUCTION	5
Chapitre 1 - les nanoparticules magnétiques pour la biologie - généralités	7
1.1. Les particules magnétiques pour la biologie	7
1.1.1. Intérêt des particules magnétiques pour la biologie.....	7
1.1.2. Fonctionnalisation des particules.....	8
1.1.3. Action à distance d'un champ magnétique	8
1.1.4. Les nanoparticules magnétiques en biomédecine	9
1.2. Propriétés magnétiques des particules.....	11
1.2.1. Notions fondamentales	11
1.2.2. Superparamagnétisme.....	13
1.3. Applications biomédicales particulières.....	14
1.3.1. Séparation magnétique	14
1.3.2. Délivrance ciblée de médicaments	17
1.3.3. Imagerie magnétique	18
1.3.4. Hyperthermie.....	20
1.4. Les nanoparticules magnétiques réalisées à SPINTEC.....	23
1.5. Sujet et plan de la thèse.....	23
1.6. Références.....	24
Chapitre 2 - Matériaux antiferromagnétiques synthétiques.....	29
2.1. Introduction.....	29
2.2. Modèles de couplage d'échange	29
2.2.1. Couplage bilinéaire.....	30
2.2.1.1 Modèle RKKY	30
2.2.1.2 Modèle du puits quantique.....	32
2.2.1.3. Unification des deux modèles (P. Bruno)	33
2.2.2. Couplage biquadratique.....	34
2.2.2.1 Modèle des interfaces rugueuses.....	35
2.2.2.2 Modèle du spin flottant	36
2.2.2.3. L'effet de proximité magnétique.....	36
2.2.3. Paroi de Bloch planaire	38
2.2.3.1 Définition.....	38
2.2.3.2. Modélisation	39
2.2.3.3 Représentation de la paroi de Bloch planaire.....	42
2.2.3.4. Forme de la courbe d'hystérésis.....	43
2.3. Etude de tricouches FM / Ru / FM.....	44
2.3.1. Méthode de détermination des constantes de couplage	44
2.3.1.1. Détermination à partir des courbes d'hystérésis	45
2.3.1.2. Détermination à partir des courbes de magnétorésistance	46
2.3.2. Etude de Co/Ru/Co.....	46
2.3.3. Etude de tricouches NiFe/Ru/NiFe.....	49
2.3.3.1 Comparaison du couplage Co/Ru/Co et NiFe/Ru/NiFe	49
2.3.3.2 Présence d'anisotropie planaire	52
2.3.4.1. Motivation pour éviter le phénomène d'autopolarisation	55
2.3.4.2 Contrôle de la susceptibilité en jouant sur le nombre de répétitions	56
2.4. Références.....	58
Chapitre 3 Micro / nanotechnologie pour les particules magnétiques.....	60
3.1. La lithographie optique	60
3.2. La nano-impression.....	63
3.3. Réalisations technologiques des nanoparticules.....	64

3.3.1.	Premier essai : particules réalisées sur le sommet des plots de résine	64
3.3.2.	Deuxième essai : particules réalisées au fond des trous	70
3.4.	Références.....	75
Chapitre 4	Comportement des particules magnétiques en solution.....	76
4.1.	Introduction.....	76
4.2.	Expression des forces et interactions dipolaires en solution	77
4.3.	Déplacement des particules en solution	78
4.3.1.	Installation expérimentale.....	78
4.3.2.	Effet des champ et gradient de champ magnétiques.....	80
4.4.	Agglomération des particules.....	82
4.4.1.	Chaînes linéaires - interactions.....	82
4.4.2.	Observations de nos particules : chaînes linéaires et réseaux 2D.....	85
4.5.	Autopolarisation.....	89
4.5.1.	Influence du matériau SAF sur la susceptibilité magnétique.....	89
4.5.2.	Particules en solution : phénomène d'autopolarisation	93
4.5.3.	Particules en solution : phénomène de dispersion	95
4.5.4.	Modèle autoconsistant de la chaîne de dipôles	95
4.5.5.	Condition de stabilité : seuil de susceptibilité	96
4.6.	Effets de champs magnétiques alternatifs ou tournants	98
4.7.	Particules actionnées ou déplacées par un champ magnétique et non par un gradient : inventions et perspectives	100
4.7.1.	Les micro- nano- nageurs artificiels à flagelles magnétiques	101
4.7.2.	Les micro- nano- pinces magnétiques	103
4.7.2.1	Principe de l'actionnement magnétostatique de la pince	103
4.7.2.2	Technologie particulière à la pince magnétique.....	105
4.7.2.3	Perspectives pour les particules-pinces magnétiques.....	108
4.8.	Conclusion sur l'étude du comportement des particules	109
4.9.	Références.....	110
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	112

Introduction

Dans le domaine des biotechnologies, les particules magnétiques sont de plus en plus utilisées dans diverses applications telles que la délivrance ciblée de molécules de traitement (« Drug delivery »), la séparation de molécules ou de cellules en suspension, les traitements de cancer par hyperthermie ou par vibrations conduisant à l'apoptose des cellules cancéreuses, la croissance orientée de tissus biologiques, les agents de contraste en imagerie médicale (IRM), etc.

L'état de l'art montre l'importance des particules magnétiques pour les biotechnologies et leurs perspectives pour l'aide au diagnostique et à la thérapeutique. L'intérêt de ce type d'objets réside dans la possibilité d'exercer à distance une force sur ces particules par l'application d'un champ magnétique. Les particules magnétiques pour les biotechnologies sont classiquement préparées par voie chimique « bottom-up » conduisant à la formation de solutions colloïdales. Les plus souvent utilisées sont des particules superparamagnétiques d'oxydes de fer (magnétite Fe_3O_4 ou maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ou de cobalt ou de fer, de formes quasisphériques, recouvertes d'une enveloppe inorganique ie de silice ou d'or les rendant biocompatibles.

Notre travail de thèse s'est inscrit dans le démarrage d'un nouvel axe de recherche du laboratoire SPINTEC, se consacrant au développement et à l'étude de micro / nanoparticules magnétiques pour les applications biotechnologiques, en utilisant de manière innovante les matériaux magnétiques destinés au départ à l'enregistrement magnétique et à la spintronique, et les techniques des micro ou nanotechnologies. Contrairement aux particules magnétiques classiques, les particules mises en œuvre dans la thèse sont élaborées par une approche de type « top-down ». Les matériaux utilisés sont antiferromagnétiques synthétiques, constitués de multicouches magnétiques de Co ou de NiFe couplées à travers le matériau non magnétique Ru, étant conçus pour imiter le superparamagnétisme. De plus nos particules ont une aimantation au moins deux fois plus fortes et une susceptibilité magnétique pouvant être deux ordres de grandeur supérieure à celles des particules conventionnelles obtenues par voie chimique.

Le chapitre 1 situe le contexte dans lequel les nanoparticules magnétiques sont utilisées par les biotechnologies et décrit leur intérêt dans le domaine médical. Il présente les notions fondamentales de magnétisme utilisées dans ce cadre, et détaille certaines applications biomédicales particulières.

L'étude et la caractérisation des matériaux magnétiques, aboutissant à un choix de matériaux, ont constitué la première partie du travail de thèse, et sont présentées dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 montre les diverses étapes technologiques de fabrication des particules, qui ont nécessité des mises au point et choix techniques approfondis pour obtenir finalement la maîtrise de l'élaboration des particules et de leur dispersion en solution.

Enfin dans le chapitre 4, nous présentons l'étude consacrée au comportement des particules en suspension soumise à un champ magnétique appliqué et observées sous un microscope optique numérique. Nous avons abouti à des observations et modélisations du comportement des particules antiferromagnétiques synthétiques en solution. Les phénomènes d'agglomération et de dispersion de ces particules en solution ont pu être modélisés et contrôlés, résultat particulièrement intéressant pour les biotechnologies (APL publié en 2010).

Cette activité naissante à SPINTEC ayant trouvé un fort intérêt auprès des laboratoires de biologie, répond à une forte demande de la recherche biomédicale. Les résultats déjà obtenus au cours de cette thèse engagent à poursuivre dans cette voie de recherche.

Chapitre 1 - les nanoparticules magnétiques pour la biologie - généralités

1.1. Les particules magnétiques pour la biologie

Depuis l'antiquité, les matériaux magnétiques ont été une source d'inspiration pour l'exploitation de leurs propriétés. Ainsi, les Chinois ont constaté qu'un petit aimant s'oriente dans le champ magnétique terrestre et ont réalisé les premières boussoles. Par la suite Avicenne, médecin et philosophe persan, a recommandé des grains de magnétite pris avec du lait pour éliminer les effets de l'ingestion accidentelle de rouille. Les aimants ont été également utilisés pour extraire des éclats de fer des yeux.

1.1.1. Intérêt des particules magnétiques pour la biologie

De nos jours où les technologies évoluent vers une miniaturisation toujours plus poussée, des micro ou nanoparticules magnétiques sont de plus en plus utilisées pour des applications dans le domaine des biotechnologies ou du biomédical. Les particules magnétiques conventionnelles les plus couramment utilisées sont en général préparées par voie chimique conduisant à la formation de solutions colloïdales (approche bottom-up). Elles peuvent être fonctionnalisées en fonction de l'application visée. Les particules magnétiques sont en particulier destinées aux applications médicales et biologiques, offrant des possibilités attrayantes pour la biomédecine. Mais elles peuvent être utilisées aussi dans d'autres domaines concernant la nanomécanique, la microfluidique, les ferrofluides...

En premier lieu, l'intérêt principal de ce type d'objet magnétique réside dans la possibilité d'exercer à distance une force ou une action sur les particules par l'intermédiaire d'un champ magnétique. La perméabilité magnétique des ces particules (souvent en oxyde de

fer (magnétite) est en général bien supérieure à celle des tissus humains ce qui permet d'exercer des forces sur les particules par l'application de gradient de champ magnétique.

Du point de vue de leurs tailles, les particules magnétiques ont pu être obtenues avec des dimensions proches de celles d'entités biologiques micro ou nanométriques. Leurs dimensions typiques (notamment celles des particules conventionnelles, dont la forme est en général quasisphérique), peuvent se réduire à des diamètres variant de quelques micromètres à quelques nanomètres. Ainsi, les tailles peuvent être inférieures ou comparables à celles d'une cellule (10-100 μ m), d'un virus (20-450 nm), d'une protéine (5-50 nm) ou d'un gène (2 nm de large et de 10-100 nm de long), ce qui signifie que les particules peuvent «se rapprocher» d'une entité biologique d'intérêt.

1.1.2. Fonctionnalisation des particules

Par une fonctionnalisation biologique de leurs surfaces, les particules magnétiques peuvent être recouvertes d'espèces biologiques ou chimiques greffées à leurs surfaces, ce qui leur permet d'interagir et se lier avec une entité biologique ciblée, offrant ainsi la possibilité d'un "marquage" d'espèces biologiques.

Greffées ou non, les particules peuvent ainsi être déplacées par un gradient de champ magnétique externe, quasistatique. Cette action à distance ouvre de nombreuses applications impliquant le transport de particules magnétiques, ou d'entités biologiques magnétiquement marquées. De cette façon il est possible de réaliser une délivrance ciblée de médicaments, par exemple anticancéreux, ou le guidage d'atomes de radionucléides vers une région ciblée du corps, comme une tumeur.

1.1.3. Action à distance d'un champ magnétique

Les particules magnétiques peuvent également être destinées à répondre à l'effet d'un champ magnétique appliqué alternatif, permettant un transfert local d'énergie. En particulier, l'alternance du champ magnétique peut être utilisée pour chauffer les particules, ce qui conduit à leur utilisation comme agents d'hyperthermie. Par leur échauffement, elles délivrent

des quantités toxiques d'énergie thermique aux organismes ciblés. Leur utilisation est envisagée en particulier pour provoquer ainsi la mort de cellules cancéreuses. De manière comparable, les particules peuvent servir d'agents de mise en valeur en chimiothérapie et radiothérapie, où à un degré modéré, l'échauffement des tissus améliore l'efficacité de la destruction de cellules malignes par les agents chimiques ou radiologiques.

1.1.4. Les nanoparticules magnétiques en biomédecine

Grâce aux propriétés physiques particulières des nanoparticules magnétiques, la biomédecine dispose d'applications particulières comme celles citées ci-dessus, mais également de nombreuses autres applications potentielles [1].

Les particules magnétiques présentent beaucoup d'intérêt en tant qu'outil thérapeutique, dans l'administration ciblée de produits pharmaceutiques par ciblage magnétique [2,3], et par ciblage actif grâce à la fixation de ligands de haute affinité [4,5,6]. Ces particules possèdent le potentiel de surmonter les limitations associées à la distribution systémique des chimiothérapies conventionnelles. Grâce à l'action du champ magnétique à distance et la possibilité d'un ciblage spécifique par les biomarqueurs de maladies, les particules magnétiques offrent un moyen attrayant de diriger des agents thérapeutiques spécifiquement vers un site malade, ce qui permet la réduction des posologies et des effets secondaires associés à l'absorption non-spécifique de médicaments cytotoxiques par les tissus sains.

En particulier, les particules d'oxyde de fer colloïdal utilisées comme vecteurs de déplacement magnétiques ont démontré dans de premiers essais cliniques un certain degré de succès pour cette technique et montré une tolérance satisfaisante par les patients [7,8]. Bien que les niveaux de sécurité et d'efficacité requis pour une approbation réglementaire ne soient pas encore atteints, les études précliniques ont indiqué que certaines des insuffisances de cette méthode peuvent être surmontées par des améliorations dans la conception des particules magnétiques [9,10]. En outre, les particules magnétiques qui servent de transporteurs de médicaments peuvent permettre la surveillance en temps réel de la livraison des médicaments, ce qui représente un vaste domaine d'intérêt [11,12].

Un défi important lié à l'application de ces systèmes est leur comportement in vivo. L'efficacité de plusieurs de ces systèmes est souvent compromise en raison de la reconnaissance et de l'élimination des particules par le système réticulo-endothélial (RES) avant qu'elles ne puissent atteindre le tissu cible, ainsi que par l'incapacité de surmonter les barrières biologiques, comme l'endothélium vasculaire ou la barrière hémato-encéphalique. Le sort de ces particules magnétiques lors de leur administration par voie intraveineuse est fortement dépendant de leurs tailles, morphologies, charges et chimies de surfaces. Ces propriétés physico-chimiques des particules affectent directement leur pharmacocinétique et la biodistribution ultérieures [13]. Pour augmenter l'efficacité des particules magnétiques, plusieurs techniques, notamment la réduction de la taille et le greffage de polymères ont été employées, dans le but d'améliorer leur "furtivité" et pour augmenter leur temps de passage dans la circulation sanguine afin de maximiser les chances d'atteindre les tissus ciblés [14,15].

Parmi les nanoparticules magnétiques conventionnelles, une nouvelle génération d'agents de contraste pour l'imagerie et de vecteurs de déplacement pour l'administration ciblée de médicaments intègre de nouveaux noyaux nanocristallins magnétiques, matériaux de revêtement, et ligands fonctionnels pour améliorer la détection et le rôle spécifique de ces particules. Par exemple, des nanocristaux d'oxyde de fer dopés, des alliages métalliques et nanocomposites, sont utilisés, offrant de plus forts moments magnétiques, permettant ainsi d'augmenter le rapport signal/bruit en imagerie IRM. Parallèlement, l'utilisation de nouveaux revêtements couvrant les surfaces des particules, par exemple d'or ou de silice, permettent d'améliorer la biocompatibilité des particules magnétiques qui autrement seraient toxiques.

Par ailleurs, de récentes études et revues indiquent un rôle croissant de la mécanique cellulaire dans les maladies comme le paludisme [16,17] ou les métastases du cancer [18,19,20]. En tant que tel, il existe un potentiel pour les nouvelles générations plates-formes à incorporer des qualités de surface qui permettrait de sondage et /ou la surveillance des changements physiques mécanistes locaux à une échelle de longueur qui contribuerait grandement à l'amélioration de la détection des maladies, la surveillance et le traitement.

La pénétration des champs magnétiques dans les tissus humains et la capacité de détecter à distance ou manipuler des matériaux magnétiques ont été étudiées pour être utilisées en médecine depuis des siècles [21]. Une des applications les plus récentes et importantes de ces propriétés est constituée par l'IRM en tant que modalité d'imagerie non invasive permettant de fournir des images anatomiques de haute résolution. Les potentiels de

l'imagerie clinique médicale actuelle peuvent être encore considérablement élargis grâce à l'utilisation de particules magnétiques qui permettent d'améliorer la différenciation des tissus malades et sains. De plus, selon l'emplacement de la tumeur maligne ou de la lésion, les champs magnétiques externes peuvent contrôler et orienter l'accumulation de particules pour offrir des voies thérapeutiques.

1.2. Propriétés magnétiques des particules

1.2.1. Notions fondamentales

Afin de mieux comprendre les avantages des particules magnétiques nous passons en revue brièvement quelques-unes des notions fondamentales du magnétisme ainsi que les propriétés des micro et nanoparticules magnétiques.

Lorsqu'un matériau est plongé dans un champ magnétique appliqué H , chaque moment atomique contribue à la réponse globale du matériau à ce champ. Cette réponse est caractérisée par l'induction magnétique B , mesurée en Tesla (T), également connue comme la densité de flux magnétique. La relation entre le champ magnétique H et la réponse du matériau B est connue sous le nom de perméabilité du matériau magnétique μ , propriété caractéristique du matériau.

Définie par la relation :

$$B = \mu H \quad (1.1)$$

Dans le vide :

$$\mu_0 = B/H \quad (1.2)$$

La perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ WbA}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Dans tout autre environnement, toutefois, la perméabilité μ peut ne pas être constante, et dépendre du champ magnétique appliqué, en particulier dans les matériaux ferromagnétiques. Afin de relier les propriétés magnétiques d'un matériau à l'induction magnétique, engendrée par un champ appliqué, nous introduisons l'aimantation M déjà définie comme le moment magnétique par unité de volume :

$$M = m/V \quad (1.3)$$

où m est le moment magnétique et V est le volume du matériau.

L'aimantation est reliée au champ magnétique H et à l'induction magnétique B par la relation :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.4)$$

Enfin, la susceptibilité d'un matériau peut être définie comme :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.5)$$

Elle caractérise la réponse d'un système à l'excitation magnétique H .

Le classement des propriétés magnétiques des matériaux est basé sur leur susceptibilité magnétique (χ) :

- Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une aimantation M antiparallèle au champ magnétique appliqué H , avec des susceptibilités négatives et très faibles (-10^{-6} à -10^{-3}).

- Les matériaux paramagnétiques présentent des moments magnétiques qui s'alignent parallèlement au champ appliqué H , avec des susceptibilités positives et faibles également, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-1} .

Ces matériaux ne conservent pas leur aimantation lorsque le champ extérieur est nul.

- Les matériaux ferromagnétiques sont bien connus pour leur aimantation spontanée, qui peut être non nulle en l'absence de champ magnétique appliqué. Celle-ci résulte de l'existence d'interaction d'échange couplant entre eux les spins des électrons. Ces interactions conduisent à des états magnétiques ordonnés. Les moments magnétiques tendent à s'aligner parallèlement au champ magnétique H appliqué mais les effets de champ démagnétisant peuvent conduire à la formation de domaines magnétiques destinés à réduire l'énergie magnétostatique du système. Les matériaux ferromagnétiques possèdent souvent une anisotropie magnétique uniaxiale c'est-à-dire une direction privilégiée d'orientation de l'aimantation caractérisée par une énergie d'anisotropie par unité de volume K . L'aimantation tend à s'orienter dans un sens ou le sens opposé suivant cette direction facile d'orientation. Cette anisotropie peut venir de la nature cristalline du matériau utilisé, de sa forme, de contrainte mécanique...

Ce sont les matériaux ferro- (ou ferri-) magnétiques qui constituent la base des micro ou nanoparticules magnétiques destinées aux biotechnologies.

1.2.2. Superparamagnétisme

Pour des particules de petites tailles (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), la structure magnétique du matériau ferri ou ferro-magnétique peut n'être constituée que d'un domaine magnétique unique (dans l'approximation « macrospin ») et conserver ainsi un moment magnétique important en champ nul. Toutefois, à des températures suffisamment élevées, l'agitation thermique caractérisée par $k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann peut devenir supérieure à l'énergie d'anisotropie magnétique du petit volume de matériau ferromagnétique caractérisée par KV où K est l'énergie d'anisotropie et V le volume de la particule. A ce moment là, l'aimantation ne reste plus orientée dans un sens donné suivant l'axe facile mais peut basculer d'un sens à l'autre en passant par-dessus la barrière d'énergie d'anisotropie. Le temps caractéristique de passage de la barrière est donné par

$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$ où $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s. Ainsi pour un temps d'observation donné τ , il existe une

température caractéristique T_B appelée température de blocage au-delà de laquelle l'aimantation de la particule devient instable et bascule au cours du temps. Cette température

de blocage est donnée par $k_B T_B = KV \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$. Au-delà de cette température, l'aimantation

moyenne dans le temps s'annule, ce qui entraîne une perte de l'aimantation nette en l'absence de champ externe. Cette propriété est appelée le « superparamagnétisme », entraînant une absence d'aimantation rémanente. Dans cet état magnétique sans rémanence, les particules en solution peuvent maintenir une stabilité colloïdale en évitant tout phénomène d'agrégation, ce qui est très favorable pour leur utilisation dans des applications biomédicales. En outre, ces nanoparticules superparamagnétiques étant constituées de monodomains magnétiques, dont la structure est ferromagnétique, les susceptibilités et moments magnétiques sont nettement supérieurs à celles des matériaux seulement paramagnétiques. Toutefois, en diminuant leur taille, le rapport surface/volume augmente en donnant des effets de surface prononcés, tels que des spins non alignés qui peuvent influencer considérablement les propriétés magnétiques du matériau. [22].

Généralement, les valeurs de l'aimantation à saturation (M_s) pour les nanoparticules superparamagnétiques, correspondant à l'alignement optimum de tous les moments particuliers dans l'échantillon, sont inférieures à celles de la phase volumique correspondante en raison de la structure cristalline déséquilibrée résultant de la courbure élevée de la surface, phénomène amplifié par la réduction de la taille des particules. En outre, d'importantes

différences dans les propriétés magnétiques des particules sont observées selon les procédés chimiques employés pour la fabrication des particules.

1.3. Applications biomédicales particulières

1.3.1. Séparation magnétique

Dans les techniques de diagnostic biomédical, il est souvent avantageux de séparer certaines entités biologiques de leur milieu d'origine afin que des échantillons concentrés puissent être préparés pour une analyse ultérieure ou pour d'autres utilisations. La séparation magnétique à l'aide de nanoparticules biocompatibles est un moyen d'atteindre cet objectif. Le processus a lieu en deux étapes, impliquant le marquage ou l'étiquetage de l'entité biologique choisie par un matériau magnétique, et la séparation des entités marquées par un dispositif de séparation magnétique agissant dans le fluide.

Le marquage est rendu possible grâce à une modification chimique de la surface des particules magnétiques, que l'on recouvre d'un revêtement de molécules biocompatibles tel que le dextran, l'alcool polyvinylique (PVA), et les phospholipides – chacun ayant été testé sur des nanoparticules d'oxyde de fer [23,24,25].

En plus de fournir un lien entre les particules et le site cible tel qu'une cellule ou une molécule, le revêtement augmente la stabilité colloïdale du fluide magnétique. Selon les entités chimiques et biologiques mises en jeu, le revêtement peut reconnaître directement et se lier à la cellule ou molécule du site cible, ou servir de support de greffe pour l'élément moléculaire ou biologique qui va reconnaître le site cible.

Les sites de liaisons spécifiques sur la surface des cellules sont ciblées par exemple par des anticorps ou d'autres macromolécules biologiques telles que les hormones ou l'acide folique [26, 27, 28]. Le fait que les anticorps se lient spécifiquement à l'antigène correspondant fournit une méthode extrêmement précise pour étiqueter les cellules. Par exemple, des particules magnétiques recouvertes d'agents immunospécifiques ont été liées avec succès aux globules rouges [23, 29], aux cellules du cancer du poumon [30], à des bactéries [31], à des cellules cancéreuses urologiques [32] et à des vésicules de Golgi [33].

Pour les entités de dimensions importantes telles que les cellules, les nanoparticules magnétiques mais également des microparticules magnétiques de tailles plus importantes

peuvent être utilisées. Par exemple, pour certaines applications, des microsphères magnétiques de tailles micrométriques sont réalisées par agglomération de particules magnétiques de tailles inférieures au micron incorporées dans un liant polymère.

L'entité magnétiquement étiquetée est séparée de la solution native en faisant passer le mélange fluide par une région dans laquelle une force magnétique produite par un gradient de champ magnétique immobilise les particules magnétiques, et retient ainsi l'entité étiquetée.

L'action d'un champ magnétique permettant de manipuler les nanoparticules magnétiques dans un fluide s'exprime par la somme des forces magnétiques et hydrodynamiques mises en jeu. Nous pouvons en donner une expression analytique approchée, en rappelant tout d'abord quelques expressions vectorielles de la théorie des champs magnétiques. Il est important de souligner que seul un gradient de champ magnétique crée une force qui peut provoquer la translation d'un objet magnétique à distance, alors qu'un champ magnétique uniforme ne donne lieu qu'à un couple, donc une rotation de l'objet sans action de translation.

Dans l'hypothèse où la nanoparticule peut être assimilée à un dipôle magnétique de moment m , la force magnétique est celle agissant sur un dipôle de moment m , et a pour expression :

$$F = (m \cdot \nabla) B \quad (1.6)$$

Pour des particules ferromagnétiques de volume V dont l'aimantation spontanée M_s s'oriente selon B puis reste constante en fonction de B , cette expression donne

$$F = M \cdot V \cdot \nabla(B) \quad (1.7)$$

Dans le cas de nanoparticules magnétiques présentant une susceptibilité finie (par exemple superparamagnétique) en suspension dans un milieu faiblement diamagnétique tel que l'eau, le moment magnétique total de la particule peut s'écrire $m = V_m M$, où V_m est le volume de la particule et M son aimantation, qui à son tour est donnée par $M = \Delta\chi H$, où $\Delta\chi = \chi_m - \chi_w$ est la susceptibilité effective de la particule par rapport à l'eau. La force exercée sur la particule s'exprime alors par:

$$F_m = \frac{V_m \Delta\chi}{\mu_0} B \cdot \nabla(B) \quad (1.8)$$

Cette force magnétique doit surmonter la force de traînée hydrodynamique agissant sur la particule magnétique qui se déplace dans la solution. Pour une particule sphérique, celle-ci est donnée par :

$$F_d = 6\pi\eta R_m \Delta v \quad (1.9)$$

où η est la viscosité du milieu environnant dans lequel est plongée la particule, R_m est le rayon de la particule magnétique, et $\Delta v = v_m - v_w$ est la différence de vitesses de la particule et de l'eau. Le mouvement des particules est également affecté par la poussée d'Archimède, dépendant de la différence entre la densité de la particule et celle de l'eau, mais dans la plupart des cas d'intérêt pour la biologie et la médecine, cette force peut être négligée.

En combinant la force magnétique, la traînée hydrodynamique, et l'écriture du volume de la particule $V_m = 4/3\pi R_m^3$, nous obtenons la vitesse relative Δv de la particule par rapport au fluide porteur :

$$\Delta v = \frac{R_m^2 \Delta \chi}{9\mu_0 \eta} \nabla(B^2) \quad \text{ou} \quad \Delta v = \frac{\xi}{\mu_0} \nabla(B^2) \quad (1.10)$$

où ξ est la «mobilité magnétophorétique» de la particule – un paramètre traduisant la manipulabilité d'une particule magnétique. Par exemple, la mobilité magnétophorétique de microsphères magnétiques peut être bien supérieure à celle de nanoparticules, en raison de leurs taille plus importantes. Une taille relativement importante de microparticules magnétiques peut être un avantage, par exemple, dans les séparations de cellules, si les délais d'expérimentation sont courts. Mais des petites tailles peuvent être nécessaires dans des applications in-vivo où les particules devraient se déplacer par exemple dans des vaisseaux sanguins [34].

La séparation magnétique a été appliquée avec succès à de nombreux aspects de la recherche biomédicale et biologique. Elle s'est avérée être une technique très sensible pour la détection de tumeurs rares des cellules du sang, étant particulièrement adaptée lorsque le nombre de cellules cibles est faible [35]. Cela a conduit également, à l'amélioration de la détection des parasites du paludisme dans les échantillons de sang, soit en utilisant les propriétés magnétiques de ces parasites [36], soit par l'étiquetage des globules rouges avec un fluide magnétique immunospcifique [37,38]. Des techniques de comptage des cellules étiquetées ont également été développées. L'une d'elles localise et compte les cellules marquées par la mesure du moment magnétique de microsphères utilisées comme marqueurs magnétiques [39] ; Une autre méthode utilisée par exemple dans les biopuces pour analyse d'ADN, détecte la présence de microsphères fonctionnalisées venant se fixer sur des sites analytiques spécifiques à l'aide de capteurs à magnétorésistance géante [40].

En séparation magnétique, les microsphères magnétiques agissent comme surface de capture du matériau cible, et la séparation magnétique est utilisée pour augmenter la concentration de la matière [41, 42]. Une grande mobilité des nanoparticules magnétiques permet une diminution du temps de réaction et ainsi d'arriver à réaliser une séparation d'espèces biologiques au sein d'un plus grand volume de réactif .

1.3.2. Délivrance ciblée de médicaments

L'inconvénient majeur de la plupart des chimiothérapies est qu'elles sont en général très invasives. Les médicaments thérapeutiques sont administrés en grande quantité par voie intraveineuse conduisant à une distribution systémique générale, entraînant ainsi des effets secondaires néfastes, les produits toxiques injectés attaquant à la fois les cellules saines, et les cellules de la tumeur cible qui ont une résistance moindre à ces agents toxiques que les cellules saines. Pour surmonter ce problème, l'administration de médicaments peut être ciblée grâce à l'utilisation de transporteurs magnétiques qui, déplacés par un champ magnétique externe, permettent d'augmenter la livraison ciblée d'agents thérapeutiques [1,43]. En général, ce processus est mis en œuvre par la fixation d'un médicament cytotoxique à des particules magnétiques biocompatibles ayant pour rôle le transport du médicament, l'injection intraveineuse de ces particules magnétiques en suspension colloïdale, l'application d'un gradient de champ magnétique qui dirige les particules magnétiques vers le site pathologique, et la libération de l'agent thérapeutique à partir des particules magnétiques. Bien qu'apparemment simple, de nombreuses variables compliquent la mise en œuvre de cette technique encore au stade de recherche. Des paramètres tels que les propriétés physico-chimiques des particules magnétiques chargées de médicaments, l'intensité du champ magnétique, la géométrie du système, la profondeur du tissu cible, le débit du flux sanguin, la taille du réseau vasculaire, le temps de vie réduit des particules dans le système sanguin du fait de la présence des macrophages, jouent tous un rôle dans la détermination de l'efficacité de ce mode de délivrance ciblée de médicaments [3,44].

L'idée d'utiliser les micro ou nanoparticules magnétiques pour la délivrance ciblée d'agents thérapeutiques remonte à la fin des années 1970. Le travail de Widder et al (1978, 1979) montre l'utilisation de microsphères magnétiquement sensibles pour l'administration de médicaments anti-cancéreux. Depuis ces premières études, un certain nombre d'autres groupes ont démontré l'efficacité de cette approche dans de nombreuses études sur de petits animaux.

Les objectifs sont de deux ordres: (i) réduire le taux de distribution systémique de l'agent cytotoxique, diminuant ainsi les effets secondaires associés, et (ii) réduire la dose requise par plus d'efficacité en ciblant la destination des drogues. Dans la thérapie magnétiquement ciblée, un médicament cytotoxique est fixé sur des nanoparticules magnétiques biocompatibles. Ce complexe « médicament/transporteur » se présentant généralement sous la forme d'un ferrofluide biocompatible, est injecté chez le patient par le biais du système circulatoire. Lorsque les particules sont entrées dans la circulation sanguine, un gradient élevé de champ magnétique externe est utilisé pour concentrer le complexe vers un site cible spécifique du corps. Une fois le « médicament/transporteur » concentré sur la cible, le médicament peut être libéré, soit par l'activité enzymatique, soit par les changements des conditions physiologiques, telles que le pH ou la température [45], et peut être absorbé par les cellules tumorales. Ce système, en théorie, a des avantages majeurs sur les méthodes de thérapie usuelles non ciblées avec l'utilisation de médicaments cytotoxiques.

Les principes physiques magnétiques sous-jacents dans les thérapies par ciblage sont similaires à ceux utilisés dans la séparation magnétique, dérivés de la force magnétique exercée sur les particules magnétiques par un gradient de champ magnétique.

1.3.3. Imagerie magnétique

Une des applications des nanoparticules magnétiques est leur utilisation comme agent de contraste en IRM, (Imagerie par Résonance Magnétique nucléaire), le contraste IRM étant nettement augmenté par une concentration de nanoparticules magnétiques accrochées à la tumeur cancéreuse à l'aide d'anticorps spécifiques greffés. Cet effet est particulièrement efficace pour la détection de métastases.

L'IRM est l'un des modes d'imagerie non invasive les plus puissants utilisés en médecine clinique aujourd'hui. L'image des organes mous ou tissus biologiques, constitués essentiellement d'eau, est révélée très précisément par la cartographie 2D ou 3D de leur concentration en molécules d'eau, ceci par la détection localisée des atomes d'hydrogène présents dans l'eau. L'IRM permet d'imager ces parties du corps, leur composition, et les modifications dues aux anomalies telles que les lésions ou tumeurs. L'imagerie IRM est basée sur la propriété du spin des protons d'hydrogène de s'aligner et de précesser autour d'un champ magnétique appliqué B_0 . Par l'application d'une impulsion de champ magnétique

transversal de fréquence radiofréquence (RF), le spin des protons est excité dans un mouvement de précession autour de B_0 . Après l'arrêt de la perturbation, le processus par lequel ces protons retournent à leur état d'origine est appelé le phénomène de relaxation. Deux processus indépendants, la relaxation longitudinale (T_1 : temps de récupération) et la relaxation transversale (T_2 : temps de décroissance), peuvent être observés et sont utilisés pour générer une image IRM. La variation locale de la relaxation, source du contraste de l'image IRM, dépend de la densité des protons ainsi que de la nature chimique et physique des tissus à l'intérieur du spécimen. Cette dépendance est à l'origine des contrastes observés en fonction de la nature des tissus (concentration d'eau, de graisse, tissus osseux..).

Bien qu'à l'équilibre, sur une population de protons telle que les noyaux d'hydrogène des molécules d'eau, l'effet d'un champ magnétique appliqué élevé $B_0 = 1 \text{ T}$ soit faible au point de n'aligner parallèlement à B_0 qu'un moment magnétique équivalent à celui de trois protons par million de proton m , un volume élémentaire sondé par l'IRM contient suffisamment de protons disponibles pour que la puissance du signal de détection IRM soit observable: sur 6.6×10^{19} protons d'hydrogène présents dans chaque mm^3 d'eau, les moments alignés des 2×10^{14} protons par mm^3 fournit un signal détectable. L'excitation précessionnelle du spin des protons provient de l'absorption à la résonance de l'énergie du champ magnétique variable RF appliqué dans le plan perpendiculaire à B_0 , et accordé à la précession de Larmor de fréquence $\omega_0 = \gamma B_0$ des protons. Pour le proton ^1H , le rapport gyromagnétique $\gamma = 2,67 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, de sorte que, dans la gamme de $B_0 = 1\text{T}$, la fréquence de précession de Larmor correspond à un champ magnétique appliqué aux fréquences radio avec $\omega_0/2\pi = 42,57 \text{ MHz}$. Dans la pratique le champ transverse de fréquence radio est appliqué sous la forme d'une séquence d'impulsions, d'une durée suffisante pour obtenir une réponse cohérente à partir du moment magnétique net des protons. Dès l'instant où l'impulsion de radio fréquence est éteinte, la relaxation de la réponse cohérente est mesurée par les courants induits dans les bobines de détection du scanner. Des bobines de détection résonante renforcent le signal par un facteur de qualité d'environ 50-100.

Pour B_0 parallèle à l'axe z , les signaux de relaxation sont de la forme:

$$m_z = m(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.11)$$

et

$$m_{x,y} = m \sin(\omega_0 t + \phi) e^{-t/T_2} \quad (1.12)$$

où T_1 et T_2 sont les temps de relaxation longitudinale (ou spin-réseau) et transversale (ou spin-spin) et ϕ est une phase constante. La relaxation longitudinale reflète une perte d'énergie, sous forme de chaleur, du système vers le réseau environnant, et représente essentiellement

une mesure du couplage dipolaire des moments des protons à leur environnement. La relaxation dans le plan xy est relativement rapide, étant entraînée par la perte de cohérence de phase dans la précession de l'ensemble des protons. En effet, le signal détecté dans le plan xy est relié à l'interaction magnétique des protons entre eux et l'interaction avec les autres moments magnétiques fluctuants dans le tissu. Le déphasage peut également être affecté par des inhomogénéités locales du champ longitudinal appliqué, qui entraîne le remplacement de T_2 dans l'équation (4.12) par un temps de relaxation plus court T_2^* :

$$1/T_2^* = 1/T_2 + \gamma\Delta B_0/2 \quad (1.13)$$

où la variation ΔB_0 résulte soit d'une distorsion dans l'homogénéité du champ appliqué lui-même, soit de variations locales de la susceptibilité magnétique du système [48, 49].

Les deux temps de relaxation T_1 et T_2^* peuvent être raccourcis par l'utilisation d'un agent de contraste magnétique.

Notamment les nanoparticules magnétiques peuvent être utilisées en tant qu'agent de contraste magnétique en IRM. Les particules superparamagnétiques sont magnétiquement saturées dans la gamme de champ utilisé pour les scanners IRM, donc leur présence ajoute un champ dipolaire local qui produit une perturbation substantielle par rapport au champ appliqué global. Selon l'équation (1.13), la perturbation de B_0 entraîne une réduction marquée de T_2 , avec une réduction moindre de T_1 , permettant d'augmenter notablement le contraste IRM [50].

Ces temps de relaxation caractérisent les tissus imagés par l'IRM, en fonction de l'organisation physico-chimique de l'eau dans les tissus. Pour imager par exemple des cellules cancéreuses, les nanoparticules magnétiques sont fonctionnalisées par des anticorps spécifiques des cellules cancéreuses. Les anticorps reconnaissent alors les cellules, se fixent à celles-ci et par la même y fixent les nanoparticules magnétiques. L'imagerie IRM révèle alors les cellules cancéreuses comme des points brillants liés à l'influence locale des nanoparticules magnétiques sur la relaxation du spin des protons.

1.3.4. Hyperthermie

L'hyperthermie est une forme prometteuse de traitement du cancer, qui se distingue des méthodes bien connues comme la chirurgie, la chimiothérapie et la radiothérapie. Elle consiste à échauffer les particules magnétiques en les soumettant à un champ magnétique variable de fréquence et d'intensité suffisamment importante. Deux types de traitements

thérapeutiques sont actuellement distingués, utilisant la chaleur produite par les particules magnétiques. Le plus doux est l'hyperthermie effectuée entre 41 et 46°C pour stimuler la réponse du système immunitaire dans le traitement du cancer par immunothérapie non spécifique ; le plus fort est la thermoablation (plus de 46 °C, jusqu'à 56 °C) conduisant à la destruction de la tumeur par nécrose cellulaire directe, coagulation ou carbonisation [51].

Le mécanisme de dissipation de chaleur par induction magnétique dépend pour l'essentiel de la taille des particules et de leurs propriétés magnétiques.

Pour des particules magnétiques dont le matériau ferro-ou ferrimagnétique est organisé en multidomaines magnétiques, le chauffage provient de pertes par hystérésis qui apparaissent lorsque les particules sont soumises à un champ magnétique alternatif. Pour une particule dont la taille est suffisamment grande pour que son aimantation puisse s'organiser en plusieurs domaines magnétiques, le champ appliqué a pour effet d'augmenter la taille des domaines magnétiques dont l'aimantation lui est parallèle et de même sens, par le déplacement des parois magnétiques, au détriment des domaines magnétiques aimantés en sens opposé. Ces déplacements de parois sont accompagnés d'une dissipation irréversible d'énergie, ce qui se traduit par des cycles d'aimantation présentant de l'hystérésis. L'aire du cycle d'hystérésis représente la chaleur produite par cycle dans la particule lors de l'application d'un champ magnétique alternatif.

Pour des particules de plus petites dimensions, l'aimantation du matériau ferro- ou ferrimagnétique ne peut pas se diviser en multidomaines. Si la particule est constituée d'un domaine magnétique unique, par définition sans paroi, elle peut présenter les propriétés superparamagnétiques déjà décrites plus haut. L'échauffement de la particule par l'application d'un champ magnétique alternatif ne provient pas alors des pertes par hystérésis liées aux déplacements de parois comme précédemment. Dans ce cas, le champ magnétique externe AC apporte de l'énergie qui provoque une rotation du moment magnétique de la particule, qui peut pivoter à condition de surmonter la barrière d'énergie d'anisotropie $E = KV$, où K est la constante d'anisotropie et V est le volume du noyau magnétique. Cette énergie magnétique est dissipée lorsque le moment de la particule se relaxe vers son orientation d'équilibre (relaxation de Néel). Ce phénomène est caractérisé par le temps de relaxation de Néel t_N ,

$$t_N = t_0 e^{KV/kT} \quad (1.14)$$

ou $t_0 = 10^{-9}$ s, k est la constante de Boltzmann et T est la température. La fréquence ν_N pour laquelle l'échauffement par relaxation de Néel est maximum est donnée par l'équation

$2\pi\nu_{NTN} = 1$ [52]. Elle correspond à la fréquence du maximum de χ'' (ν), composante imaginaire de la susceptibilité magnétique complexe $\chi(\nu) = \chi'(\nu) - i\chi''(\nu)$.

Pour les deux types de particules, le chauffage peut aussi être dû au mouvement brownien des particules en rotation dans le liquide porteur, la particule magnétique étant globalement en rotation en raison du couple exercé sur son moment magnétique par le champ magnétique alternatif externe. Dans ce cas, la barrière d'énergie pour la réorientation d'une particule est déterminée par le frottement de rotation dans le liquide environnant. Cette rotation est caractérisée par le temps de relaxation Brown t_B :

$$t_B = 3\eta V_B/kT \quad (1.15)$$

où η est la viscosité du liquide environnant et V_B le volume hydrodynamique de la particule [53]. La fréquence ν_B pour chauffage maximale par l'intermédiaire de la rotation de Brown est donnée par l'équation $2\pi\nu_B t_B = 1$.

Quelle que soit l'origine du chauffage, la chaleur délivrée doit être mesurée afin de comparer l'efficacité de ces mécanismes. Le taux d'absorption spécifique (SAR), également appelé « perte spécifique de pouvoir », est défini comme la puissance de chauffage d'un matériau magnétique par gramme. Le SAR a pour expression :

$$SAR = C\Delta T/\Delta t \quad (1.16)$$

où C est la capacité thermique spécifique de l'échantillon ($J g^{-1} K^{-1}$) et $\Delta T/\Delta t$ est la pente initiale de la courbe de température en fonction du temps. Lorsque les nanoparticules sont dispersées dans un gel ou dans un liquide, les capacités calorifiques spécifiques des milieux environnants doivent être pris en compte [54]. Il est très difficile de donner une expression théorique générale des SAR en raison du grand nombre de paramètres : la taille, la distribution de la taille, la forme et la composition chimique des particules, la fréquence et l'amplitude du champ magnétique, etc.

Du point de vue clinique, la valeur du SAR est cruciale car plus le taux d'absorption spécifique est élevé, moins la dose injectée au patient est importante.

En ce qui concerne les dispositifs électromagnétiques utilisés pour l'hyperthermie magnétique, la technologie pour obtenir les champs magnétiques alternatifs est toujours en cours de développement. La plupart des expériences d'hyperthermie magnétique ont été réalisées en laboratoires avec des générateurs de fréquence dans des gammes de 50 kHz-1 MHz, et des amplitudes de champ magnétique allant jusqu'à quelques dizaines de $kA m^{-1}$. La

majorité des expériences d'hyperthermie ont été effectuées avec une bobine d'induction ou dans l'entrefer d'un électroaimant, refroidi par eau ou par air.

1.4. Les nanoparticules magnétiques réalisées à SPINTEC

Le laboratoire SPINTEC a mis au point un procédé original de fabrication qui permet l'obtention de nanoparticules de toutes formes, pouvant être constituées d'un empilement complexe de tout matériau par une méthode descendante (top-down). Il consiste à structurer un substrat au moyen de techniques conventionnelles (lithographie optique et/ou électronique et/ou nanoimpression) en mésas ou en trous de la forme désirée et d'une hauteur de quelques centaines de nanomètres. Les matériaux déposés alors en couche mince sur ce substrat sont décollés du substrat par un procédé de lift-off, donnant ainsi naissance à des micro ou nanostructures autosupportées. Celles-ci, aux formes planes bien définies et bénéficiant de propriétés magnétiques et mécaniques ciblées en fonction de l'application envisagée permettent d'imaginer plusieurs champs d'application. Cette étude démarrée au laboratoire par cette thèse, tire parti de tout le savoir faire du laboratoire sur le développement de média discrets pour l'enregistrement magnétique ultrahaute densité et des connaissances générales du laboratoire en ingénierie des matériaux magnétiques pour la spintronique ou l'enregistrement magnétique.

1.5. Sujet et plan de la thèse

Le sujet de cette thèse comporte deux grandes parties. La première durant la première année a eu pour but d'explorer les caractéristiques des matériaux utilisés pour la fabrication des particules antiferromagnétiques synthétiques. La deuxième a été concentrée sur l'optimisation de fabrication de particules et leur étude après libération par lift-off dans une solution.

Le manuscrit comporte 5 chapitres.

Le premier est constitué par cette introduction générale sur l'utilisation des nanoparticules magnétiques en biotechnologies et biomédecine.

Le deuxième chapitre traite des matériaux que nous avons utilisés dans cette thèse. L'idée que nous avons poursuivie dans cette première étude est de réaliser des particules présentant un comportement imitant celui du superparamagnétisme, à partir d'empilements antiferromagnétiques synthétiques constitués de couches ferromagnétiques couplées entre

elles antiferromagnétiquement à travers de fines couches de ruthenium. Ainsi, nous obtenons des matériaux magnétiques de rémanence nulle en champ magnétique nul, et sans coercivité.

Ensuite, le chapitre 3 décrit les techniques de nanostructuration que nous avons utilisées et l'ensemble du procédé de fabrication en salle blanche: nanoimpression ou lithographie UV ou électronique, lift-off.

Le chapitre 4 traite de la libération des particules en solution, le contrôle de leur déplacement, l'observation de leurs interactions, ainsi qu'une étude des phénomènes d'autopolarisation des particules lorsque leur susceptibilité est trop importante et de l'ajustement de la susceptibilité des particules pour éviter leur agglomération.

Le chapitre 5 conclut ce travail.

1.6. Références

- [1] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D-Applied Physics* **36**, R167–R181 (2003).
- [2] A. Senyei, K. Widder, G. Czerlinski, Magnetic Guidance Of Drug-Carrying Microspheres, *Journal Of Applied Physics* **49**, 3578 (1978).
- [3] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **293**, 483 (2005).
- [4] V. P. Torchilin, Multifunctional nanocarriers, *Advanced Drug Delivery Reviews* **58**, 1532 (2006).
- [5] Y. Zhang, N. Kohler, M. Q. Zhang, Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake, *Biomaterials* **23**, 1553 (2002).
- [6] O. Veiseh, C. Sun, J. Gunn, N. Kohler, P. Gabikian, D. Lee , N. Bhattarai, R. Ellenbogen, R. Sze, A. Hallahan, J. Olson, M. Q. Zhang, Optical and MRI multifunctional nanoprobe for targeting gliomas, *NanoLetters* **5**, 1003 (2005).
- [7] A. S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A. J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt, D. Huhn, Clinical experiences with magnetic drug targeting: a phase I study with 4'-epidoxorubicin in 14 patients with advanced solid tumors, *Cancer Research* **56**, 4686 (1996).

- [8] A. S. Lubbe, C. Alexiou, C. Bergemann, Clinical applications of magnetic drug targeting, *Journal of Surgical Research* **95**, 200 (2001).
- [9] A. S. Lubbe, C. Bergemann, J. Brock, D. G. McClure, Physiological aspects in magnetic drug-targeting, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **194**, 149 (1999).
- [10] J. M. Gallo, U. Hafeli, Preclinical experiences with magnetic drug targeting: Tolerance and efficacy and clinical experiences with magnetic drug targeting: A phase I study with 4'-epidoxorubicin in 14 patients with advanced solid tumors, *Cancer Research* **57**, 3063 (1997).
- [11] N. Kohler, C. Sun, J. Wang, M. Q. Zhang, Methotrexate-modified superparamagnetic nanoparticles and their intracellular uptake into human cancer cells, *Langmuir* **21**, 8858 (2005).
- [12] N. Kohler, C. Sun, A. Fichtenholtz, J. Gunn, C. Fang, M. Q. Zhang, Methotrexate-immobilized poly(ethylene glycol) magnetic nanoparticles for MR imaging and drug delivery, *Small* **2**, 785 (2006).
- [13] C. Chouly, D. Pouliquen, I. Lucet, J. J. Jeune, P. Jallet, Development of superparamagnetic nanoparticles for MRI: Effect of particle size, charge and surface nature on biodistribution, *Journal of Microencapsulation*, **13**, 245 (1996).
- [14] R. Gref, M. Luck, P. Quellec, M. Marchand, E. Dellacherie, S. Harnisch, T. Blunk, R. H. Muller, 'Stealth' corona-core nanoparticles surface modified by polyethylene glycol (PEG): influences of the corona (PEG chain length and surface density) and of the core composition on phagocytic uptake and plasma protein adsorption, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **18**, 301 (2000).
- [15] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, J. C. Murray, Long-circulating and target-specific nanoparticles: theory to practice, *Pharmacological Reviews* **53**, 283 (2001).
- [16] S. Suresh, Biomechanics and biophysics of cancer cells, *Acta Biomaterialia* **3**, 413 (2007).
- [17] M. Puig-de-Morales-Marinkovic, K. T. Turner, J. P. Butler, J. J. Fredberg, S. Suresh, Viscoelasticity of the human red blood cell, *American Journal of Physiology, Cell Physiology* **293**, C597 (2007).
- [18] E. Sahai, Illuminating the metastatic process, *Nature Reviews Cancer* **7**, 737–749 (2007).
- [19] P. S. Steeg, Tumor metastasis: mechanistic insights and clinical challenges, *Nature Medicine* **12**, 895 (2006).
- [20] G. P. Gupta, J. Massague, Cancer metastasis: building a framework, *Cell* **127**, 679 (2006).

- [21] M. R. Mourino, From Thales to Lauterbur or from the lodestone to MR imaging: magnetism and medicine, *Radiology* **180**, 593 (1991).
- [22] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie-International Edition* **46**, 1222 (2007).
- [23] R. S. Molday, D. MacKenzie, Immunospecific ferromagnetic iron–dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells, *Journal of Immunological Methods* **52**, 353 (1982).
- [24] C. Sangregorio, J. K. Wiemann, C. J. O'Connor, Z. Rosenzweig, A new method for the synthesis of magnetoliposomes, *Journal of Applied Physics* **85**, 5699 (1999).
- [25] H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T. G. St. Pierre, J. Dobson, Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**, 41 (2001).
- [26] D. Hogemann, L. Josephson, R. Weissleder, J. P. Basiion, Improvement of MRI probes to allow efficient detection of gene expression, *Bioconjugate Chemistry* **11**, 941 (2000).
- [27] L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, P. N. Prasad, Nanochemistry: synthesis and characterization of multifunctional nanoclinics for biological applications, *Chemistry of Materials* **14**, 3715 (2002).
- [28] Y. Zhang, N. Kohler, M. Zhang, Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake, *Biomaterials* **23**, 1553 (2002).
- [29] A. Tibbe, B. de Grooth, J. Greve, P. Liberti, G. Dolan, L. Terstappen, Optical tracking and detection of immunomagnetically selected and aligned cells, *Nature Biotechnology* **17**, 1210 (1999).
- [30] B. Y. Kularatne, P. Lorigan, S. Browne, S. K. Suvama, M. O. Smith, J. Lawry Monitoring tumour cells in the peripheral blood of small cell lung cancer patients, *Cytometry* **50**, 160 (2002).
- [31] S. Morisada, N. Miyata, K. Iwahori, Immunomagnetic separation of scum-forming bacteria using polyclonal antibody that recognizes mycolic acids, *Journal of Microbiological Methods* **51**, 141 (2002).
- [32] R. E. Zigeuner, R. Riesenberger, H. Pohla, A. Hofstetter, R. Oberneder, Isolation of circulating cancer cells from whole blood by immunomagnetic cell enrichment and unenriched immunocytochemistry in vitro, *The Journal of Urology* **169**, 701 (2003).
- [33] C. V. Mura, M. I. Becker, A. Orellana, D. Wolff, Immunopurification of Golgi vesicles by magnetic sorting, *Journal of Immunological Methods* **260**, 263 (2002).

- [34] J. P. Hancock, J. T. Kemshead, A rapid and highly selective approach to cell separations using an immunomagnetic colloid, *Journal of Immunological Methods* **164**, 51 (1993).
- [35] P. A. Liberti, C. G. Rao, L. W. M. M. Terstappen, Optimization of ferrofluids and protocols for the enrichment of breast tumor cells in blood, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**, 301 (2001).
- [36] F. Paul, D. Melville, S. Roath, D. Warhurst, A bench top magnetic separator for malarial parasite concentration, *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-17**, 2822 (1981).
- [37] N. Seesod, P. Nopparat, A. Hedrum, A. Holder, S. Thaithong, M. Uhlen, J. Lundeberg, An integrated system using immunomagnetic separation, polymerase chain reaction, and colorimetric detection for diagnosis of Plasmodium Falciparum, *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* **56**, 322 (1997).
- [38] W. K. Hofmann, S. de Vos, M. Komor, D. Hoelzer, W. Wachsman, H. P. Koeffler, Characterization of gene expression of CD34+ cells from normal and myelodysplastic bone marrow, *Blood* **100**, 3553 (2002).
- [39] C. Delgratta, S. Dellapenna, P. Battista, L. Didonato, P. Vitullo, G. Romani, S. Diluzio, Detection and counting of specific cell populations by means of magnetic markers linked to monoclonal antibodies, *Physics in Medicine and Biology* **40**, 671 (1995).
- [40] R. L. Edelstein, C. R. Tamanaha, P. E. Sheehan, M. M. Miller, D. R. Baselt, L. J. Whitman, R. J. Colton, The BARC biosensor applied to the detection of biological warfare agents, *Biosensors and Bioelectronics* **14**, 805 (2000).
- [41] M. Kala, K. Bajaj, S. Sinha, Magnetic bead enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) detects antigen-specific binding by phage-displayed scFv antibodies that are not detected with conventional ELISA, *Analytical Biochemistry* **254**, 263 (1997).
- [42] S. P. Yazdankhah, A. L. Hellemann, K. Ronningen, E. Olsen, Rapid and sensitive detection of Staphylococcus species in milk by ELISA based on monodisperse magnetic particles, *Veterinary Microbiology* **62**, 17 (1998).
- [43] J. Dobson, Magnetic nanoparticles for drug delivery, *Drug Development Research* **67**, 55 (2006).
- [44] M. Ferrari, Cancer nanotechnology: Opportunities and challenges, *Nature Reviews Cancer* **5**, 161 (2005).
- [45] C. Alexiou, W. Arnold, R. J. Klein, F. G. Parak, P. Hulin, C. Bergemann, W. Erhardt, S. Wagenpfeil, A. S. Lubbe, Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting, *Cancer Research* **60**, 6641 (2000).
- [46] D. Mitchell, M. Cohen, MRI principles, Saunders, Philadelphia (2004).

- [47] M. Brown, R. Semelka, MRI: basic principles and applications. Wiley-Liss, Hoboken, (2003).
- [48] M. O. Leach, Spatially localised nuclear magnetic resonance, *The Physics of Medical Imaging*, S. Webb, Adam Hilger, Bristol 389 (1988).
- [49] M. Browne, R. C. Semelka, MRI: Basic Principles and Applications, Wiley, New York (1999).
- [50] A. Elster, J. Burdette, Questions and Answers in Magnetic Resonance Imaging, Mosby, St. Louis (2001).
- [51] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix, Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 413 (1999).
- [52] P. C. Fannin, S. W. Charles, Measurement of the Néel relaxation of magnetic particles in the frequency range 1kHz to 160 MHz, *Journal of Physisc D: Applied physics* **24**, 76 (1991).
- [53] A. Jordan, P. Wust, H. Fähling, W. John, A. Hinz, R. Felix, Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: Physical evaluation of their potential for hyperthermia, *International Journal of Hyperthermia* **9**, 51 (1993).
- [54] A. Halbreich, J. Roger, J. N. Pons, D. Geldwerth, M. F. Da Silva, M. Roudier, J. C. Bacri, Biomedical applications of maghemite ferrofluid, *Biochimie* **80**, 379 (1998).

Chapitre 2 - Matériaux antiferromagnétiques synthétiques

2.1. Introduction

Les matériaux magnétiques que nous avons destinés à la réalisation des micro ou nanoparticules magnétiques pour la biologie, issus du savoir-faire initial de SPINTEC dans le domaine de l'enregistrement magnétique et de la spintronique, sont constitués d'empilements de couches minces magnétiques (d'épaisseur de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) séparées par des couches minces de matériaux non magnétiques (quelques dixièmes de nanomètres), les multicouches magnétiques étant couplées à travers les couches non magnétiques par un couplage d'échange. En adaptant les matériaux et leurs épaisseurs, nous obtenons ainsi des matériaux dits « antiferromagnétiques synthétiques », qui imitent en fait les propriétés de particules superparamagnétiques, c'est-à-dire présentant une aimantation nulle à champ nul et une susceptibilité magnétique importante sous champ magnétique. Ces caractéristiques sont importantes dans le contexte de nanoparticules magnétiques en suspension dans une solution afin d'éviter l'agglomération des particules par interactions magnétostatiques. Nous allons présenter dans ce chapitre les modèles physiques du couplage d'échange caractérisant ces matériaux et les caractérisations expérimentales que nous avons réalisées.

2.2. Modèles de couplage d'échange

Grünberg et al. [1] sont les premiers à avoir montré l'existence du couplage d'échange entre deux couches magnétiques de Fe séparées par un espaceur de Cr. Plus tard, Parkin et al. [2] ont découvert l'oscillation du couplage d'échange entre les couches magnétiques des Fe/Cr/Fe et Co/Ru/Co, oscillant entre couplage ferromagnétique et antiferromagnétique, comme une fonction de l'épaisseur de l'espaceur. De plus, Parkin a montré que ce couplage d'échange oscillant apparaît pour une grande variété de métal utilisé comme espaceur (Cr, Ru, Cu, Mo, Re...) [3].

L'oscillation de couplage peut présenter plusieurs périodes suivant la structure électronique du matériau espaceur. La période principale est souvent de l'ordre du nanomètre mais des périodes plus courtes peuvent être présentes. Toutefois, ces périodes plus courtes sont difficiles à observer. Elles requièrent des couches de très faible rugosité pour que les variations spatiales de couplage dues aux fluctuations d'épaisseur ne moyennent pas les oscillations de couplage. S'ajoutant au couplage bilinéaire de type Heisenberg (c'est-à-dire de

la forme $E = J_1 \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2$ où \vec{M}_1 et \vec{M}_2 représentent des vecteurs unitaires portés par les aimantations des deux couches magnétiques de part et d'autre de l'espaceur), un couplage biquadratique a également été observé de la forme $E = J_2 (\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2)^2$. Sous l'effet de ce couplage biquadratique, les moments magnétiques des couches ferromagnétiques couplées ont pu alors être observés orthogonaux entre eux dans des structures telles que le Fe/Cr/Fe [4] et le Co/Cu/Co [5]. Ce couplage biquadratique résulte des variations spatiales de couplage bilinéaires autour des épaisseurs d'espaceur pour lesquelles le couplage bilinéaire passe de ferromagnétique à antiferromagnétique.

En regroupant les deux termes de couplage, l'interaction entre couches magnétiques peut s'écrire d'un point de vue phénoménologique par le terme d'énergie :

$$E = J_1 \cos\theta + J_2 \cos^2\theta \quad (2.1)$$

↙ bilinéaire ↖ biquadratique

où θ est l'angle entre les moments magnétiques des couches magnétiques voisines et J_1 et J_2 sont les constantes de couplage.

2.2.1. Couplage bilinéaire

Deux approches générales ont été utilisées pour aborder l'effet du couplage d'échange bilinéaire. La première est une extension de la théorie phénoménologique de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida, (ou théorie RKKY) initialement développée pour expliquer le comportement oscillatoire de la polarisation de spin induites par des impuretés magnétiques diluées dans un hôte métallique non magnétique. Cette théorie a été adaptée pour décrire le comportement oscillatoire de J_1 dans les hétérostructures multicouches [FM / NM / FM]. La deuxième approche est basée sur la considération de l'effet de confinement quantique résultant de la modulation périodique des structures en super-réseaux. Enfin, le modèle de P. Bruno permet d'unifier ces deux approches.

2.2.1.1 Modèle RKKY

La théorie RKKY [6] a été initiée par Ruderman et Kittel pour décrire le couplage entre deux spins nucléaires d'atomes plus proches voisins par l'intermédiaire des électrons de conduction. Il a été modifié par Kasuya et Yoshida, qui ont étendu son applicabilité au cas de l'interaction entre des moments magnétiques localisés par l'intermédiaire des électrons de conduction d'un

hôte non magnétique. Les électrons de conduction de l'hôte aident à la médiation du couplage entre les deux moments localisés, qui ne sont pas forcément proches voisins. La force de couplage, selon la théorie RKKY, est oscillatoire avec une amplitude décroissante inversement proportionnelle au cube de la distance entre les moments magnétiques localisés. Dès lors que le couplage antiferromagnétique a été découvert pour les super-réseaux de terres rares/Y, une modélisation théorique a été réalisée par Yafet pour étendre le modèle RKKY des moments localisés à des couches ferromagnétiques continues [7]. Dans ce cas, le couplage calculé, dans la limite de $t_{NM} \rightarrow \infty$, a la forme :

$$J_1 \propto \frac{\sin(2k_F t_{NM})}{t_{NM}^2} \quad (2.2)$$

ou k_F est le vecteur d'onde de Fermi, et t_{NM} est l'épaisseur de l'espaceur non magnétique.

Une différence assez importante a pu être observée entre la période d'oscillations calculée par le modèle et celle obtenue par les mesures. Une explication simple sur cette différence peut être donnée en considérant la nature discrète des plans atomiques dans les multicouches [8]. La période d'oscillations du couplage à travers l'espaceur ne peut être qu'un multiple entier de la distance entre deux plans atomiques dans le sens de la croissance. La période d'oscillation, après prise en compte d'un tel effet de vernier (échantillonnage discret ou aliasing en anglais), est donnée par

$$\Lambda = \left| \frac{k_F}{\pi} - \frac{n}{d} \right|^{-1} \quad (2.3)$$

d étant le paramètre de maille le long de la direction de croissance et n un entier.

Alors que le modèle RKKY peut expliquer le comportement oscillatoire de J_1 dépendant de l'épaisseur t_{NM} , il souffre d'un certain nombre d'inconvénients. Le modèle ne devrait pas être applicable aux métaux ferromagnétiques de transition 3d en raison du caractère itinérant de leur magnétisme : les électrons 3d responsables du magnétisme dans ces métaux prennent part aussi à la conduction. En outre, le modèle ci-dessus est basé sur l'hypothèse d'électrons libres, qui ont une surface de Fermi sphérique. Mais la véritable topologie de la surface de Fermi n'est jamais sphérique même dans le cas de métaux nobles comme le cuivre ou l'or, et joue un rôle décisif dans la période d'oscillations. En prenant en compte sa représentation fidèle, Bruno et Chappert [9] ont réussi à prédire la présence de plusieurs périodes d'oscillations dans certains systèmes, qui ont été observées expérimentalement (Tableau 1. 1).

Espaceur	Théorie	Système	Expérience
Cu(111)	$\Lambda = 4.5 \text{ AL}$	Co/Cu/Co(111) Co/Cu/Co(111) Co/Cu/Co(111) Fe/Cu/Fe(111)	$\Lambda \approx 5 \text{ AL}$ $\Lambda \approx 6 \text{ AL}$ $\Lambda \approx 4.5 \text{ AL}$ $\Lambda \approx 6 \text{ AL}$
Cu(001)	$\Lambda_1 = 2.6 \text{ AL}$ $\Lambda_2 = 5.9 \text{ AL}$	Co/Cu/Co(001) Co/Cu/Co(001) Co/Cu/Co(001) Co/Cu/Co(001) Fe/Cu/Fe(001)	$\Lambda \approx 6 \text{ AL}$ $\Lambda_1 \approx 2.6 \text{ AL}$ $\Lambda_2 \approx 8 \text{ AL}$ $\Lambda_1 \approx 2.7 \text{ AL}$ $\Lambda_2 \approx 6.1 \text{ AL}$ $\Lambda_1 \approx 2.7 \text{ AL}$ $\Lambda_2 \approx 5.6 \text{ AL}$ $\Lambda \approx 7.5 \text{ AL}$
Ag(001)	$\Lambda_1 = 2.4 \text{ AL}$ $\Lambda_2 = 5.6 \text{ AL}$	Fe/Ag/Fe(001)	$\Lambda_1 \approx 2.4 \text{ AL}$ $\Lambda_2 \approx 5.6 \text{ AL}$
Au(001)	$\Lambda_1 = 2.5 \text{ AL}$ $\Lambda_2 = 8.6 \text{ AL}$	Fe/Au/Fe(001)	$\Lambda_1 \approx 2 \text{ AL}$ $\Lambda_2 \approx 7-8 \text{ AL}$

Tableau 1.1. Comparaison des périodes d'oscillation de J_1 dans des systèmes avec espaceurs différents, prédites par le modèle RKKY et mesurées à partir des expériences. Λ_1 et Λ_2 sont les périodes d'oscillation données en nombres de couches atomiques (AL = Atomic Layers) [9]

2.2.1.2 Modèle du puits quantique

Une approche différente pour résoudre le problème du couplage d'échange bilinéaire a été proposée par Edwards et. al. [10], qui a attribué l'effet du couplage à une conséquence du confinement dépendant du spin des électrons dans les puits quantiques formés par les couches d'espacement. La fonction d'onde des électrons peut être transmise ou réfléchi à l'interface FM/NM, selon le degré d'alignement des bandes d'électrons au niveau de Fermi. Considérons le cas le plus simple, la propagation d'une onde unidimensionnelle, avec une continuité parfaite entre la bande de spins majoritaires de la couche FM et celle de la couche NM et un

décalage d'échange important entre les sous-bandes majoritaires et minoritaires à l'intérieur de la couche FM. Ce cas est assez représentatif de la situation à une interface Co/Cu.

Ce décalage entre les énergies des sous-bandes « spin-up » et « spin-down » est caractéristique des matériaux magnétiques. Il correspond à l'énergie d'échange entre électrons de spin-up et de spin-down. Ce décalage s'explique par la théorie de Stoner du ferromagnétisme itinérant c'est-à-dire pour le ferromagnétisme des métaux magnétiques d. Le critère de Stoner pour l'apparition du ferromagnétisme s'exprime sous la forme :

$$U_{\text{eff}} N(E_F) > 1 \quad (2.4)$$

où U_{eff} est l'énergie de répulsion coulombienne et $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi [11].

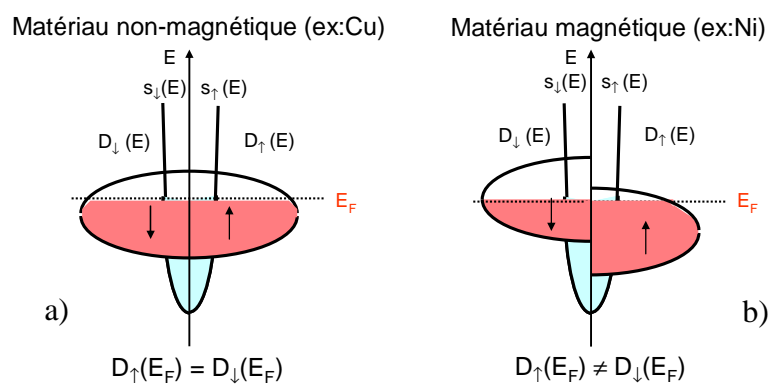


Figure 2.1 Schéma d'une bande 3d partiellement vide : a) paramagnétisme ;
b) ferromagnétisme

La conséquence de l'hypothèse ci-dessus est un confinement des spins minoritaires au sein de l'espaceur NM, conduisant à une amplitude de couplage oscillante en fonction de l'épaisseur de l'espaceur en raison des interférences des fonctions d'ondes électroniques dans la direction perpendiculaire au plan des couches. Le couplage J_1 (t_{NM}) a ensuite été calculé en comparant la différence d'énergie entre l'alignement parallèle et antiparallèle des couches FM.

2.2.1.3. Unification des deux modèles (P. Bruno)

Les résultats de calcul du modèle du puits quantique montrent certaines caractéristiques semblables à celles obtenues avec le modèle RKKY, notamment la périodicité des oscillations et le taux de décroissance de J_1 . En fait, le modèle RKKY est lié à celui du puits quantique, comme l'a montré P. Bruno [12], fournissant une image unifiée des deux approches. Pour cela, il traite le couplage d'échange comme l'interférence des fonctions d'onde se propageant dans des directions différentes, en tenant compte des réflexions et des transmissions

dépendantes du spin aux interfaces. Il a montré que le modèle RKKY représentait le cas extrême des faibles réflexions à l'interface, tandis que le modèle de confinement dans un puits quantique correspondait à la limite des fortes réflexions du modèle unifié. Des revues détaillées sur le couplage bilinéaire peuvent être trouvées dans [13-15].

2.2.2. Couplage biquadratique

Alors que les caractéristiques intrinsèques de l'espaceur ont été utilisées avec succès pour expliquer le couplage d'échange bilinéaire entre les couches, ce n'est pas le cas pour le couplage biquadratique. Les calculs des termes biquadratiques basés sur l'énergie d'échange intrinsèque ont généralement donné des valeurs de J_2 beaucoup plus petites que celles des résultats expérimentaux, pour lesquels les valeurs de J_2 n'ont pu être observées qu'au niveau des nœuds d'oscillation de J_1 , (lorsque J_1 s'annule). Ces faits ont conduit à des tentatives d'explications du couplage biquadratique par des effets extrinsèques [16].

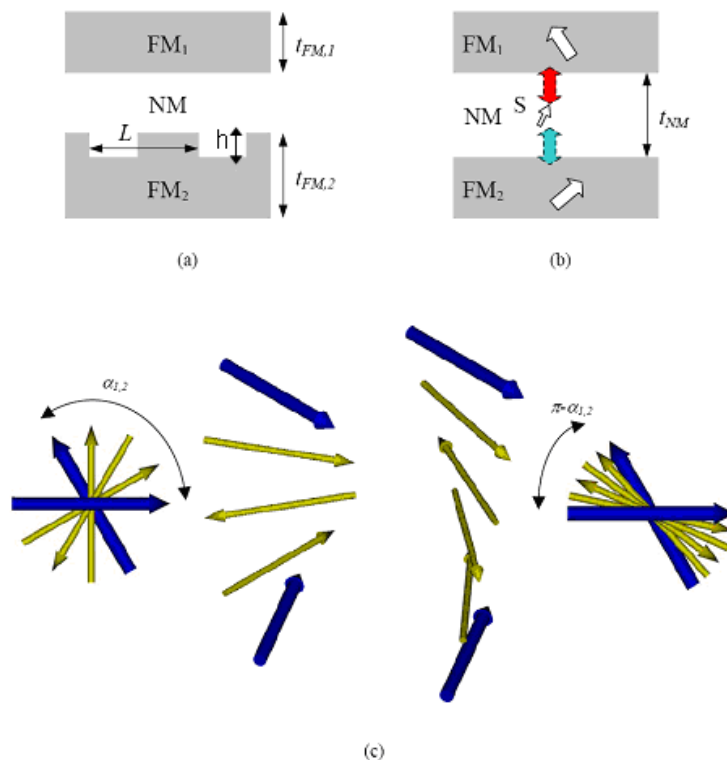


FIG. 2.2. Trois des modèles évoqués pour le couplage d'échange biquadratique basés sur des mécanismes extrinsèques (a) modèle des interfaces rugueuses (b) modèle de spin flottant et (c) modèle du magnétisme de proximité (en bleu l'aimantation des couches ferromagnétiques et en jaune les aimantations de sous-réseaux de la couche antiferromagnétique).

2.2.2.1 Modèle des interfaces rugueuses

La première tentative de modélisation du couplage biquadratique, telle que proposée par Slonczewski [17], prend en compte les fluctuations d'épaisseur de l'espaceur. Dans certains systèmes tels que Fe / Cr / Fe, il a été démontré que pour une épaisseur de Cr correspondant à un zéro dans les oscillations de couplage intercouche, un plan atomique de Cr suffit alors à changer le signe du couplage bilinéaire J_1 de ferromagnétique à antiferromagnétique [18]. Considérons l'hypothèse d'un état de surface décrit par la figure 1.1 (a). Si L est suffisamment grand, la formation de domaines est possible sur les terrasses. Chaque domaine est séparé de ses voisins par des parois situées au niveau des bords de marches [19]. Toutefois, lorsque la largeur L est petite, il est énergétiquement défavorable de former un grand nombre de parois de domaine. L'énergie du système est alors minimisée lorsque les deux couches FM adoptent une condition de couplage orthogonal. D'après le calcul de Slonczewski le couplage effectif est donné par

$$J_2 = \frac{L(\Delta J_1)^2}{\pi^3} \sum_{i=1,2} \frac{\coth(2\pi t_{FM,i} / L)}{A_i} \quad (2.5)$$

où A_i est la rigidité d'échange de la couche correspondante FM (A_{FM}), L est la largeur des terrasses et ΔJ_1 se réfère à la variation du couplage entre les terrasses haute et basse, conséquence des variations d'épaisseur de l'espaceur.

Il est supposé dans l'équation (2.5) que $L \gg t_{NM}$, ce qui représente le cas général étant donné les faibles dimensions de t_{NM} nécessaires pour obtenir un effet de couplage: l'épaisseur t_{NM} dans de tels systèmes préparés par pulvérisation cathodique ou MBE se situe habituellement dans la gamme du nanomètre, dimension inférieure à L d'environ un ordre de grandeur. L'effet des variations d'épaisseur t_{NM} entraîne une variation de couplage ΔJ_1 . Selon l'équation (2.5) J_2 augmente avec la largeur de terrasse, ce qui est vrai tant que J_2 reste inférieur à ΔJ_1 . Au delà de cette condition, la formation de plusieurs domaines au sein des terrasses est énergétiquement préférée.

Demokritov et al. ont fourni un autre modèle de couplage biquadratique basé sur l'effet de rugosité des interfaces [20]. Au lieu de s'appuyer sur la variation de J_1 en fonction de t_{NM} , ce modèle étudie l'effet du champ de fuite induit par la rugosité. Pour leur modélisation, Demokritov et al. ont supposé que les couches FM sont identiques (mêmes matériaux FM d'épaisseurs identiques : $t_{FM,1} = t_{FM,2} = t_{FM}$), et que seule une des interfaces est rugueuse (figure 1.1 (a)). Le terme de couplage a été établi :

$$J_2 = \frac{M_{FM}^4 h^2 L}{A_{FM} \pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)^3} \exp\left[-\frac{4\pi_{NM}}{L}(2m-1)\right] \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{8\pi_{FM}}{L}(2m-1)\right] \right\} \quad (2.6)$$

Similaire à l'équation (2.4), l'équation (2.5) montre une croissance de J_2 avec les largeurs de terrasses.

2.2.2.2 *Modèle du spin flottant*

Le mécanisme de couplage biquadratique provenant d'une «fluctuation d'épaisseur» ne peut dépendre que modérément de la température, puisque les termes J_1 et A_{FM} (rigidité d'échange définie dans l'équation (2.5)) ne varient que faiblement avec la température pour les métaux FM 3d [21]. Il a cependant été constaté, par exemple dans le système Fe / Al / Fe [22], que la dépendance en température du couplage biquadratique est beaucoup plus forte que ce que prédirait le mécanisme de fluctuations d'épaisseur.

Slonczewski a alors proposé un autre modèle théorique [23]. Il a considéré le cas où des impuretés magnétiques étaient présentes dans l'espaceur ou à ses interfaces, comme le montre une petite flèche de spin S dans la couche NM sur la figure 1.1 (b). La situation est la même que celle décrite par l'interaction d'échange indirecte de type RKKY discutée dans la section précédente. Dans la situation présente, toutefois, l'une des couches FM est remplacée par les impuretés magnétiques intégrées dans l'espaceur. Ces impuretés vont interagir avec les deux couches FM sur les deux côtés de la couche NM et servent d'inter-médiaire pour l'interaction entre les deux couches FM.

A haute température, le spin S n'interagit que faiblement avec le champ d'échange à cause de l'excitation thermique. Sa contribution au couplage d'échange entre les deux couches FM est dans ces conditions relativement faible et la valeur de J_2 reste faible. Lorsque la température diminue, l'interaction effective entre les couches FM et S augmente rapidement en raison de la suppression de l'activation thermique, ce qui provoque un fort terme de couplage non colinéaire J_2 . D'où une forte dépendance du terme J_2 avec la température.

2.2.2.3. *L'effet de proximité magnétique*

Comme cité précédemment, les premières découvertes de couplage biquadratique ont été réalisées pour des systèmes de deux couches FM couplées à travers un espaceur de Cr. Or le chrome est un matériau possédant également la propriété d'être un matériau

antiferromagnétique (AF) ou tout au moins formant des ondes de densité de spin. Dans sa forme la plus simple une couche AF peut être considérée comme constituée de deux sous-réseaux pointant dans des directions opposées. A son interface avec une couche ferromagnétique, les spins de l'AF sont également couplés à ceux du FM, selon la représentation de la figure 1.1 (c). Considérons le cas où il existe un écart d'alignement entre les aimantations M_1 et M_2 des deux couches FM couplées à travers l'espaceur : cas où l'angle $\alpha_{1,2}$ entre les directions de M_1 et M_2 est différent de 0 ou π .

Il est bien connu que les constantes d'échange J_{ex} , caractérisant intrinsèquement les matériaux magnétiques ferro ou antiferromagnétiques, décroissent lorsque la température se rapproche des températures de transition : T_C (température de Curie) ou T_N (température de Néel) pour les matériaux FM ou AF respectivement [24]. Les températures T_C des FM sont généralement supérieures à 600 K pour les ferromagnétiques 3d, valeur critique beaucoup plus élevée que les T_N de la plupart des éléments AF. En particulier, pour le Cr, $T_N \sim 308$ K [25]. Il est donc justifié de considérer que les couches FM ont une aimantation uniforme (dans l'épaisseur de la couche), alors que la couche AF, dont la constante d'échange est faible à température ambiante, s'écarte d'un alignement colinéaire dans son épaisseur, avec une énergie libre donnée par :

$$\sum_{i \neq j} J_{i,j} S_i S_j (1 - \cos \beta_{i,j}) \quad (2.7)$$

$J_{i,j}$ étant l'échange entre deux sous-réseaux de spins dans l'AF (pouvant prendre des valeurs positives ou négatives lorsque les spins de chaque sous-réseaux sont couplés avec un nombre pair ou impair de voisins, respectivement), et $\beta_{i,j}$ étant l'écart angulaire entre les moments de deux sous-réseaux de spins AF. Les contributions les plus importantes de l'énergie libre proviennent de l'interaction avec les plus proches voisins.

Si la couche AF est suffisamment épaisse, les angles $\beta_{i,j}$ entre aimantations voisines de sous-réseaux AF, sont pratiquement constants et égaux à $[\alpha_{1,2}]/n$ ou $[\pi - \alpha_{1,2}]/n$, selon le nombre n de monocouches AF (figure 1.1 (c)). On peut dire alors que l'équation (2.7) est à peu près quadratique en $\beta_{i,j}$. A partir de ces considérations, Slonczewski [23] a proposé le « modèle du magnétisme de proximité » qui repose sur la formule phénoménologique suivante pour l'énergie de couplage d'échange $E_{1,2}$:

$$E_{1,2} = C_+ [\alpha_{1,2}]^2 + C_- [\pi - \alpha_{1,2}]^2 \quad (2.8)$$

où C_+ et C_- sont des constantes. Dans le cas où les termes constants de l'équation (2.8) sont de grandeur comparable, le système préfère une configuration perpendiculaire, pour minimiser ce terme d'énergie.

L'équation (2.8) a pour conséquence une courbe d'aimantation caractéristique $M=M(H)$ qui approche asymptotiquement la saturation magnétique plutôt que de présenter une saturation atteinte par un champ H_{sat} fini. Cette prévision a été observée expérimentalement dans le système Fe/Mn/Fe [26], démontrant la validité de ce modèle. Récemment, une formulation généralisée du modèle de magnétisme de proximité a été développée par Xi et White [27], qui ont pris en considération dans les calculs la structure de spin dans la couche AF. Tandis que le modèle Xi et White peut donner une description plus précise du problème, l'idée de base reste la même.

2.2.3. Paroi de Bloch planaire

2.2.3.1 Définition

Une autre configuration magnétique liée au couplage d'échange, permet d'expliquer la courbure des cycles d'hystérésis $M=M(H)$ qui présentent un « coude arrondi » à proximité de la saturation. Il s'agit de la formation de paroi de Bloch partielle s'étendant parallèlement au plan des couches dans l'épaisseur des couches magnétiques FM [28] lorsque le matériau est plongé dans un champ appliqué (figures 2.3 et 2.4).

Du fait du couplage antiferromagnétique à travers l'espaceur, le moindre champ magnétique appliqué dans le plan des couches place les moments antiparallèles sur un axe perpendiculaire à ce champ (en configuration dite de spin-flop), alors qu'en l'absence d'anisotropie, ils n'avaient pas de direction privilégiée en champ nul à priori. En effet, le champ appliqué donne naissance à un moment magnétique résultant provenant d'une rotation des moments des deux couches couplées antiparallèlement dans la direction du champ. Ce moment résultant, même faible, s'aligne dans la direction du champ appliqué.

Dans l'épaisseur même des couches FM, une compétition apparaît pour minimiser les différentes énergies en jeu : l'énergie du couplage d'échange à travers l'espaceur qui tend à maintenir les aimantations antiparallèles mais agit seulement au niveau des interfaces entre les couches magnétiques et l'espaceur, l'énergie de Zeeman qui tend à orienter les moments magnétiques sur le champ appliqué et l'énergie d'échange dans le volume de FM qui maintient fortement les spins atomiques voisins alignés. Les deux premières énergies sont satisfaites par une rotation des moments magnétiques depuis l'interface (antiparallèles) vers la

surface extérieure du FM (parallèles à $H_{\text{appliqué}}$), ce qui entraîne un coût en énergie d'échange entre les moments atomiques à travers l'épaisseur du FM. Cette rotation de l'aimantation se propageant dans l'épaisseur du FM constitue la paroi de Bloch partielle planaire, avec une aimantation qui reste dans le plan et peut tourner de l'interface vers la surface extérieure de 0° à 90° .

L'influence d'une énergie d'anisotropie magnétocristalline, souvent faible, peut également être intégrée à cet équilibre. Si le champ est appliqué parallèlement à l'axe facile d'aimantation des deux couches magnétiques couplées antiferromagnétiquement, alors l'anisotropie se traduit par la tendance à maintenir les aimantations antiparallèles proches de l'axe facile lorsque le champ appliqué est faible, jusqu'à une transition appelée « spin-flop », de basculement d'une des aimantations pour symétriser les deux aimantations autour de la direction du champ appliqué.

2.2.3.2. Modélisation

La configuration de l'aimantation d'une paroi de Bloch planaire a été modélisée en minimisant l'énergie totale du système. La rotation de l'aimantation dans la paroi de Bloch planaire le long d'un axe Ox, a été calculée numériquement en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué, à l'approche de la saturation. Les résultats ont ensuite été comparés à l'expérience pour un matériau tricouche FM / NM / FM, où l'espaceur non magnétique est une couche de Ru, et les constantes déterminées par un fit des courbes.

Notre modèle simple est à une dimension, l'espaceur en Ru étant considéré comme une interface sans épaisseur entre deux media FM semi infinis. La tricouche peut être décrite comme un système unidimensionnel dont l'origine est située sur l'interface, et dont la direction de l'aimantation varie le long de l'axe Ox perpendiculaire aux couches FM.

Considérons $\theta(x)$ l'angle entre la direction du champ appliqué et les aimantations spontanées des deux couches M_1 et M_2 . L'énergie magnétique totale s'exprime par :

$$E = E_{\text{couplage}} + E_{\text{échange}} + E_{\text{anis}} + E_{\text{Zeeman}} \quad (2.9)$$

$E =$

$$J_{1Ru} \cos(\theta_0^+ - \theta_0^-) + \int_{-\infty}^0 A \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 dx + \int_{0^+}^{+\infty} A \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 dx$$

$$\begin{aligned}
& -K \int_{-\infty}^{0-} \cos^2 \theta(x) dx - K \int_{0+}^{+\infty} \cos^2 \theta(x) dx \\
& -M_1 H \int_{-\infty}^0 \cos \theta(x) dx - M_2 H \int_0^{+\infty} \cos \theta(x) dx
\end{aligned} \tag{2.10}$$

E_{couplage} : l'énergie de couplage antiferromagnétique à travers le Ru, $J_{1\text{Ru}}$ étant la constante de couplage bilinéaire à travers le Ru, en négligeant le terme de couplage biquadratique,

$E_{\text{échange}}$: l'énergie d'échange entre les moments magnétiques, mise en jeu par la rotation de l'aimantation dans l'épaisseur de la couche FM, avec un coefficient d'échange A entre atomes voisins dans le FM,

E_{anis} : l'énergie d'anisotropie souvent négligeable ou faible, dont K est la constante d'anisotropie, avec un axe d'anisotropie choisi ici parallèle au champ appliqué,

E_{Zeeman} : l'énergie de Zeeman, produite par le champ appliqué.

L'analogie avec une paroi de Bloch ordinaire apparaît clairement. Par contre dans notre cas, une propriété remarquable de la paroi planaire est de ne pas se propager. Lorsque la tricouche est soumise à un champ appliqué H, la paroi de Bloch planaire qui se forme dans l'épaisseur est toujours rattachée à l'interface, et selon l'intensité de H appliqué, peut se comprimer (à fort champ) ou se dilater (à faible champ) dans l'épaisseur du FM avec une largeur proportionnelle à $1/(H)^{1/2}$. Si les aimantations sont égales de part et d'autre de l'interface, la paroi est symétrique par rapport à l'interface.

Pour minimiser l'énergie totale, le système est étudié sous sa forme discrétisée, en considérant un empilement de n couches atomiques i parallèles à l'interface, chacune portant une aimantation « macrospin » caractérisée par l'angle θ_i fait avec le champ appliqué, noté θ_0^+ et θ_0^- de part et d'autre de l'interface, ($\theta_0^- = -\theta_0^+$), et « a » étant la distance entre deux plans atomiques.

Pour simplifier, nous considérons dans ce qui suit que les deux couches ferromagnétiques couplées à travers l'espaceur ont la même épaisseur, chacune correspondant à une demi-chaines de n spin (l'une s'étendant de $-n+1$ à $0-$, l'autre de $0+$ à $n-1$ et sont constituées du même matériau. L'énergie du système discret a alors pour expression :

$$\begin{aligned}
E = & J_{1\text{Ru}} \cos(\theta_0^+ - \theta_0^-) - (A/a) \sum_{i=-n+1}^{0-} \cos(\theta_{i+1} - \theta_i) - (A/a) \sum_{i=0+}^{n-1} \cos(\theta_{i+1} - \theta_i) \\
& - Ka \sum_{i=-n+1}^{0-} \cos^2 \theta_i - Ka \sum_{i=0+}^{n-1} \cos^2 \theta_i - MHa \sum_{i=-n+1}^{0-} \cos \theta_i - MHa \sum_{i=0+}^{n-1} \cos \theta_i
\end{aligned} \tag{2.11}$$

La minimisation de E par rapport à chaque θ_i , permet un calcul itératif des θ_i à partir d'une valeur donnée sur l'interface à θ_0 .

Pour θ_0^+ , la minimisation de l'énergie par rapport à θ_0^+ conduit à une première équation d'équilibre permettant de calculer θ_1 à partir de θ_0^+ :

$$J_{1Ru} \sin(2\theta_0^+) - (A/a) \sin(\theta_1 - \theta_0^+) + Ka \sin(2\theta_0^+) + MHa \sin(\theta_0^+) = 0 \quad (2.12)$$

Cette équation est obtenue en écrivant $\frac{\partial E}{\partial \theta_0^+} = 0$ puis $\theta_0^+ = -\theta_0^-$ par symétrie du système.

Ensuite pour chaque θ_i avec $i > 0$, la minimisation de l'énergie par rapport à θ_i conduit à l'équation :

$$-(A/a) \sin(\theta_{i+1} - \theta_i) + Ka \sin(2\theta_i) + MHa \sin(\theta_i) = 0 \quad (2.13)$$

Connaissant θ_1 , θ_2 peut être calculé et ainsi de proche en proche, tous les θ_i par récurrence en fonction de la valeur initiale choisie pour θ_0^+ . L'énergie totale est alors exprimée en fonction de θ_0^+ . On fait alors varier la valeur de θ_0^+ numériquement pour minimiser l'énergie totale de la chaîne de spin. On obtient alors le profil de la paroi plane pour les paramètres donnés J_{Ru} , H et K.

Dans une paroi de Bloch, la largeur de la paroi est déterminée par un équilibre entre coût d'énergie d'échange et coût d'énergie d'anisotropie, ce qui conduit à une épaisseur de paroi variant comme $\sqrt{\frac{J}{K}}$. Dans le cas présent, l'épaisseur de paroi est définie par un équilibre entre le coût en énergie Zeeman de couplage avec le champ appliqué et le coût en énergie de couplage antiferromagnétique à travers le Ru. On peut montrer que par similitude avec la paroi de Bloch, la largeur de cette paroi plane varie asymptotiquement comme $\sqrt{\frac{J}{H}}$.

Nous exprimons ensuite la réduction du moment total, par unité de surface, due à la présence d'une paroi de Bloch plane par :

$$\Delta m = m_{\text{sat}} - m(H) \quad (2.14)$$

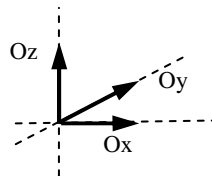
Comme la largeur de la paroi plane varie en $H^{-1/2}$, on s'attend à trouver une loi d'approche à la saturation en $\Delta m \propto H^{-1/2}$ dans ces systèmes.

Le système d'équations itératives permet de calculer complètement le profil de la paroi (θ_i , i de 0 à $n-1$), et d'obtenir le calcul de Δm (H) pour un matériau d'aimantation M_s donnée, dépendant des valeurs de J_{IRu} et A, K.

Un fit avec une courbe expérimentale relevée au VSM, permettra une détermination de la valeur des constantes, présentée au § 2.3.3 pour le matériau FeNi/Ru/FeNi.

2.2.3.3 Représentation de la paroi de Bloch planaire

En considérant l'épaisseur des couches FM selon la direction Ox et un champ magnétique appliqué selon l'axe Oz dans le plan Oyz des couches FM, nous représentons la projection des moments magnétiques dans le plan Oyz :



1 - Dans un champ magnétique appliqué faible, la paroi de Bloch a un profil représenté par la figure. 2.3:

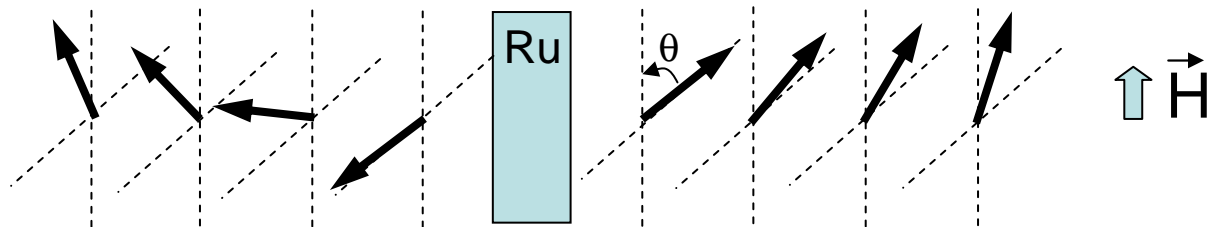


FIG. 2.3. Profil schématique de l'aimantation dans l'épaisseur de la couche, le champ magnétique appliqué étant faible.

On peut observer que bien qu'autour de l'interface les moments restent antiparallèles, à partir d'une certaine épaisseur les moments tendent à se relaxer et à former la paroi Bloch planaire dans l'épaisseur.

2 - Si nous appliquons un champ magnétique plus intense, la largeur de cette paroi va diminuer, la paroi se comprime vers l'interface, comme le montre la figure. 2.4:

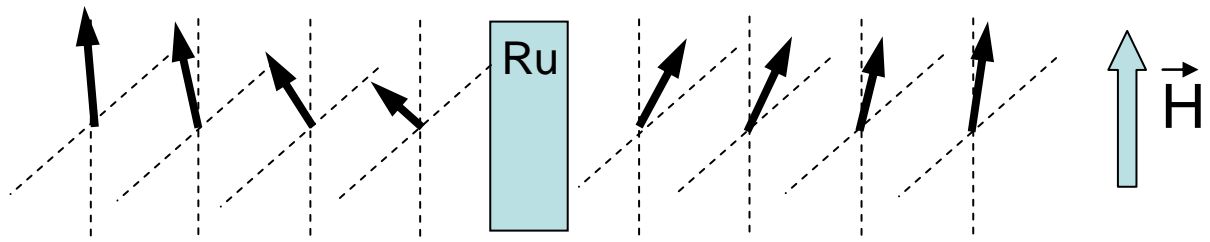


FIG. 2.4. Profil schématique de l'aimantation dans l'épaisseur de la couche soumise à un champ magnétique plus intense.

2.2.3.4. Forme de la courbe d'hystérésis

La forme de la courbe $M=M(H)$ dépend beaucoup des constantes de couplage. Ainsi, pour un couplage pur bilinéaire sans distorsion de l'aimantation dans l'épaisseur des couches ferromagnétiques, la courbe d'hystérésis est simplement une droite, dont la pente représente la susceptibilité magnétique du matériau, représentée par la figure 2.5.

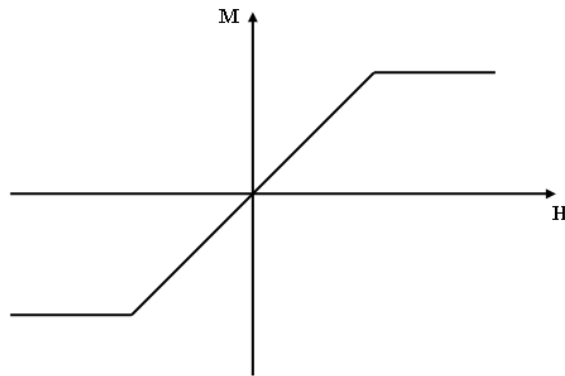


FIG. 2.5. Cycle d'hystérésis $M(H)$ d'une tricouche dont les couches ferromagnétiques constitutives ont une aimantation indéformable en volume présentant un couplage bilinéaire pur.

Cependant dans la plupart des situations expérimentales, la courbe présente une courbure schématisée sur la figure 2.6., qui peut être due soit à la présence d'un couplage biquadratique, soit à une distorsion de l'aimantation dans l'épaisseur des couches

ferromagnétiques c'est-à-dire à l'apparition d'une paroi Bloch planaire dans l'épaisseur des couches.

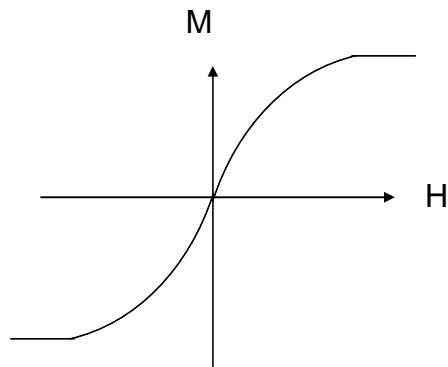


FIG. 2.6. Cycle d'hystérésis $M(H)$ d'une tricouche présentant un couplage bilinéaire auquel s'ajoute soit un couplage biquadratique, soit l'apparition d'une paroi Bloch planaire dans l'épaisseur des couches magnétiques.

Le couplage biquadratique et/ou l'apparition d'une paroi de Bloch planaire dans l'épaisseur de la couche ne change pas seulement la forme de la courbe, mais augmente également la valeur du champ de saturation.

2.3. Etude de tricouches FM / Ru /FM

2.3.1. Méthode de détermination des constantes de couplage

L'étude expérimentale s'est portée sur des systèmes tricouches FM/Ru/FM ou des multicouches dont l'espaceur non magnétique est une couche de Ru.

En pratique, il est difficile de savoir si la courbure observée sur les cycles $M(H)$ est liée à une déformation de l'aimantation dans le volume des couches ou à la présence d'une composante biquadratique dans le couplage à travers le Ru. Aussi dans ce qui suit, nous avons commencé par interpréter les cycles en terme de présence d'un couplage biquadratique en supposant qu'il n'y a pas de déformation d'aimantation dans l'épaisseur des couches ferromagnétiques.

Pour déterminer la valeur des constantes de couplage bilinéaires J_{1Ru} et biquadratiques J_{2Ru} , nous avons minimisé l'énergie du système FM/Ru/FM par rapport aux deux angles θ_1 et θ_2 entre les aimantations des couches magnétiques FM considérées comme homogènes et le

champ appliqué. Si e est l'épaisseur d'une couche FM, l'énergie du système par unité de surface est donnée par :

$$E = J_{1Ru} \cos(\theta_1 - \theta_2) + J_{2Ru} \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - ke \cos^2(\theta_1 - \alpha) - ke \cos^2(\theta_2 - \alpha) - M_S He(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (2.15)$$

où $J_{1Ru} \cos(\theta_1 - \theta_2)$ est le couplage bilinéaire et $J_{2Ru} \cos^2(\theta_1 - \theta_2)$ le couplage biquadratique à travers le Ru, $-ke \cos^2(\theta_1 - \alpha)$ et $-ke \cos^2(\theta_2 - \alpha)$ l'anisotropie uniaxiale, avec α l'angle entre le champ appliqué et l'axe de facile aimantation, et $-M_S He(\cos \theta_1 + \cos \theta_2)$ l'énergie Zeeman.

2.3.1.1. Détermination à partir des courbes d'hystérésis

Pour la détermination des constantes J_{1Ru} et J_{2Ru} par un fit avec les courbes expérimentales $M=M(H)$ du VSM, nous avons négligé les termes d'énergie d'anisotropie. L'expression de l'énergie par unité de surface devient :

$$E = J_{1Ru} \cos(\theta_1 - \theta_2) + J_{2Ru} \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - M_S He(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (2.16)$$

Nous avons minimisé la valeur de l'énergie $E = E(\theta_1, \theta_2)$ par rapport à l'angle θ_1 et avons ensuite considéré $\theta_1 = -\theta_2$. Nous sommes arrivés à une expression de la forme :

$$H = C_1 M + C_2 M^3 \quad (2.17)$$

où :

$$C_1 = \frac{2(J_{1Ru} - 2J_{2Ru})}{t_{FM} M_S^2} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{8J_{2Ru}}{t_{FM} M_S^4} \quad (2.18)$$

En utilisant la formule (2.17) nous avons ajusté les données expérimentales par l'équation analytique, à l'aide du logiciel Mathematica. Nous avons calculé le champ $H=H(M)$ pour chaque valeur de l'aimantation expérimentale M , jusqu'à la saturation seulement, l'expression (2.17) n'étant plus valide au-delà.

Pour déterminer les constantes de couplage J_{1Ru} et J_{2Ru} , nous avons minimisé la distance entre les courbes du champ magnétique expérimental et du champ magnétique calculé $H(M)$, en utilisant la méthode des moindres carrés.

Une expression du champ de saturation est donnée par la formule (2.19) à partir de l'équation (2.15) et écrivant que H_{sat} est obtenu pour $M=M_s$.

$$H_{sat} = \frac{2J_{1Ru} + 4J_{2Ru}}{t_{FM} M_s} \quad (2.19)$$

2.3.1.2. Détermination à partir des courbes de magnétorésistance

En utilisant les valeurs de θ_1 et θ_2 dans l'expression de la magnétorésistance et en imposant pour J_{1Ru} et de J_{2Ru} des valeurs proches de celles déterminées à partir des cycles d'hystérésis, nous avons pu ajuster la courbe de magnétorésistance avec l'expression [29]:

$$R(H) = R_0 - \Delta R_1 \cos^2 \theta_1(H) - \Delta R_2 \cos^2 \theta_2(H) - \Delta R \cos(\theta_1 - \theta_2) \quad (2.20)$$

A saturation, les aimantations sont alignées avec le champ. On a alors $\theta_1=\theta_2=0$ et $R=R_0-\Delta R-\Delta R_1-\Delta R_2$. $-\Delta R_1 \cos^2 \theta_1(H)$ et $-\Delta R_2 \cos^2 \theta_2(H)$ sont les termes de la magnétorésistance anisotrope, le courant circulant perpendiculairement au champ appliqué. Cette magnétorésistance anisotrope est donc minimum lorsque les aimantations sont saturées dans la direction du champ. $-\Delta R \cos(\theta_1-\theta_2)$ est le terme de la magnétorésistance géante. Ce terme est minimum lorsque les aimantations des deux couches sont parallèles c'est-à-dire à saturation.

2.3.2. Etude de Co/Ru/Co

Dans un premier temps nous avons étudié les caractéristiques de tricouches Co/Ru/Co dans lesquelles nous avons gardé l'épaisseur de Ru constante à 0.6 nm et avons fait varier l'épaisseur des deux couches de Co.

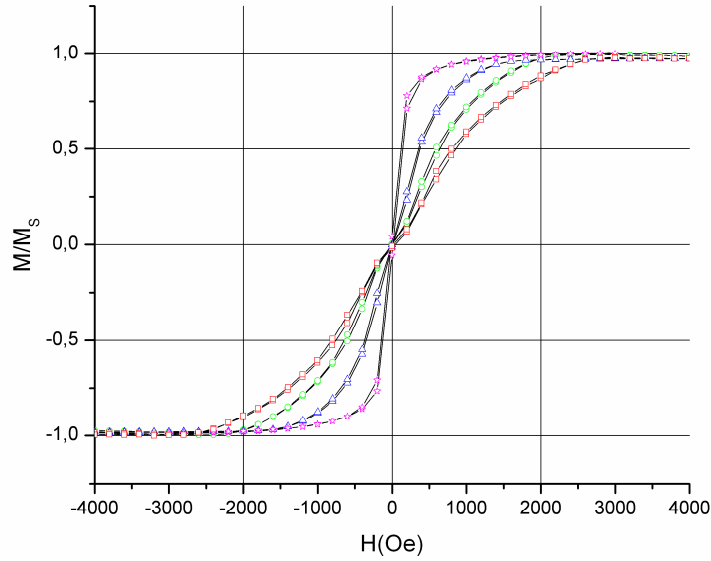


FIG. 2.7. Cycles d'hystérésis du système $Co\ t/Ru_{0.6}/Co\ t$, l'épaisseur t prenant les valeurs 7,5 nm (carrés rouges), 10nm (cercles verts), 20nm (triangles bleus) et 60 nm (étoiles mauves).

Sur nos échantillons, nous avons pu observer un comportement imitant le superparamagnétisme, comme désiré, mais avec des champs de saturations trop élevés pour les applications visées. Les cycles caractéristiques relevés au VSM sont représentés en figure 2.7. Nous avons observé également qu'en fonction de l'épaisseur des couches ferromagnétiques, le champ de saturation décroît inversement proportionnellement à l'épaisseur t_{FM} des couches ferromagnétiques conformément à la formule (2.19), tel que sur la figure 2.8.

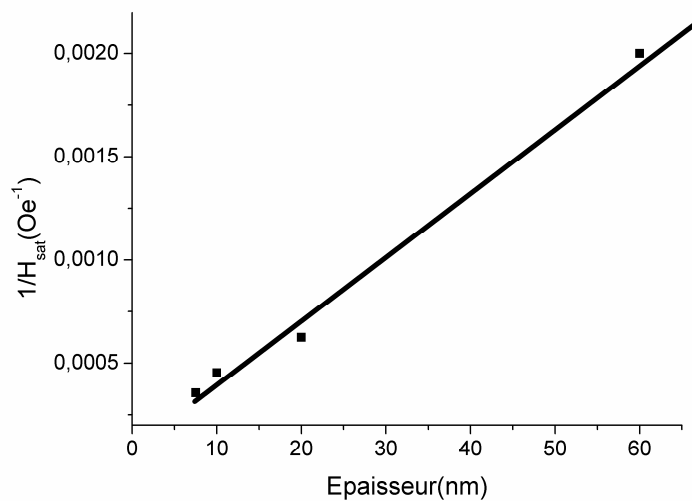


FIG. 2.8. Variation du champ de saturation avec l'épaisseur des couches magnétiques

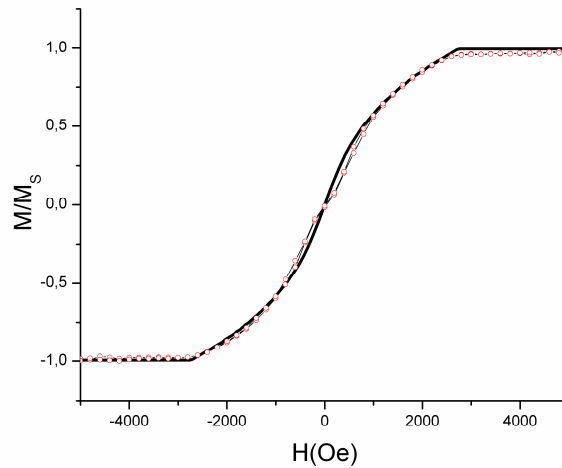


FIG. 2.9. Cycle d'hystérésis mesurée (ligne) et calculée (cercles) d'une tricoche
Co7.5nm/Ru0.6nm/Co7.5nm

Les calculs fittant les courbes expérimentales relevées au VSM (figure 2.9.) ont permis de déterminer les constantes de couplage à travers la couche de ruthénium. Nous avons trouvé $J_{1Ru} = 1.02 \text{ erg/cm}^2$ et $J_{2Ru} = 0.206 \text{ erg/cm}^2$.

Pour ajuster les courbes de magnétorésistance, nous avons tout d'abord négligé l'anisotropie des couches ferromagnétiques. L'ajustement obtenu est représenté ci-dessous figure. 2.10. :

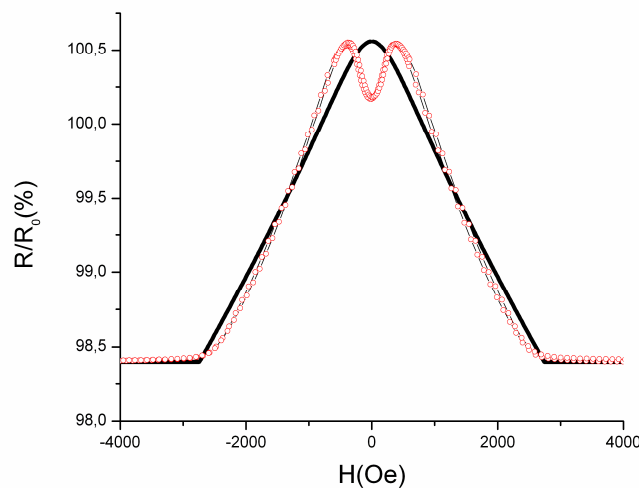


FIG. 2.10. Courbe de magnétorésistance mesurée (cercles) et calculée (ligne) pour une tricoche Co7.5nm/Ru0.6nm/Co7.5nm sans considérer l'anisotropie des couches ferromagnétiques

Constatant que le comportement en champ faible était mal décrit, nous avons aussi inclus l'anisotropie des couches ferromagnétiques. Le résultat a été alors beaucoup plus satisfaisant comme représenté ci-dessous figure 2.11. :

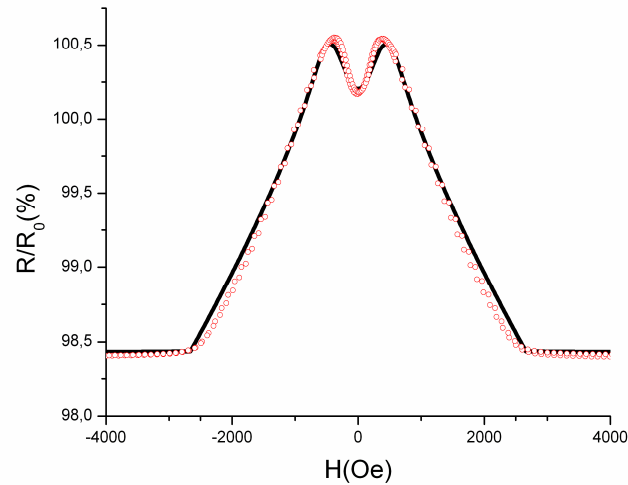


FIG. 2.11. Courbe de magnétorésistance mesurée (cercles) et calculée (ligne) pour une tricouche Co7.5nm/Ru0.6nm/Co7.5nm avec anisotropie

Pour le fit sans l'anisotropie, nous avons utilisé les mêmes constantes J_{1Ru} et J_{2Ru} que pour le fit de la courbe VSM. Dans le cas où nous avons pris en compte l'anisotropie, nous avons trouvé des valeurs différentes pour les deux constantes, $J_{1Ru} = 0.81 \text{ erg/cm}^2$ et $J_{2Ru} = 0.3 \text{ erg/cm}^2$, et une constante d'anisotropie $k = 1.8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

2.3.3. Etude de tricouches NiFe/Ru/NiFe

2.3.3.1 Comparaison du couplage Co/Ru/Co et NiFe/Ru/NiFe

A cause du champ de saturation trop élevé de la tricouche Co/Ru/Co, nous avons décidé de passer au NiFe, connu pour donner à travers le Ru un couplage intercouche beaucoup plus faible qu'avec le Co et en effet des champs de saturation de deux ordres de grandeur plus bas.

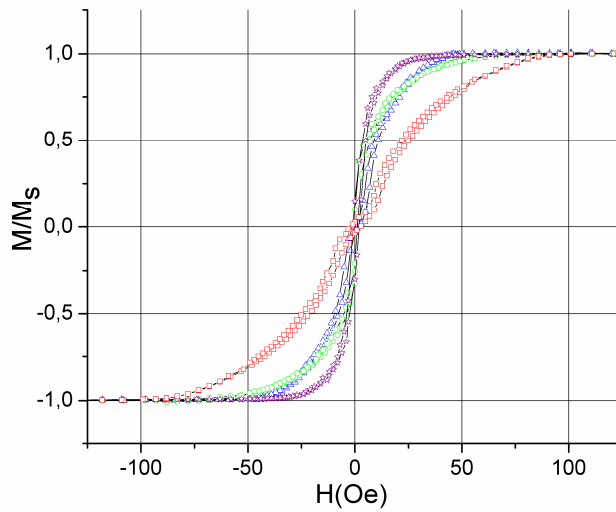


FIG. 2.12. Cycles d'hystérésis pour le système NiFe t /Ru 0.6/NiFe t , où t prend les valeurs 40 nm (carrés rouges), 60nm (cercles verts), 80nm (triangles bleus) et 100 nm (étoiles violets).

Comme pour les tricouches Co/Ru/Co, un comportement imitant le superparamagnétisme peut être observé sur ces échantillons. Les cycles expérimentaux relevés au VSM sont représentés sur la figure 2.12.

Les champs de saturation décroissent inversement proportionnellement avec l'épaisseur des couches magnétiques, comme le montre la figure 2.13.

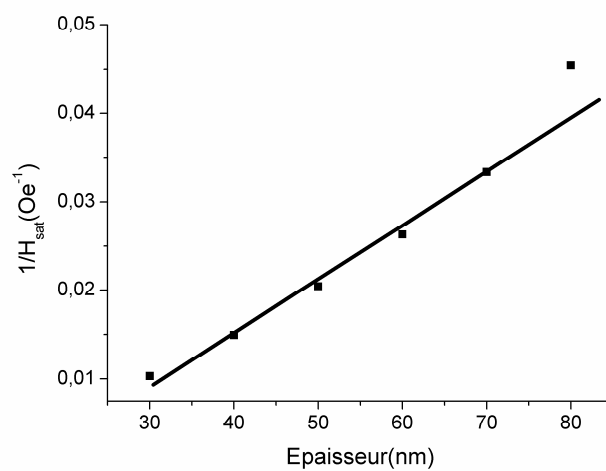


FIG. 2.13. Variation du champ de saturation avec l'épaisseur des couches magnétiques pour le système NiFe t /Ru 0.6/NiFe t , où t prend les valeurs 30, 40, 50, 60, 70 et 80 nm.

Pour déterminer les constantes de couplage, nous avons utilisé la même méthode que décrite plus haut pour Co/Ru/Co, et nous avons obtenu les valeurs : $J_{1Ru} = 0.06566 \text{ erg/cm}^2$ et $J_{2Ru} = 0.02179 \text{ erg/cm}^2$ (Figure 2.14). Comme on s’y attendait, ces constantes sont plus d’un ordre de grandeur inférieures à celles obtenues pour Co/Ru/Co.

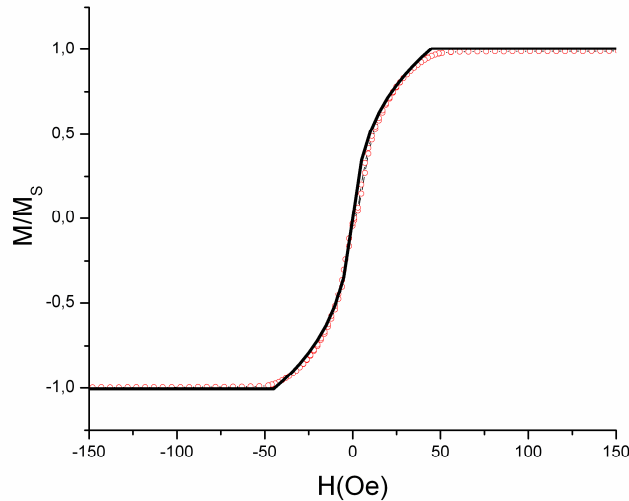


FIG. 2.14. Cycle d'hystérésis mesuré (bleu) et calculé (rouge) d'une tricouche NiFe60nm/Ru0.6nm/NiFe60nm

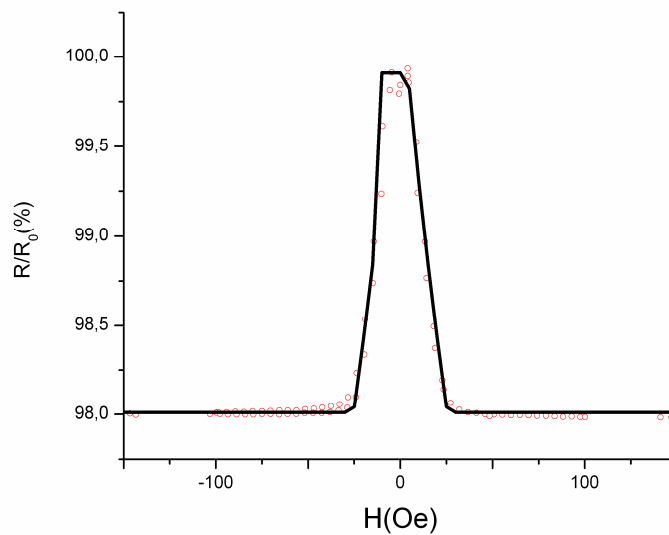


FIG. 2.15. Courbe de magnétorésistance mesurée (cercles) et calculée (ligne) pour une tricouche NiFe60nm/Ru0.6nm/NiFe60nm en prenant en compte l'anisotropie dans le plan des couches de NiFe.

Comme pour la tricouche Co/Ru/Co, nous ne pouvons pas bien ajuster la courbe de magnétorésistance avec la même série de valeurs pour les constantes de couplage et sans prendre l'anisotropie dans le calcul. Si l'on tient compte de l'anisotropie, les courbes expérimentales et calculées étant représentées sur la figure 2.15, on obtient comme valeurs d'ajustement : $J_{1Ru} = 0.058 \text{ erg/cm}^2$, $J_{2Ru} = 0.027 \text{ erg/cm}^2$ et $k = 5 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3$.

2.3.3.2 Présence d'anisotropie planaire

L'aimantation d'une substance cristallisée s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques : c'est là l'un des aspects de l'anisotropie magnétique qui s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques. Dans les matériaux magnétiques cristallisés cette anisotropie provenant de l'environnement local joue un rôle prépondérant. Les échantillons utilisés dans ce travail sont polycristallins. Chaque grain possède une anisotropie magnétocristalline mais celle-ci est aléatoirement orientée d'un grain à l'autre. L'anisotropie est probablement due ici à la présence d'un petit champ résiduel sur l'échantillon induisant une direction privilégiée d'aimantation. Néel avait observé cet effet dans des alliages NiFe et l'avait attribué à un ordre de paires d'atomes de Fe dans la matrice de Ni.

Pour vérifier la présence d'anisotropie dans nos échantillons nous avons mesuré plusieurs cycles d'hystérésis à différents angles, tel que sur la figure 2.16. Nous avons observé une très faible variation de la forme de la courbe en changeant l'angle auquel nous avons fait les mesures.

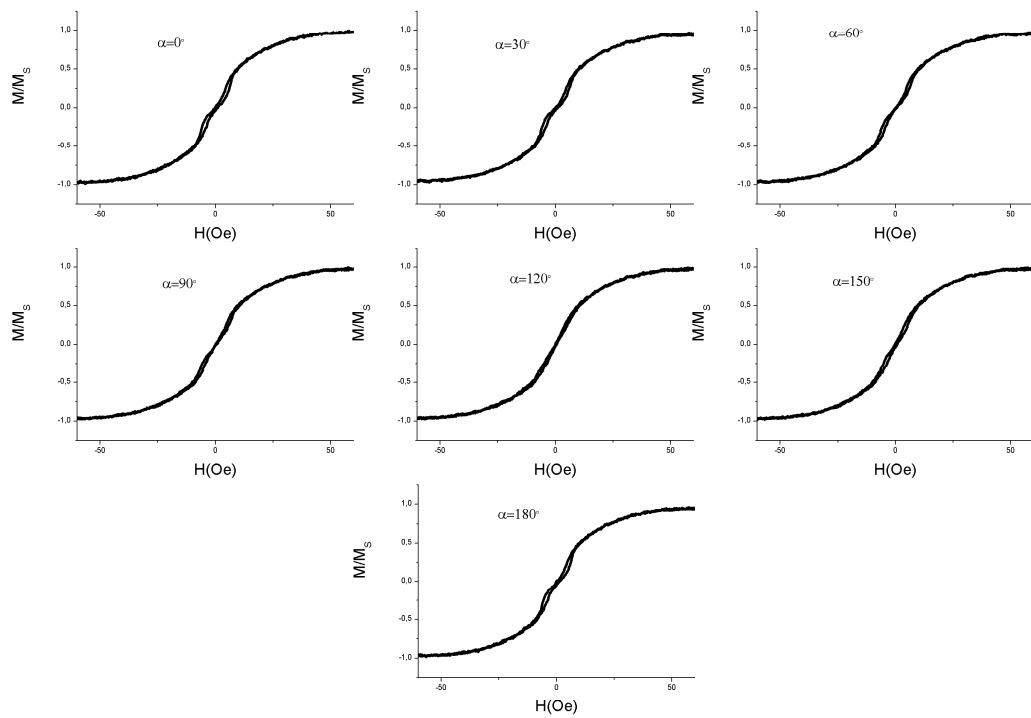


FIG. 2.16. Cycles d'hystérésis à différentes angles d'application du champ dans le plan de l'échantillon.

Cette variation de la forme des cycles d'hystérésis en fonction de la direction du champ confirme la présence d'une anisotropie dans les couches ferromagnétiques, celle-ci étant plus visible sur les courbes de magnétorésistance que sur les courbes d'aimantation. Ceci signifie qu'à champ faible, alors que les aimantations sont proches de la configuration antiparallèle donc de moment total nul, une réorientation importante des deux aimantations suivant l'axe facile d'aimantation se produit.

Afin de trouver les constantes de couplage bilinéaire et la constante de rigidité, nous avons calculé à partir de l'équation (2.12) l'aimantation des échantillons comme une fonction du champ magnétique appliqué. Comme mentionné auparavant, la constante de rigidité vaut environ $4 \cdot 10^{-7}$ erg/cm, la constante de couplage d'échange bilinéaire est 0.055 erg/cm² et la constante d'anisotropie est 100 erg/cm³. Avec ces valeurs, nous avons pu fitter le cycle d'hystérésis (figure 2.17).

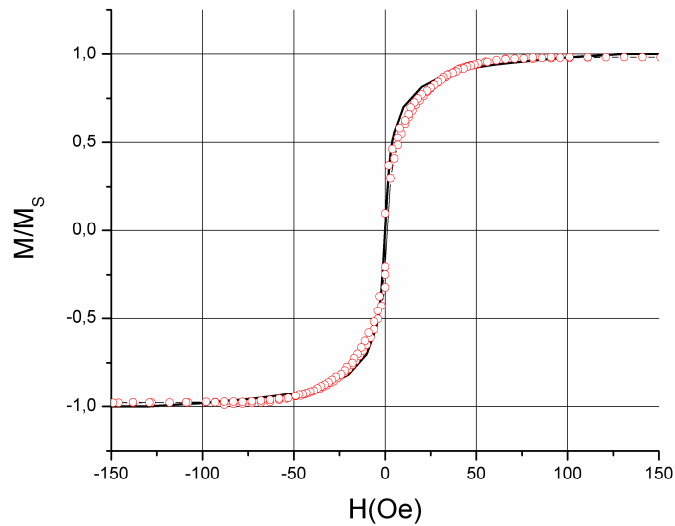


FIG. 2.17. Cycle d'hystérésis mesuré (cercles) et calculé (ligne) d'une tricouche
NiFe60nm/Ru0.6nm/NiFe60nm

Nous avons également calculé la réduction du moment total, par unité de surface, due à la présence d'une paroi de Bloch planaire, en fonction de l'expression du champ appliqué $H^{1/2}$, représenté sur la figure 2.18.

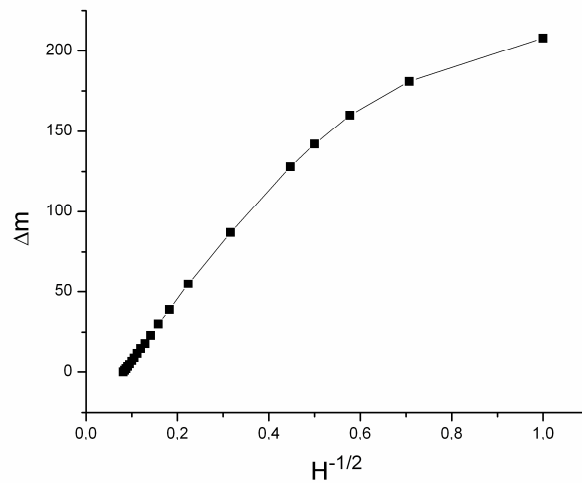


FIG. 2.18. Variation de Δm réduction du moment total par unité de surface,
en fonction de $H^{1/2}$

Pour voir le profil de la paroi Bloch planaire dans l'épaisseur de la couche nous avons tracé sur la figure 2.19 les courbes des angles entre les moments magnétiques dans l'épaisseur de la

couche magnétique en fonction de leurs distances, en paramétrant par le champ appliqué. On peut bien observer la réduction de la paroi avec l'augmentation de la valeur de champ.

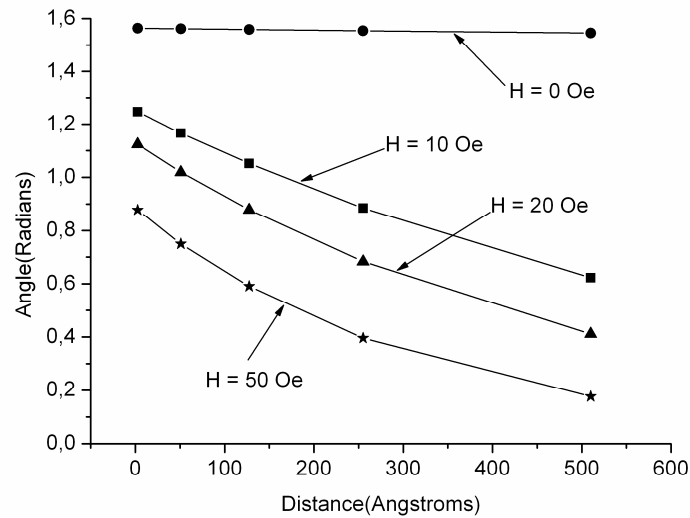


FIG. 2.19. Profils des aimantations calculées dans l'épaisseur de la couche pour différentes valeurs de champ appliqué pour le système NiFe60nm/Ru0.6nm/NiFe60nm

2.3.4 Etude de multicouches NiFe/Ru/NiFe

2.3.4.1. Motivation pour éviter le phénomène d'autopolarisation

Comme nous le verrons au chapitre 4, lorsque les particules magnétiques réalisées à partir des multicouches ici décrites ont une susceptibilité trop élevée, un phénomène d'autopolarisation des particules se produit même si chaque particule prise individuellement garde un moment nul en champ nul. Aussi, il est apparu important de pouvoir bien contrôler la susceptibilité de ces matériaux afin d'ajuster la susceptibilité pour éviter cette autopolarisation tout en gardant la susceptibilité aussi forte que possible pour pouvoir déplacer les particules dans des champs aussi faibles que possibles.

Une manière efficace d'agir sur la susceptibilité tout en gardant le même moment magnétique total est de subdiviser le système tricouche en davantage de répétitions, c'est-à-dire en multicouches (NiFe/Ru) n /NiFe possédant $n+1$ couches de NiFe toutes couplées entre

elles antiferromagnétiquement. Dans cette structure, les épaisseurs des couches individuelles sont ajustées de sorte que l'épaisseur totale de NiFe reste la même. Comme l'énergie de couplage à travers le Ru est une énergie interfaciale et que l'énergie Zeeman de couplage au champ magnétique est une énergie de volume, on change le rapport entre ces deux énergies en subdivisant le système en plus de couches ce qui change la susceptibilité du système.

2.3.4.2 Contrôle de la susceptibilité en jouant sur le nombre de répétitions

Nous avons donc modifié l'empilement magnétique en changeant le nombre de couches, de deux à quatre et/ou huit couches magnétiques, en gardant l'épaisseur de ruthénium constante et l'épaisseur totale de NiFe constante, de manière à baisser la susceptibilité et éviter le phénomène d'autopolarisation, les cycles étant représentés sur la figure 2.20.

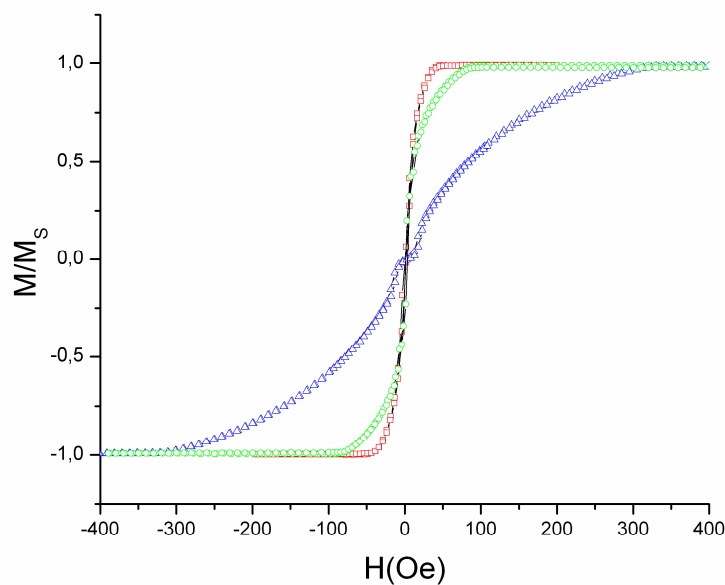
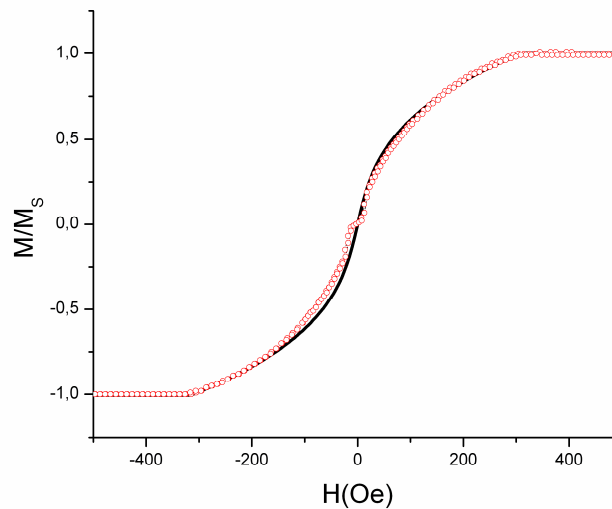


FIG. 2.20. Cycles d'hystérésis de trois empilements différentes : carrés rouges : deux couches de NiFe de 60 nm, cercles verts : quatre couches de NiFe de 30 nm et triangles bleus : huit couches de NiFe de 15 nm d'épaisseur.

L'énergie de couplage a augmenté en fonction du nombre de couches constitutives de l'empilement, arrivant jusqu'à presque deux fois plus grandes pour l'empilement avec huit couches.

Pour un nombre de couches FM suffisamment grand, bien vérifié ici pour $n = 8$ (figure 2.21), l'énergie d'échange double pratiquement par rapport à l'énergie de deux couches FM pour une même épaisseur totale de matériau FM.



*FIG. 2.21. Cycle d'hystérésis mesuré (cercles) et calculé (ligne) d'un empilement
(NiFe15nm/Ru0.6nm)₇/NiFe15nm*

Nous avons montré que nos matériaux antiferromagnétiques synthétiques se comportent comme des matériaux superparamagnétiques. Nous avons calculé les constantes de couplage à travers la couche de ruthénium, en partant de la courbe d'hystérésis mais aussi de la courbe de magnéto-résistance. Nous avons mis en évidence qu'il existait un couplage biquadratique causé par la rugosité de l'interface en plus du couplage bilinéaire, ou bien qu'il existait une paroi de Bloch planaire partielle dans l'épaisseur de la couche magnétique. Nous avons montré que ces deux phénomènes donnent un arrondissement de la courbe d'hystérésis autour de la saturation et un champ de saturation plus élevé que sans couplage biquadratique ou sans paroi de Bloch. Nous avons aussi montré que la susceptibilité magnétique de notre matériau peut être maîtrisée en modifiant le nombre de couches magnétiques et en gardant l'épaisseur totale constante.

2.4. Références

- [1] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, C. H. Sowers, Layered magnetic structures: evidence of antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers, *Physical Review Letters* **57**, 2442 (1986).
- [2] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr and Fe/Cr, *Physical Review Letters* **64**, 2304 (1990).
- [3] S. S. P. Parkin, Systematic variation of the strength and oscillation period of indirect magnetic exchange coupling through the 3d, 4d and 5d transition metals, *Physical Review Letters* **67**, 3598 (1991).
- [4] M. Ruhrig, R. Schafer, A. Hubert, R. Mosler, J. A. Wolf, S. Demokritov, P. Grunberg, Domains observations on Fe/Cr/Cr layered structures. Evidence for a biquadratic coupling effect, *Physica Status Solidi A* **125**, 635 (1991).
- [5] B. Heinrich, J. F. Cochran, M. Kowalewski, J. Kirschner, Z. Celinski, A. S. Arrott, K. Myrtle, Magnetic anisotropies and exchange coupling in ultrathin fcc Co(001) structures, *Physical Review B* **44**, 9348 (1991).
- [6] J.K. Kübler, Theory of itinerant electron magnetism, 256-266, Clarendon Press; Oxford University Press (2000).
- [7] Y. Yafet, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida range function of a one-dimensional free-electron gas, *Physical Review B* **36**, 3948 (1987).
- [8] R. Coehoorn, Period of oscillatory exchange interactions in Co/Cu and Fe/Cu multilayersystems, *Physical Review B* **44**, 9331 (1991).
- [9] P. Bruno and C. Chappert, Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling, *Physical Review B* **46**, 261 (1992).
- [10] D.M. Edwards, J. Mathon, R.B. Muniz and M.S. Phan, Oscillations of the exchange in magnetic multilayers as an analog of de Haas–van Alphen effect, *Physical Review Letters* **67**, 493 (1991).
- [11] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
- [12] P. Bruno, Interlayer exchange coupling: a unified physical picture, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **121**, 248 (1993).

- [13] P. Bruno, Theory of interlayer exchange interactions in magnetic multilayers, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 9403 (1999).
- [14] J.K. Kübler, Theory of itinerant electron magnetism, 254-279, Clarendon Press; Oxford University Press (2000).
- [15] A. Bland and B. Heinrich, Ultrathin magnetic structures, Vol. II, Springer (1994).
- [16] J.C. Slonczewski, Overview of interlayer exchange theory, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **150**, 13 (1995).
- [17] J.C. Slonczewski, Fluctuations mechanism for biquadratic exchange coupling in magnetic multilayers, *Physical Review Letters* **67**, 3172 (1991).
- [18] J. Unguris, R.J. Celotta and D.T. Pierce, Observation of two different oscillation periods in the exchange coupling of Fe/Cr/Fe(100), *Physical Review Letters* **67**, 140 (1991).
- [19] C.H. Marrows, Ph. D. Thesis, University of Leeds (1997).
- [20] S. Demokritov, E. Tsymbal, P. Grunberg, W. Zinn and I.K. Schuller, Magnetic-dipole mechanism for biquadratic interlayer coupling, *Physical Review B* **49**, 720 (1994).
- [21] J. Lindner, C. Rüdte, E. Kosubek, P. Pouloupoulos, K. Baberschke, P. Blomquist, R. Wappling, D.L. Mills, $T^{3/2}$ dependence of the interlayer exchange coupling in ferromagnetic multilayers, *Physical Review Letters* **88**, 167206 (2002).
- [22] C.J. Gutierrez, J.J. Krebs, M.E. Filipkowski, G.A. Prinz, Strong temperature dependence of the 90° coupling in Fe/Al/Fe(001) magnetic trilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **116**, L305-L310 (1992).
- [23] J.C. Slonczewski, Origin of biquadratic exchange in magnetic multilayers, *Journal of Applied Physics* **73**, 5957 (1993).
- [24] B.D. Cullity, Introduction to magnetic materials, in Addison-Wesley series in metallurgy and materials, 131-136, Addison-Wesley Pub. Co (1972).
- [25] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, 554-557, Dunoc Université, (1972).
- [26] M.E. Filipkowski, J.J. Krebs, G.A. Prinz and C.J. Gutierrez, Giant near- 90° coupling in epitaxial CoFe/Mn/CoFe sandwich structure, *Physical Review Letters* **75**, 1847 (1995).
- [27] H.W. Xi, R.M. White, Coupling between two ferromagnetic layers separated by an antiferromagnetic layer, *Physical Review B* **62**, 3933 (2000).
- [28] B. Dieny, D. Givord, J. M. B. Ndjaka, Magnetization processes in amorphous R-Co/R'-Co/R-Co sandwiches (R, R' = Y, Nd, Gd, Er), *Journal of Applied Physics* **67**, 5677 (1990).
- [29] J. M. Fedeli, B. Dieny, Capteurs magnétorésistifs, Techniques de l'ingénieur R416 (2000).

Chapitre 3 Micro / nanotechnologie pour les particules magnétiques

3.1. La lithographie optique

La réalisation de formes bien définies sur une plaque de silicium nécessite la mise en œuvre de processus ; ces procédés permettent de définir, graver ou déposer les matériaux désirés à la surface de la plaque. Un des processus bien connus permettant la définition de ces motifs sur la plaque est la lithographie. Ce procédé technologique utilise des dépôts de résine photosensible pour couvrir des zones de la plaque qui ne seront pas soumises au dépôt ou à l'enlèvement du matériau. La lithographie optique se réfère à un procédé de lithographie qui utilise la lumière visible ou ultraviolette pour former les motifs sur la résine photosensible.

Cette technique est basée sur la projection au niveau de la surface de l'échantillon, alors recouverte d'une résine photosensible, d'une image représentant le motif à graver. L'image est définie par un masque qui est composé de zones transparentes et opaques aux longueurs d'ondes utilisées. La maîtrise de cette technique réside dans la compréhension, la détermination et le contrôle de la distribution de l'intensité lumineuse au niveau de la surface de la résine.

La première étape nécessaire à une lithographie optique consiste donc à fabriquer un masque. Cette étape est critique pour la suite du procédé technologique. En effet les motifs évoluant vers des dimensions toujours plus faibles (micro- ou nanométriques, 300 nm étant la limite actuelle pour une lithographie optique), les tolérances pour la réalisation des différentes formes sont de plus en plus réduites, et les effets de bords, le décalage en fréquence causé par des effets de proximité, les erreurs de positionnement dues à la gravitation, deviennent de plus en plus significatifs.

Les masques sont généralement des plaques de verre ou de quartz sur lesquelles les parties opaques sont réalisées par un dépôt de chrome, destiné à couvrir les zones de la couche de résine photosensible lors de l'exposition. Le développement de la résine photosensible dans une solution spécifique après son exposition à la lumière permet de révéler un motif sur la

plaque, qui définit les zones de la plaque qui seront exposées pour le dépôt ou l'enlèvement du matériau.

L'insolation est l'étape où l'image, portée par le masque, est transférée dans la résine. Il existe trois modes d'exposition : le mode contact, pour lequel la distance entre l'échantillon et le masque est nulle ; le mode de proximité, pour lequel la distance entre l'échantillon et le masque est non nulle mais reste voisine de quelques μm ; le mode par projection, pour lequel le masque et l'échantillon sont placés aux points focaux source et image d'une optique convergente. Le mode contact est celui qui donne la meilleure résolution. Néanmoins le contact parfait entre l'échantillon et le masque est très difficile à obtenir et il y a une grande probabilité d'endommager le masque. La résolution du mode de proximité est donnée par l'expression $\alpha(\lambda D)^{1/2}$, où α est un coefficient proche de 1 qui dépend du dispositif utilisé, D la distance entre l'échantillon et le masque, et λ la longueur d'onde. Quant au mode par projection, il permet de protéger l'échantillon et le masque, de faire des réductions lors du transfert du motif du masque vers l'échantillon et d'avoir une bonne résolution. Pour ces raisons, ce mode est utilisé en production de masse. Cependant il est très sensible aux problèmes d'alignement et aux vibrations et possède une faible profondeur de champ. La résolution pour ce mode est donnée par la relation $r=k\lambda/N_a$, où k est une constante qui dépend du procédé, λ la longueur d'onde et N_a l'ouverture numérique de l'optique. Elle est améliorée en travaillant avec des systèmes optiques à grande ouverture numérique et/ou avec des longueurs d'onde de plus en plus faibles. Mais cette réduction de longueur d'onde vers l'extrême ultra-violet entraîne une modification des propriétés de transmission des matériaux utilisés pour l'optique et une modification de la sensibilité de la résine. Cela se traduit, avec l'utilisation de la lithographie à ultra-violet lointain, par l'apparition de résines dites à amplification chimique basées sur le principe d'un acide photogénéré qui sert, lors de l'exposition, de catalyseur à la réaction.

Il existe deux types de résines photosensibles : les résines négatives et positives. Les négatives sont celles dont les parties exposées à la lumière sont les moins solubles dans la solution de développement, formant l'image négative du masque sur la plaque. Par ailleurs, les résines positives sont celles dont les parties exposées à la lumière sont les plus solubles dans le développeur, formant une image positive des motifs du masque sur la plaque.

- Les résines photosensibles négatives commerciales sont usuellement composées de deux constituants: 1) un caoutchouc polyisoprène chimiquement inerte, et 2) un agent photoactif. Exposé à la lumière, l'agent photoactif réagit avec le caoutchouc, promouvant sa réticulation, le rendant moins soluble dans le développeur.
- Les résines positives présentent également deux composants principaux: 1) une résine, et 2) un composé photoactif dissous dans un solvant. Le composé photoactif dans son état initial est un inhibiteur de dissolution. Une fois cet inhibiteur de dissolution photoactif détruit par la lumière, la résine devient soluble dans le développeur.

Un inconvénient de la résine négative est le fait que les parties exposées gonflent quand les zones non exposées sont dissoutes par le développeur. Ce gonflement, qui est tout simplement l'augmentation de volume due à la pénétration de la solution de développement dans la résine provoque les distorsions des motifs.

Ce phénomène de gonflement limite la résolution du processus utilisant la résine négative. Les régions non exposées des résines positives ne présentent pas de gonflement ni de distorsions comparables aux régions exposées des résines négatives. Ceci permet d'atteindre une meilleure résolution des motifs avec une résine positive.

La séquence générale des étapes d'un procédé de lithographie optique typique, illustrée par la figure 3.1, est la suivante: 1) préparation de la plaque, 2) couverture avec une résine photosensible, 3) pré cuisson (Soft Bake), 4) exposition, 5) recuit (Post Exposure Bake), 6) développement et recuit final (Hard Bake).

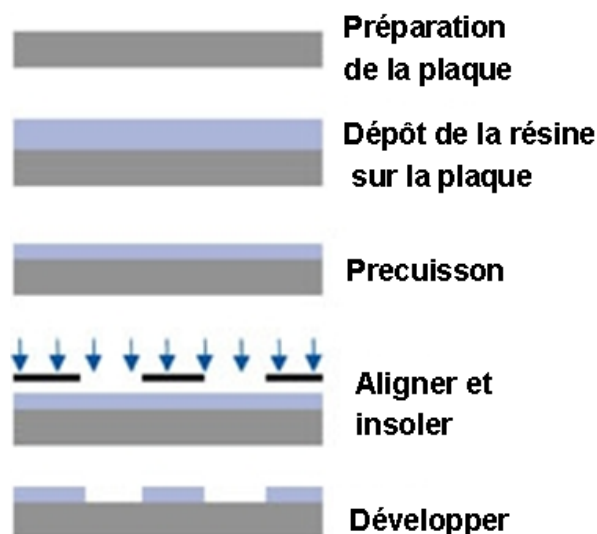


FIG. 3.1. Illustration des étapes typiques dans un procédé de lithographie optique [1]

3.2. La nano-impression

La nano-impression, illustrée par la figure 3.2., est une méthode de fabrication des dispositifs miniatures, qui devrait avoir à l'avenir un rôle très important à jouer dans la fabrication des micro et nanostructures, dans de nombreux domaines tels que la microélectronique en général, le stockage d'informations, les biotechnologies, les sciences de l'environnement ... Les premiers essais d'aller au-delà des limites de la photolithographie ont été réalisés par le professeur Stephen Chou de l'Université Princeton, qui a réussi à créer par nanoimpression des plots et des tranchées dont la taille minimale est de 25 nm et la profondeur de 100 nm [2]. La nano-impression est basée surtout sur la déformation conforme des matériaux souples. Pour pouvoir le déformer, on doit chauffer le polymère à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de liquéfaction, ce qui le rend très malléable. Ensuite, on effectue les déformations dans le polymère en utilisant un moule dans lequel on exerce une certaine pression, et on laisse le polymère refroidir.

Pour effectuer une nano-impression sur un substrat, trois éléments de base sont nécessaires: (i) un moule contenant l'empreinte des motifs à réaliser; (ii) le matériau à imprimer, généralement une couche mince de résine polymérique avec une température convenable de transition vitreuse, et (iii) les équipements pour l'impression avec un contrôle adéquat de la température, de la pression et du parallélisme du moule et du substrat.

Au cours de l'empreinte, le moule est pressé à haute température (ou en présence d'UV). La pression dans la couche de polymère liquide conduit à la réplique de la structure permanente après refroidissement. Ce principe de nano-impression est très simple, permettant donc une utilisation généralisée de la technologie. Cependant, le choix de la résine est généralement considéré comme l'un des défis de cette technique car le matériau doit remplir plusieurs exigences telles qu'une viscosité faible, une faible adhérence au moule, une bonne adhérence sur le substrat, et une résistance à la gravure élevée pour permettre le transfert du motif sur le substrat. En particulier, une résistance à la gravure élevée est requise pour créer des structures à fort rapport de forme.

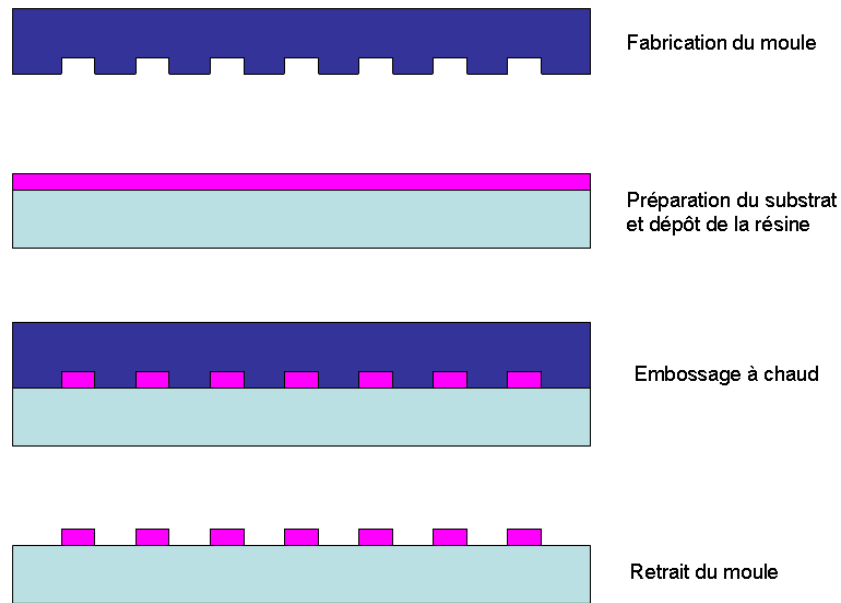


FIG. 3.2. Nano-impression : les étapes les plus importantes

3.3. Réalisations technologiques des nanoparticules

3.3.1. Premier essai : particules réalisées sur le sommet des plots de résine

Les premiers essais de réalisations technologiques de micro et/ou nanoparticules ont été mis en oeuvre avec l'approche suivante (figure 3.3) : On réalise par nanoimpression des plots de résine ayant la forme des particules que l'on cherche à fabriquer. Ensuite on réalise le dépôt du matériau magnétique constitutif des particules sur cette assemblée de plots de résine. Le matériau couvre le sommet des plots de résine et le fond des tranchées séparant les plots. Ensuite par une étape de lift-off, on espère dissoudre les plots de résine et ainsi libérer les particules (constituées par les dépôts aux sommets des plots) dans le solvant. Nous sommes partis de l'idée que le matériau magnétique déposé au fond des tranchées allait rester fixé au substrat pendant le lift-off, alors que seules les particules correspondant aux dépôts aux sommets des plots de résine allaient être libérées des plots.

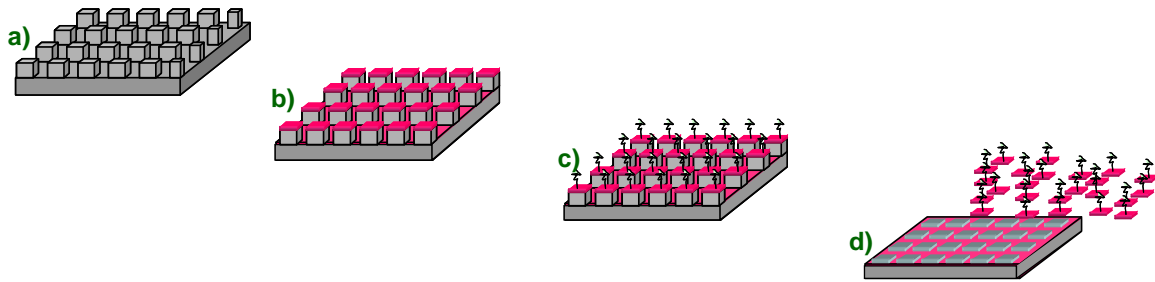


FIG. 3.3. Description schématique des étapes technologiques

- a) Préstructuration d'une résine b) Dépôts magnétiques
c) Fonctionnalisation biologique ou biochimique d) Lift-off en solution

La figure 3.4 montre une réalisation d'un réseau de plots $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ après le dépôt du matériau magnétique.

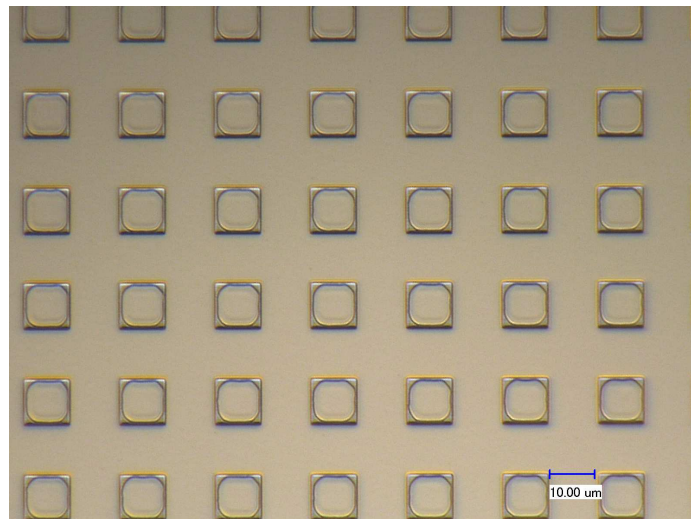


FIG. 3.4. Image optique de plots $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ après le dépôt des empilements magnétiques

Le premier problème rencontré a été lié au matériau du fond de la tranchée. Celle-ci contient toujours un peu de résine pressée, un mauvais nettoyage plasma de ce fond de tranchée entraîne une mauvaise accroche du dépôt et un décollement du film. La figure 3.5 montre ainsi le film qui s'est détaché du fond des tranchées après lift-off. Ce film est percé de trous carrés correspondant aux particules magnétiques restées attachées au substrat.

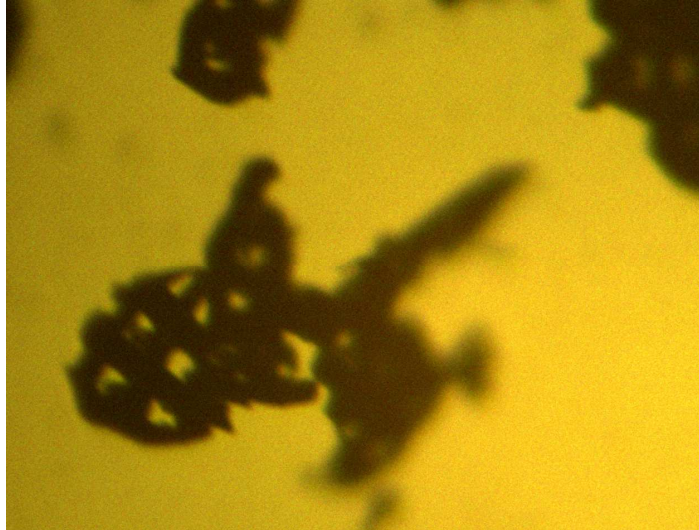


FIG. 3.5. Photo prise au microscope optique.

Morceaux de matériaux magnétiques en solution, décollés lors du lift-off, provenant de décollements du fond des tranchées

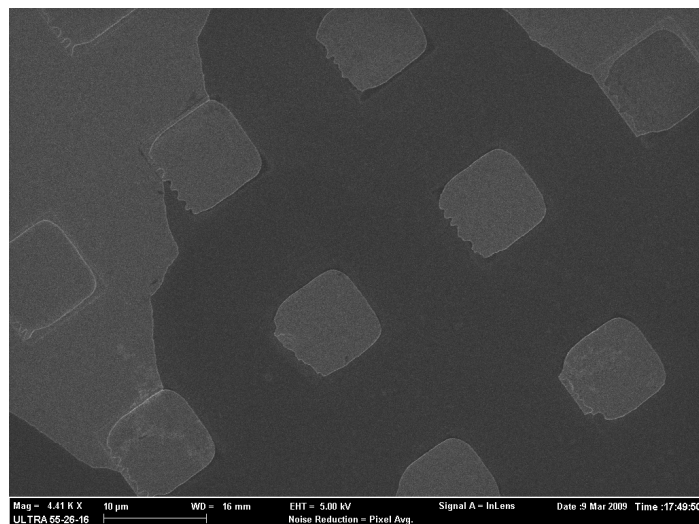


FIG. 3.6. Image MEB du substrat après le lift-off

Nous avons également observé que les particules restaient fixées sur les sommets des plots à cause de la présence de dépôt magnétique sur les flancs des plots empêchant l'attaque chimique des plots. Il est probable également que dans ces premières tentatives, la taille des particules était trop grande par rapport à l'épaisseur des plots de résine de sorte que le lift-off pouvait s'amorcer sur les bords de plots mais avait de plus en plus de mal à se réaliser sous les particules vers le centre des plots (figures 3.6 et 3.7).

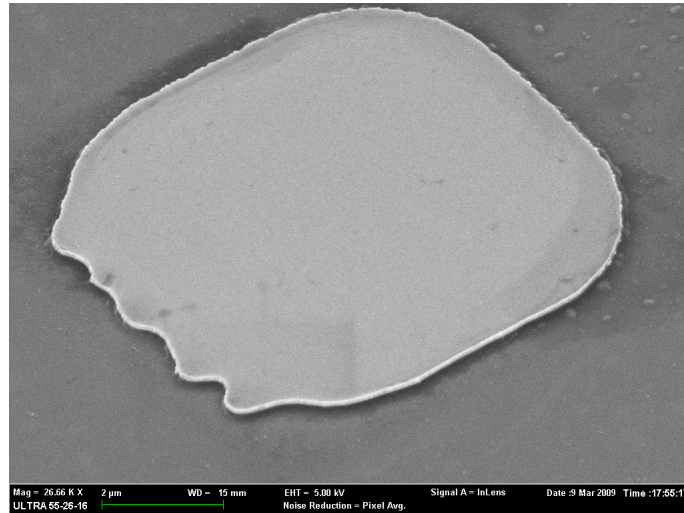


FIG. 3.7. Image MEB d'une particule restant fixée sur le substrat

Pour éliminer les problèmes de décollement du fond des tranchées et de dépôts sur les flancs des plots, nous avons essayé une légère gravure de la résine par Reactive Ion Etching (RIE) dans un plasma d'oxygène. La figure 3.8 montre la réalisation d'un réseau de plots $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ après RIE et le dépôt du matériau magnétique.

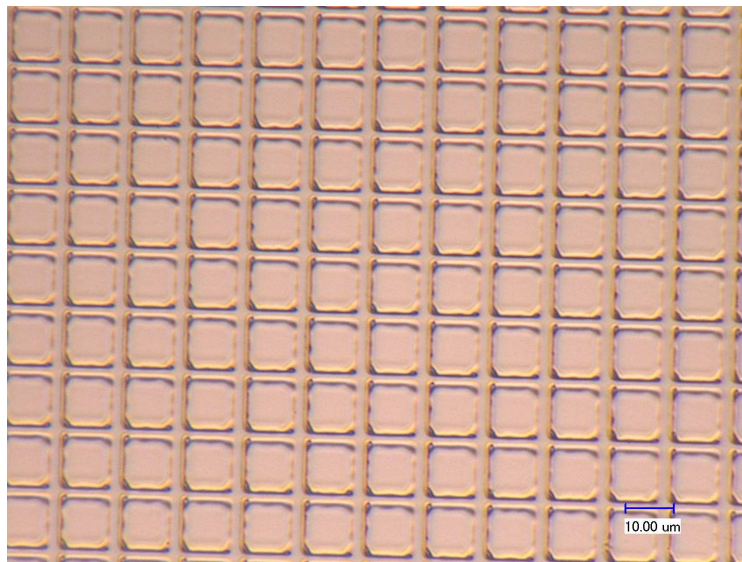


FIG. 3.8. Image d'un substrat après la RIE et le dépôt magnétique

Cette étape de RIE a partiellement amélioré le résultat du lift-off. Elle n'a cependant pas permis d'éviter le décollement du fond des tranchées mais a permis le décollement des particules provenant du sommet des plots. Du coup, tout le fil s'est décollé ensemble comme illustré sur les figures 3.9. et 3.10.

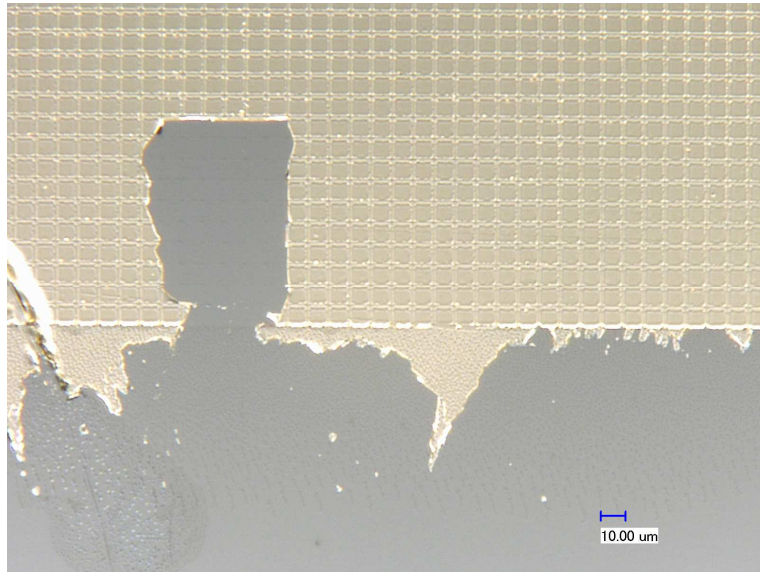


FIG. 3.9. Image de la plaque au cours du lift-off

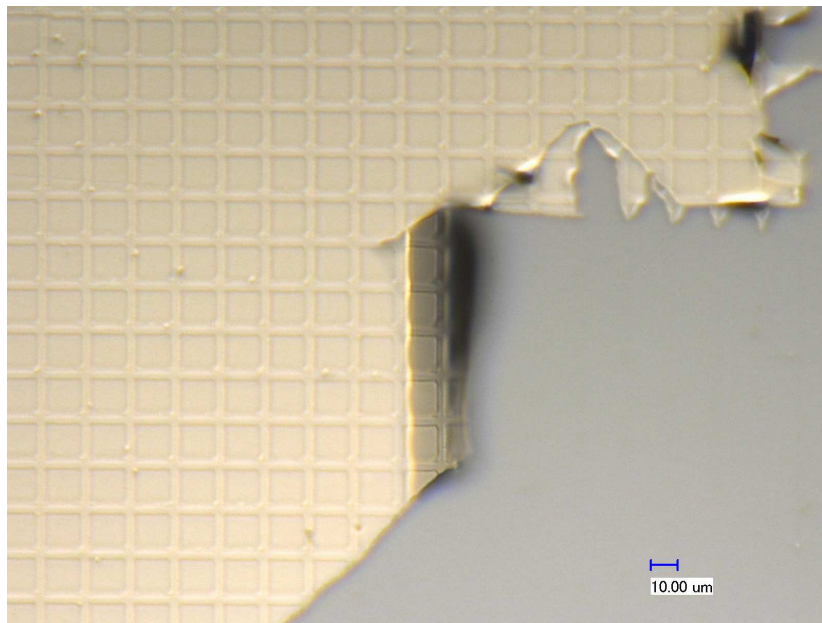


FIG. 3.10. Image de la plaque au cours du lift-off

Pour limiter le problème de présence résiduelle de résine au fond des tranchées liées à la nanoimpression, nous sommes ensuite passés à la lithographie optique pour réaliser les réseaux de plots de résine.

Malheureusement, cette méthode n'a pas fonctionné non plus. Lors de la mise en œuvre du lift-off les particules se sont encore décollées avec tout le film métallique (figure 3.11).

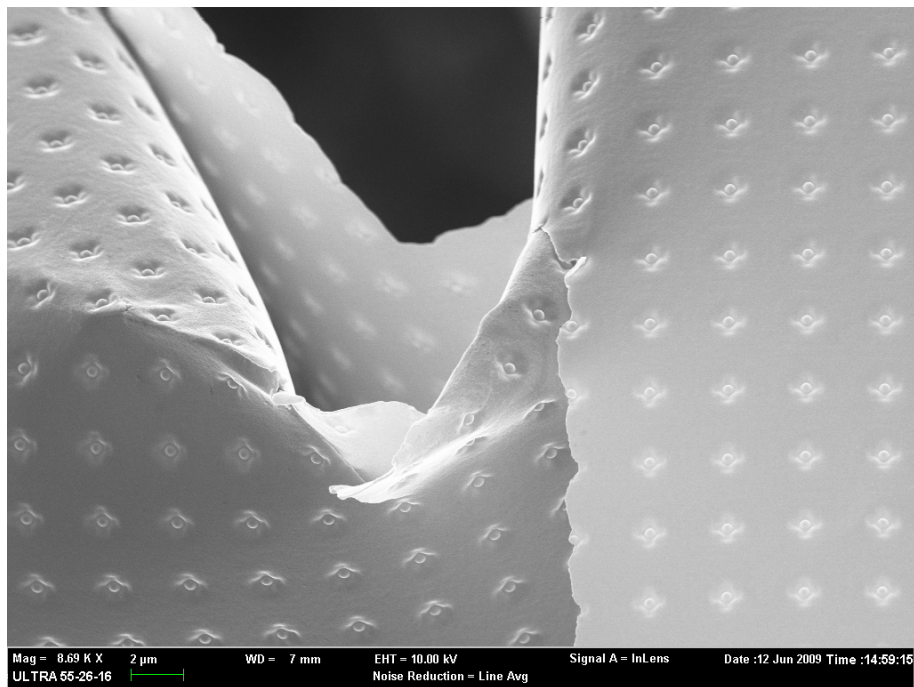


FIG. 3.11. Image SEM de film métallique

La raison d'un tel décollement du film peut être liée à la difficulté de réaliser des murs parfaitement verticaux, notamment pour les résines positives il existe toujours une légère pente positive, schématisée figure 3.12, conséquence normale du passage de la lumière d'insolation à travers le masque [3]. Lors du dépôt magnétique, le dépôt se fait aussi bien sur le sommet du plot mais aussi dans les flancs de celui-ci, rendant le lift-off difficile.

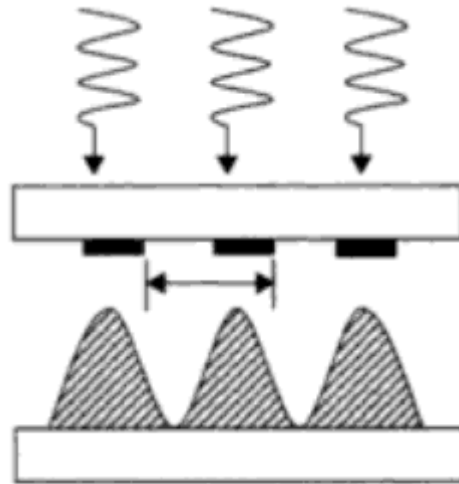


FIG. 3.12. Profil typique de plots obtenus par lithographie optique

3.3.2. Deuxième essai : particules réalisées au fond des trous

L'étape suivante est issue d'une invention (brevet SPINTEC/SPrAM), qui a donné lieu à une nouvelle solution technologique. Plutôt que de réaliser un réseau de plots et de détacher les particules du sommet des plots, il s'agit de créer un réseau de trous et de détacher les particules délimitées par le fond des trous, avec la particularité de pouvoir tout d'abord éliminer par un premier lift-off le reste des dépôts magnétiques situés entre les particules. Pour cela, un procédé a été mis au point comportant l'usage de deux résines différentes, pour réaliser deux lift-offs successifs. Ainsi, nous avons déposé sur le substrat de silicium les deux couches de résines différentes : PMMA et une résine négative (figure 3.13).

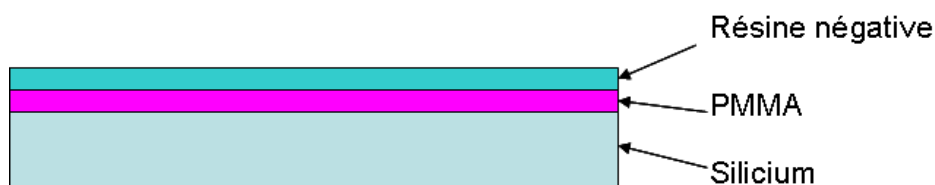


FIG. 3.13. Plaque sur laquelle sont déposées les deux couches de résine

Après le dépôt et le recuit de chaque couche de résine, nous avons insolé la plaque en utilisant un masque constitué de motifs carrés de $1 \times 1 \mu\text{m}$ séparés par $3 \mu\text{m}$. Pour l'insolation, nous avons utilisé un masque d'alignement MJB4 en utilisant une source DUV de longueur d'onde d'environ 240 nm .

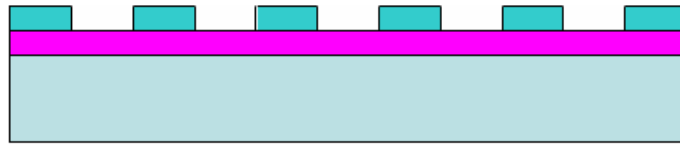


FIG. 3.14. Plaque après exposition et développement

Après avoir aussi structuré notre substrat (figure 3.14), nous avons déposé l'empilement magnétique (figure 3.15). Le dépôt a été fait par pulvérisation cathodique dans la machine de dépôt Actemium.

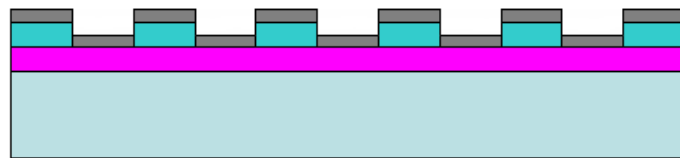


FIG. 3.15. Plaque après le dépôt de l'empilement magnétique

Le premier lift-off est basé sur le fait que les deux résines ont des solubilités différentes dans l'isopropanol. La résine négative, déposée au dessus de la PMMA, est soluble dans l'isopropanol, tandis que la PMMA ne l'est pas. De cette façon, lors du lift-off en isopropanol, seule la couche magnétique déposée sur la résine négative se décolle alors que les particules, situées au fond des trous, restent fixées au PMMA (figure 3.16 et 3.17).



FIG. 3.16. Particules sur le substrat de PMMA après le premier lift-off

Le deuxième lift-off est destiné à la libération des particules, et se fait dans l'acétone.

De cette manière, par l'utilisation de la lithographie optique, il a été mis au point un mode de réalisation des particules magnétiques utilisant une technologie peu coûteuse, rapide, et présentant une bonne résolution.

Le principal inconvénient de cette approche technologique descendante (top-down) est que la quantité de particules produites à chaque opération est faible. En processant une plaque de 200mm par cette méthode, seulement quelques milligrammes de particules sont produits à chaque fois. Ceci contraste avec les techniques chimiques qui permettent de produire des quantités importantes de particules mais avec un moindre contrôle de leur dispersion en taille et pas de souplesse sur leur forme et composition.

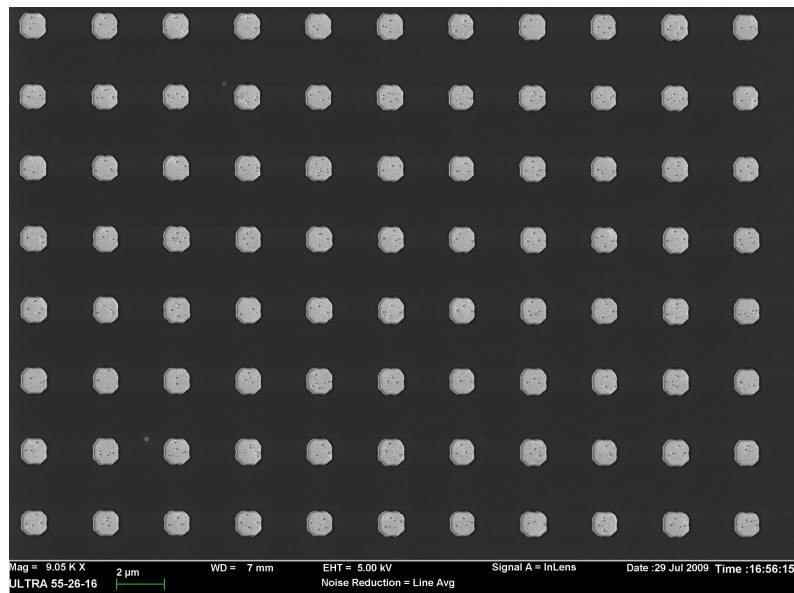


FIG. 3.17. Image SEM des particules sur le substrat

La planéité des particules dépend directement de celle du PMMA (couche sacrificielle). Nous avons pu la mesurer grâce à l'AFM du laboratoire (figure 3.18 et 3.19).

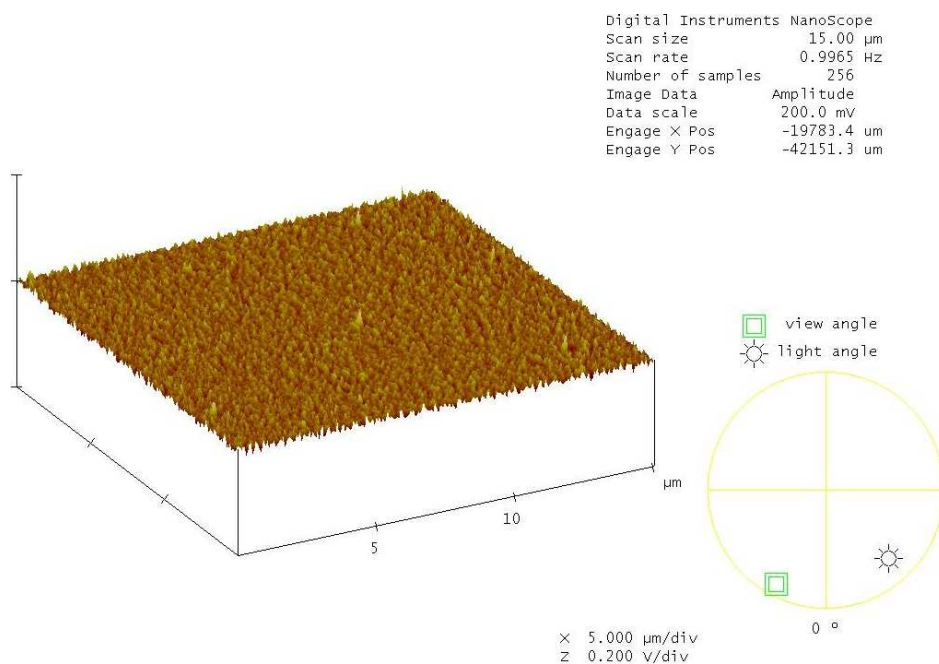


FIG. 3.18. Image AFM d'une couche de PMMA sur silicium

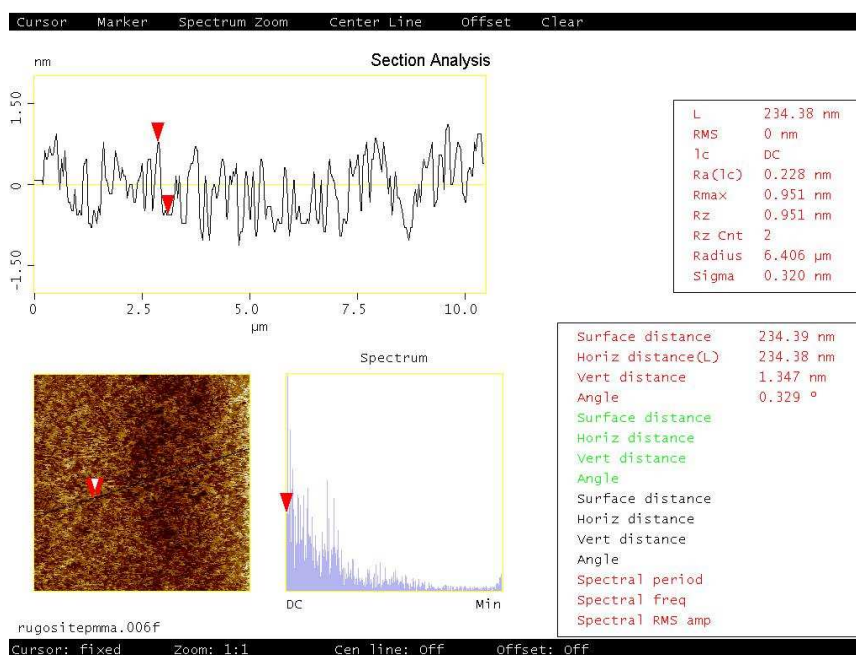


FIG. 3.19. Analyse de la rugosité d'une couche de PMMA sur silicium

La réalisation finale permet d'obtenir des particules plates, dont les dimensions sont bien définies et contrôlées.

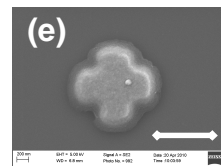
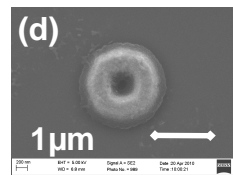
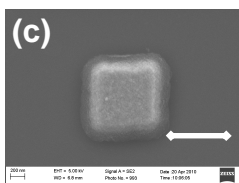
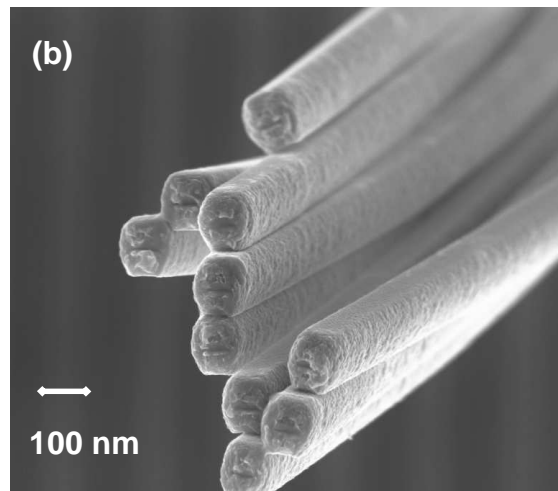
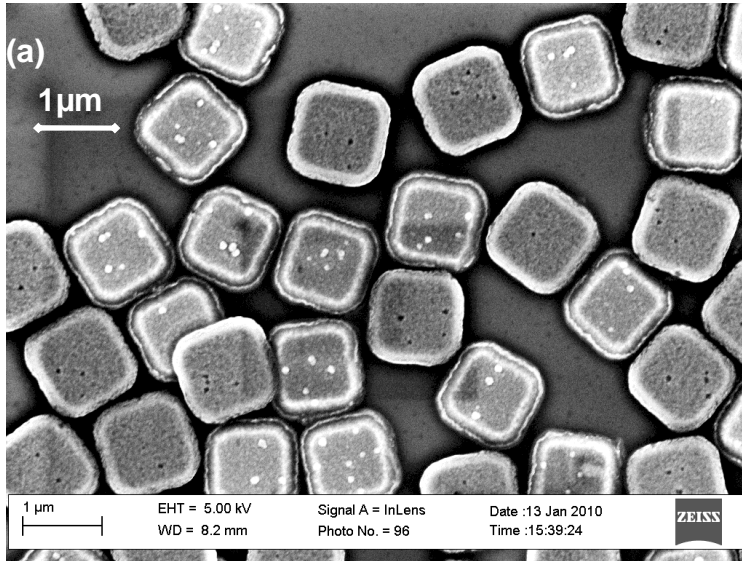


FIG. 3.20. Photos MEB de micro-objets magnétiques de différentes formes, dimensions et composition, obtenus par notre approche « top-down ». (a) particules antiferromagnétiques synthétiques (SAF) imitant le superparamagnétisme, de composition NiFe/Ru/NiFe, de dimension $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 120\text{nm}$ (b) nanofils magnétiques magnétorésistifs en multicouches, de diamètres $100\ \text{nm}$, et longueur $100\ \mu\text{m}$, qui ont été également préparés par cette approche « top-down ». (c) particules carrées - composition NiFe/Ru/NiFe, dimension $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 120\text{nm}$ (d) anneaux (i) croix.

La photo MEB présentée figure 3.20 (a) montre les particules antiferromagnétiques synthétiques de composition NiFe/Ru/NiFe, de dimension $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 120\text{nm}$, obtenues après le lift-off, qui a permis de les disperser dans une solution d'acétone. Nous observons une grande pureté dans les formes et conformité dans les dimensions obtenues.

Par cette nouvelle méthode technologique, nous avons bien éliminé tout élément parasite tel que les fonds de tranchées qui se mêlaient précédemment aux particules.

La figure 3.20 (b) montre un autre type d'objet magnétique qui a pu être obtenu par cette approche « top-down » : des nanofils magnétiques magnéto-résistifs. Les figures 3.20 (c), (d), (e) montrent diverses formes de particules magnétiques, encore fixées sur leur substrat, qui ont été obtenues.

En conclusion, dans ce chapitre nous avons présenté les procédés technologiques mis au point pour obtenir les particules magnétiques par une approche « top-down ». Nous avons tout d'abord exploré un premier procédé technologique pour lequel les particules devaient être détachées du sommet des plots par un lift-off. Que les réseaux de plots aient été élaborés par nanoimpression ou par lithographie optique, nous n'avons pas réussi à obtenir des particules de manière satisfaisante.

Un second procédé, breveté par SPINTEC/SPrAM, a ensuite donné le résultat escompté. Au lieu de déposer les particules sur les sommets des plots, elles le sont dans un réseau de trous gravés dans une résine négative. Ainsi nous avons pu obtenir des particules avec une faible dispersion en taille, et avec des composition et forme contrôlable.

3.4. Références

- [1] C. A. Mack, Field guide to optical lithography, SPIE Press, Bellingham (2006).
- [2] S. Y. Chou, P. R. Krauss and P. J. Renstrom, Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, *Applied Physics Letters* **67** 3114 (1995).
- [3] S. Franssila, Introduction to microfabrication, John Wiley & Sons Ltd. (2004).

Chapitre 4 Comportement des particules magnétiques en solution

4.1. Introduction

Après avoir mis au point le mode de réalisation technologique des particules magnétiques, la suite de l'étude consiste à réaliser les premiers tests de contrôle du mouvement de ces nouvelles particules magnétiques lorsqu'elles sont dispersées en solution. Nous avons mis en évidence certains comportements originaux liés aux propriétés de nos matériaux magnétiques, non conventionnels dans le domaine des nanoparticules pour la biologie.

Tout d'abord des observations générales ont été réalisées, pour vérifier et caractériser la capacité d'un champ et gradient de champ magnétique à mettre en mouvement les particules. Dans un deuxième temps, nous avons pu prévoir et obtenir un phénomène intéressant concernant l'autopolarisation des particules, avec la possibilité de maîtriser l'agglomération ou la dispersion des particules magnétiques en solution, lorsque le champ magnétique appliqué est nul. La capacité de dispersion en champ nul est particulièrement recherchée par les biologistes, car en effet l'agglomération des particules est généralement un obstacle pour les applications visées.

Enfin nous avons observé les effets de champs magnétiques alternatifs ou tournants sur des chaînettes de particules, mises en mouvement de rotation et dans certains cas se déplaçant de manière bien plus efficace qu'avec les seuls gradients de champs magnétiques usuels.

Ces diverses observations et réflexions nous ont conduit à des inventions et des projets de particules actionnées par des champs magnétostatiques variables et non des gradients de champ, avec des particules plus complexes que les simples volumes magnétiques qui forment les particules magnétiques conventionnelles. Nous les présenterons en dernière partie de ce chapitre.

4.2. Expression des forces et interactions dipolaires en solution

Les solutions contenant des particules magnétiques sont des systèmes d'ensembles de dipôles magnétiques, dont les moments magnétiques peuvent être importants et peuvent être influencés ou contrôlés par l'application de champs magnétiques. Le contrôle des déplacements de particules est décrit par une approche multiphysique liant les propriétés magnétiques à la mécanique des fluides, et laisse envisager des applications industrielles et biotechnologiques.

Le mouvement de particules supposées sphériques en solution est dicté par l'équation de Langevin [1] :

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i - D_i + R_i \quad (4.1)$$

où m_i est la masse de la particule et r_i est sa position. F_i est la force dipolaire entre les particules, D_i est la force de traînée et R_i est la force aléatoire de Brown décrivant le mouvement Brownien des particules.

La loi de Stokes donne :

$$D_i = -3\pi\eta d_i v_i \quad (4.2)$$

où d_i est le diamètre et v_i la vitesse de la particule i .

R_i a une distribution de type Gaussien suivant la loi :

$$\langle R_i(t) \cdot R_i(t') \rangle = 6\pi\eta d_i k_B T \delta(t - t') \quad (4.3)$$

où η est la viscosité, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, t et t' représentent deux instants.

En appliquant un champ magnétique, les particules se polarisent, avec un moment magnétique dipolaire relatif au milieu qui les contient dont l'expression est :

$$m_i = HV_i \frac{\mu_p - \mu_l}{\mu_p + 2\mu_l} \quad (4.4)$$

où μ_p et μ_l sont les perméabilités magnétiques des particules et du liquide et V_i le volume de la particule i .

L'énergie d'interaction dipolaire [2]-[6] entre deux particules localisées en r_i et r_j est donnée par l'équation :

$$U(r_{ij}) = m^2 \mu_1 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (4.5)$$

où θ_{ij} est l'angle entre la direction du champ magnétique et la droite qui joint les deux dipôles magnétiques i et j , r_{ij} la distance entre les deux dipôles.

La force dipolaire exercée sur une particule (i) par toutes les autres s'écrit comme :

$$F_i = -\nabla \sum_{j, j \neq i} U(r_{ij}) \quad (4.6)$$

où j somme sur tous les dipôles autre que la particule considérée.

La force magnétique qui s'exerce depuis l'extérieur sur les particules magnétiques et les déplace s'exprime par :

$$F = \frac{d(mB)}{dz} = V \frac{d(MB)}{dz} \quad (4.7)$$

En fonction de la valeur de champ de saturation, on peut distinguer deux situations différentes : une pour laquelle le champ magnétique appliqué ne parvient pas à saturer les particules et la force magnétique associée a la forme :

$$F = V \chi \frac{2B}{\mu_0} \frac{dB}{dz} \quad (4.8)$$

et une deuxième situation pour laquelle le champ appliqué est suffisamment grand pour saturer les particules et la force a la forme :

$$F = VM_s \frac{dB}{dz} \quad (4.9)$$

où V est le volume de chaque particule.

4.3. Déplacement des particules en solution

4.3.1. Installation expérimentale

La manipulation et l'observation des particules magnétiques en suspension dans une solution, a eu lieu dans un bécher disposé sous l'objectif d'un microscope optique numérique, montré sur la figure 4.1, dont la résolution est d'environ $1 \mu\text{m}$, c'est-à-dire à la limite de l'optique.

Après la réalisation technologique des particules sur le substrat préstructuré, un morceau de substrat supportant les particules avant le lift-off est déposé au fond du bécher. L'étape technologique finale qui permet de détacher les particules du substrat par lift-off est réalisée directement sous le microscope, avec de l'acétone. Le solvant est ajouté à l'aide d'une pipette de manière à pouvoir observer le lift-off en temps réel sous le microscope.

Les premières observations de particules en solution sous microscope ont eu lieu en manipulant les particules directement dans le solvant utilisé pour le lift-off, l'étude a donc démarré dans une solution d'acétone.

Pour appliquer un champ et un gradient de champ magnétique sur les particules, nous avons tout d'abord utilisé un aimant de NdFeB caractérisé par un champ à saturation B_s valant 1,2 Tesla, de dimensions 1cm x 1cm x 0.5 cm en l'approchant des parois du bécher à quelques centimètres des particules, comme le schématise la figure 4.1. Le champ magnétique appliqué dont on dispose au centre du bécher dans la région d'observation des particules, environ 5 mT, est nettement atténué par rapport au champ à proximité de la surface de l'aimant (0,5 T).

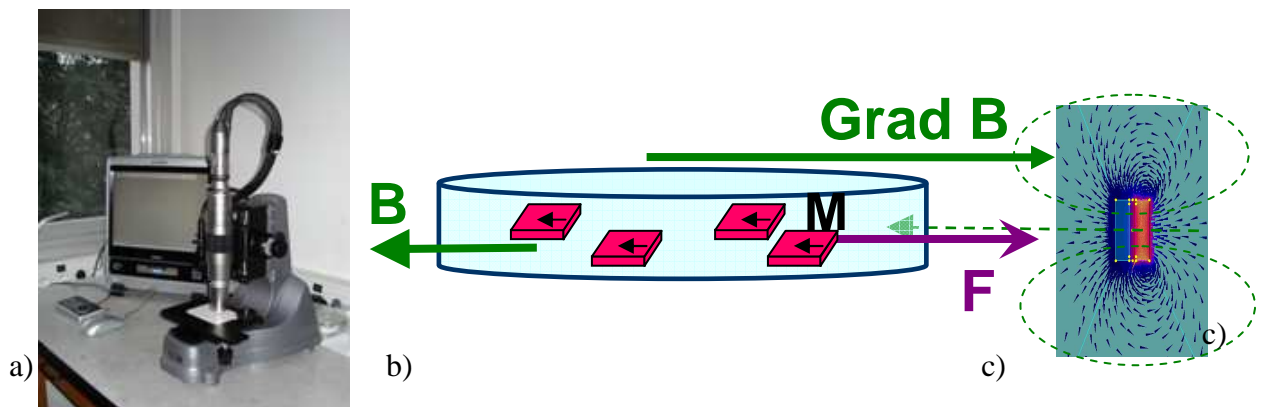


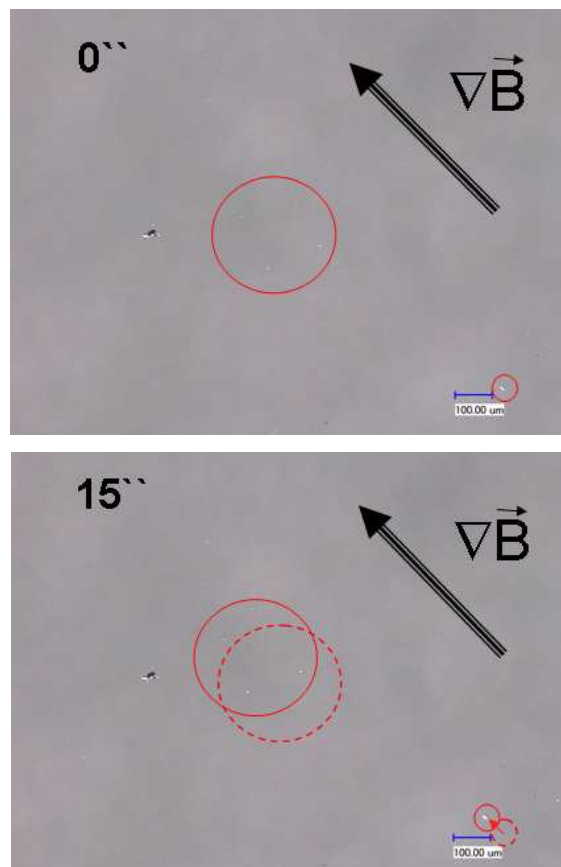
FIG. 4.1. Dispositif expérimental a) photo du microscope optique numérique Keyence b) schéma du bécher contenant les particules de moment magnétique M en solution, soumises à la force magnétique F provenant du gradient de champ magnétique B de l'aimant c) schéma et lignes de champ magnétique de l'aimant provenant d'une simulation numérique réalisée par le logiciel d'éléments finis Flux3D.

4.3.2. Effet des champ et gradient de champ magnétiques

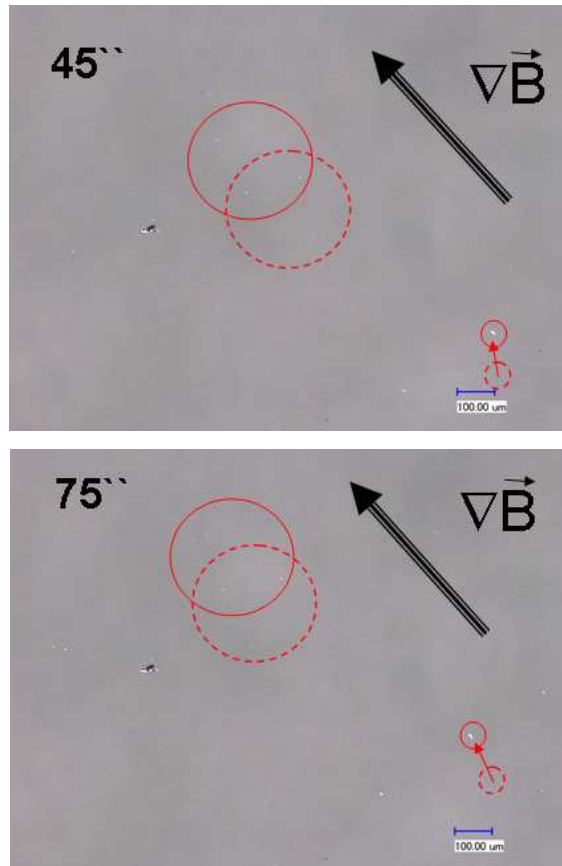
Nos particules antiferromagnétiques synthétiques possédant un moment magnétique orienté dans le plan des couches avec une forte anisotropie planaire, on s'attend à ce que la particule pivote sur elle-même pour que le champ externe soit dans le plan de la particule.

La rotation des particules a pu être vérifiée dans la solution, mise en évidence sur des particules restant attachées par leur tranche au fond du bécher. Nous avons bien observé la rotation de leur plan suivant les lignes de champ de l'aimant que l'on déplace autour du bécher.

Nous avons observé également un déplacement en translation des particules sous l'action du gradient de champ magnétique. Pour quantifier le déplacement des particules en translation, nous avons pris des photos toutes les 15 secondes, comme l'indique la figure 4.2.



- FIG. 4.2. (a) - clichés aux temps 0'' et 15''.



- FIG. 4.2. (b) - clichés aux temps 45'' et 75''.

FIG. 4.2. Images au microscope optique (faible grossissement) des particules en déplacement, aux temps (a) 0'', 15'', (b) 45'', et 75''.

En superposant toutes les images, nous avons pu reconstituer les trajectoires des particules sur la figure 4.3 et déterminer leurs vitesses de déplacement. Nous avons trouvé des vitesses d'environ $4.2 \mu\text{m/s}$, pour un champ magnétique de 40 Oe et un gradient de 0.64 T/m. Ces résultats concordent avec d'autres résultats expérimentaux rapportés sur le même type de particules [7].

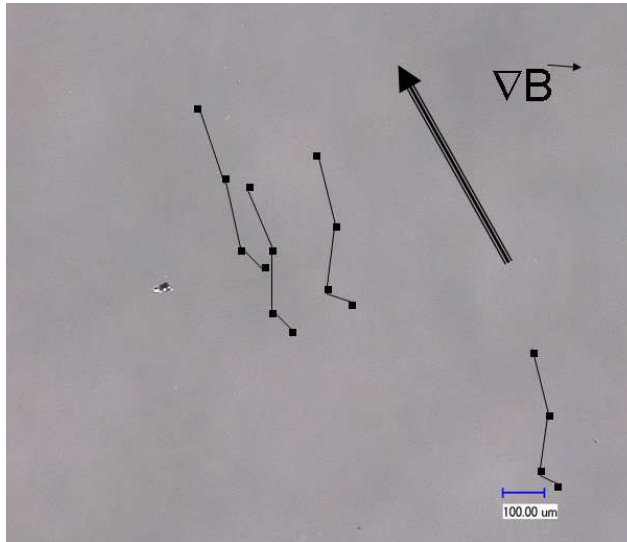


FIG. 4.3. Trajectoires des particules soumises à un gradient de champ magnétique

4.4. Agglomération des particules

Dès nos premières observations expérimentales, nous avons pu obtenir l'agglomération des particules en appliquant un champ magnétique externe. En présence d'un champ externe, les particules ont tendance à s'aligner sous la forme de chainettes parallèles au champ appliqué. Par ailleurs, pour certaines compositions de particules, nous avons aussi été confrontés à un phénomène d'agglomération spontanée des particules en solution sans champ extérieur appliqué.

4.4.1. Chaînes linéaires - interactions

De tels phénomènes ont déjà été relatés dans différentes études concernant des billes magnétiques conventionnelles ou des microsphères diélectriques, par des observations expérimentales ainsi que par des simulations. Les micro et nanoparticules suspendues dans un liquide peuvent s'assembler en structures 1D, 2D ou 3D, à la fois en raison des interactions dipôle-dipôle magnéto-statiques - ou électro-statiques le cas échéant - anisotropes à longue portée, et des forces isotropes de Van der Waals particule-particule à courte portée [8,9]. Les structures de particules assemblées résultent des différentes forces agissant sur les particules.

Pour interpréter le comportement de nos particules en solution, nous avons négligé la force d'interaction de Van der Waals et considéré seulement les effets dus aux propriétés magnétiques des matériaux constitutifs. Nous montrerons qu'il est possible de modéliser le comportement des particules en solution par une interaction dipôle-dipôle magnétique. Notons déjà que l'intensité des moments magnétiques dipolaires des particules agglomérées ne peut être contrôlée qu'en partie seulement par l'application d'un champ magnétique externe. Nous développerons cette notion plus en détail dans le paragraphe suivant consacré à l'autopolarisation des particules.

Nos particules magnétiques en s'agglomérant ont formé certaines structures en chaînes analogues à celles présentées par Tao et Jiang [10,11] pour des particules diélectriques d'un fluide électrorhéologique (1991) ou par Tao pour un fluide magnétorhéologique (2001) [12]. Ces particules diélectriques ou magnétiques forment des chaînes s'agencant en colonnes sous l'effet d'un champ électrostatique ou magnétique appliqué, dans une solution de faible viscosité. De même, nos particules magnétiques ont formé des chaînes en se polarisant dans la direction d'un champ appliqué ou en s'autopolarisant (voir plus loin), sous l'effet des interactions dipolaires entre particules.

L'étude électrorhéologique ou magnétorhéologique montre qu'en augmentant le champ électrique, ou magnétique, la formation de chaînes de particules disposées en colonnes parallèles augmente la viscosité du liquide. Ce processus est réversible, car une fois le champ magnétique supprimé, les particules se redispersent dans le liquide, et la solution redevient moins visqueuse. Simulations et résultats expérimentaux ont montré que la formation des microstructures a lieu en deux étapes de cinétiques différentes. La première étape est la formation des chaînes, en quelques millisecondes après l'application du champ électrostatique ou magnétique. La deuxième étape est plus lente, impliquant l'agrégation des chaînes en réseaux de colonnes.

Nos observations qualitatives sur la vitesse de formation des chaînes linéaires magnétiques comparée à celle de réseaux de chaînes adjacentes en 2D sont comparables.

A partir de l'équation (4.5), le minimum d'énergie est atteint pour $\theta_{ij}=0$ et r_{ij} égal à la longueur de la particule. Dès que l'on applique un champ magnétique, les particules forment rapidement des chaînes, illustrées par la figure 4.4.

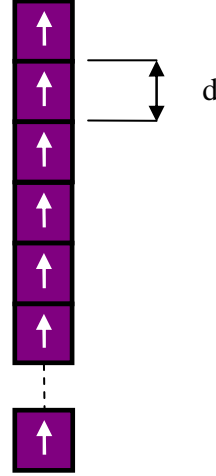


FIG. 4.4. Chaîne de particules jointives

La formation de réseaux de colonnes dépend de l'interaction entre les chaînes. Nous considérons une chaîne de longueur infinie selon la direction du champ magnétique avec les particules positionnés en $z=(2n+1)d/2$ où $n=0, 1, 2, \dots$. Une autre chaîne parallèle est située à la distance ρ , avec des particules positionnées en $z=(2n+1)d/2+\delta$. L'interaction entre les deux chaînes décalées de la longueur δ selon Oz est donnée par l'équation suivante [12] :

$$U(\rho, \delta) = \left(\frac{8\pi^2 m^2 \mu_l}{d^3} \right) \left(\sqrt{\frac{d}{\rho}} \right) e^{-\frac{2\pi\rho}{d}} \cos\left(\frac{2\pi\delta}{d} \right) \quad (4.10)$$

Comme l'illustre la figure 4.5 (a), si $\delta=0$ – de période d –, les particules des deux chaînes sont adjacentes au même niveau en z , l'énergie d'interaction donnée par la formule (4.10) entre les deux chaînes est positive et maximale, donc la configuration est instable, les deux chaînes se repoussent. Pour $\delta=d/2$, les chaînes sont décalées d'une demie-période (figure 4.5 (b)) avec une énergie d'interaction qui devient négative et minimale. La configuration est stable et la force entre les chaînes décalées attractive.

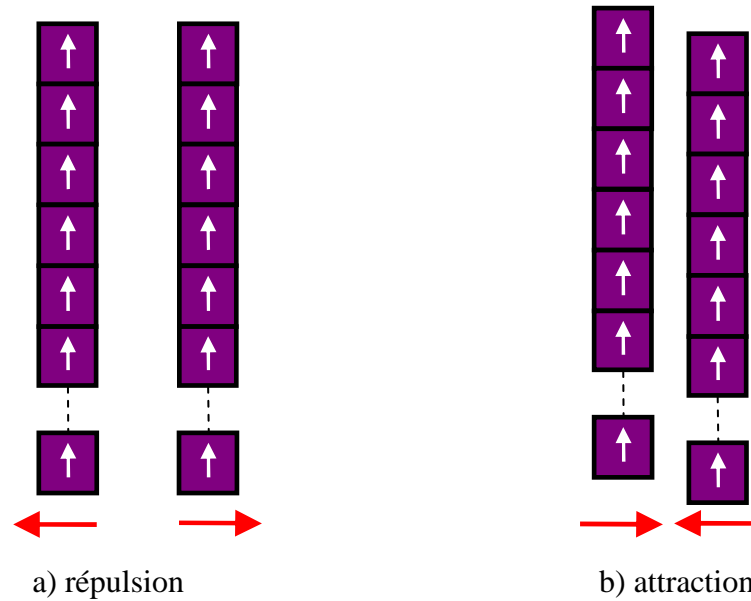


FIG. 4.5. Interaction entre les chaînes, décrite par la formule (4.10) :
a) répulsion ; b) attraction

4.4.2. Observations de nos particules : chaînes linéaires et réseaux 2D

Comme le montre la figure 4.6, nous avons obtenu des agglomérations de particules sous forme de chaînes linéaires, et également sous forme de réseaux à 2 dimensions hexagonaux – en nids d’abeille – centrés.

Lorsqu’on observe les vidéos enregistrant la formation des réseaux hexagonaux, on constate que les réseaux s’étouffent en plusieurs minutes par la capture au fur et à mesure de particules voisines de la structure en les intégrant dans des sous-chaînes linéaires décalées tel que le montrent les figures 4.6, 4.7 et 4.8, qui au final forment les hexagones centrés.

Dans ces réseaux en nid d’abeille, une différence apparaît par rapport au modèle des simples chaînes linéaires montré plus haut : les particules ne sont pas jointives, de plus elles sont sur la tranche. Nous constatons que les réseaux 2D se sont formés uniquement avec des particules se disposant sur leur tranche, alors que les chaînes linéaires se forment avec des particules à plat.

La géométrie de la particule non sphérique mais parallélépipédique de faible épaisseur, et son anisotropie magnétique planaire, interviennent donc dans la structure du réseau 2D hexagonal centré.

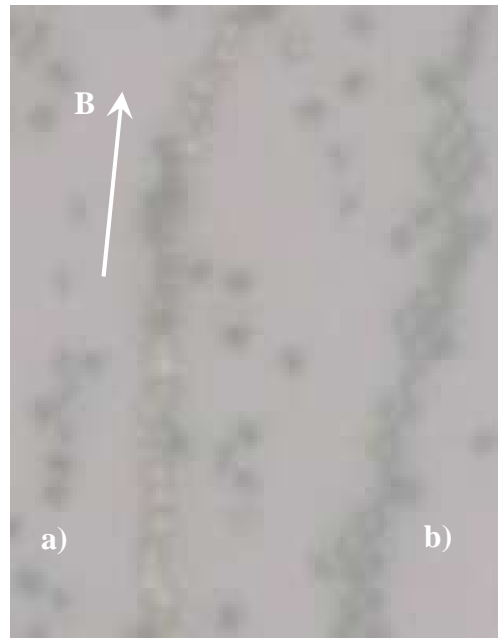


FIG. 4.6. Auto-assemblage de particules sous champ magnétique : les particules magnétiques sont en solution dans un champ magnétique appliqué $B \sim 40$ Oe : (a) chaîne linéaire, à proximité de : (b) réseau 2D hexagonal centré ou en « nids d'abeille » centrés. Les deux configurations coexistent dans la solution.

Par une approche qualitative, bien que les particules ne soient ni sphériques ni ponctuelles, cette disposition en nids d'abeilles peut être interprétée en appliquant de manière approchée la formule (4.10) aux chaînes de particules non jointives qui la constituent – pointillés rouges sur les figures 4.7 et 4.8 - en constatant que les chaînes voisines adjacentes sont décalées et s'attirent, alors que les chaînes « deuxièmes voisines » ne sont pas décalées et se repoussent, la situation d'équilibre étant satisfaite en conservant une certaine distance entre les particules.

Les moments magnétiques des particules observées sur la figure 4.6 sont représentés sur la figure 4.7, montrant les schémas des chaînes linéaires jointives, et des réseaux hexagonaux

centrés formés progressivement dans le temps par des chaînes linéaires de particules non jointives et sur la tranche.

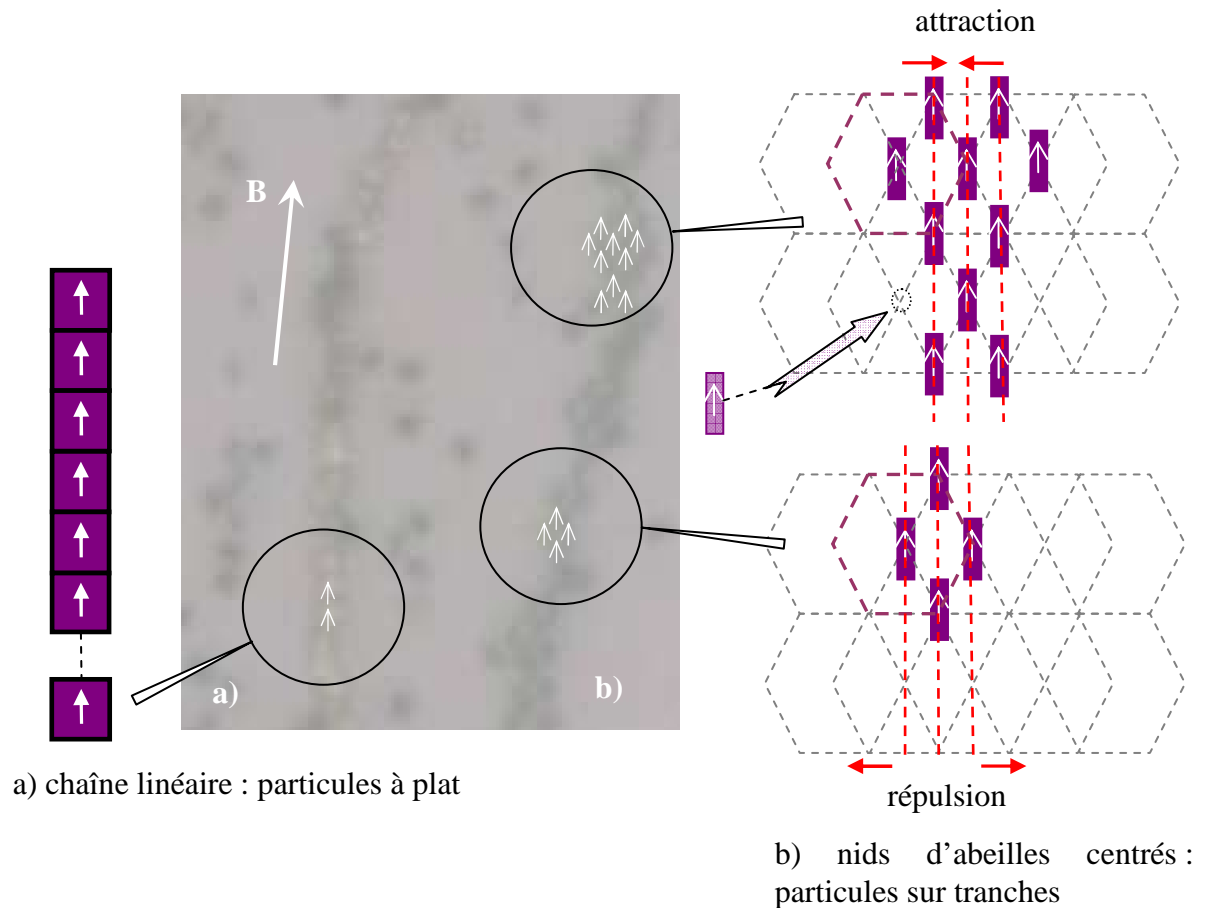


FIG. 4.7. Schémas de la disposition géométrique et des moments magnétiques des particules magnétiques observées sur la figure précédente (voir la figure 4.6) : (a) dans la chaîne linéaire, les particules sont à plat, leurs surfaces carrées de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ sont horizontales et parallèles à la surface du fond du bécher ; (b) dans le réseau hexagonal centré, les particules se disposent sur leurs tranches (d'épaisseur 120 nm), et leur surface de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ est perpendiculaire à la surface du fond du bécher.

Un réseau 2D de taille plus importante est montré sur la figure 4.8, structure hexagonale centrée ou en « nids d'abeilles » centrés plus volumineuse, qui s'est développée progressivement en quelques minutes par la capture de particules voisines, en l'absence de champ magnétique appliqué : phénomène d'autopolarisation des particules, développé de manière approfondie dans le paragraphe suivant. Les schémas des moments magnétiques des

particules sur les sommets et centres des hexagones sont représentés, formant de même des lignes de particules non jointives - tracées en pointillés rouges.

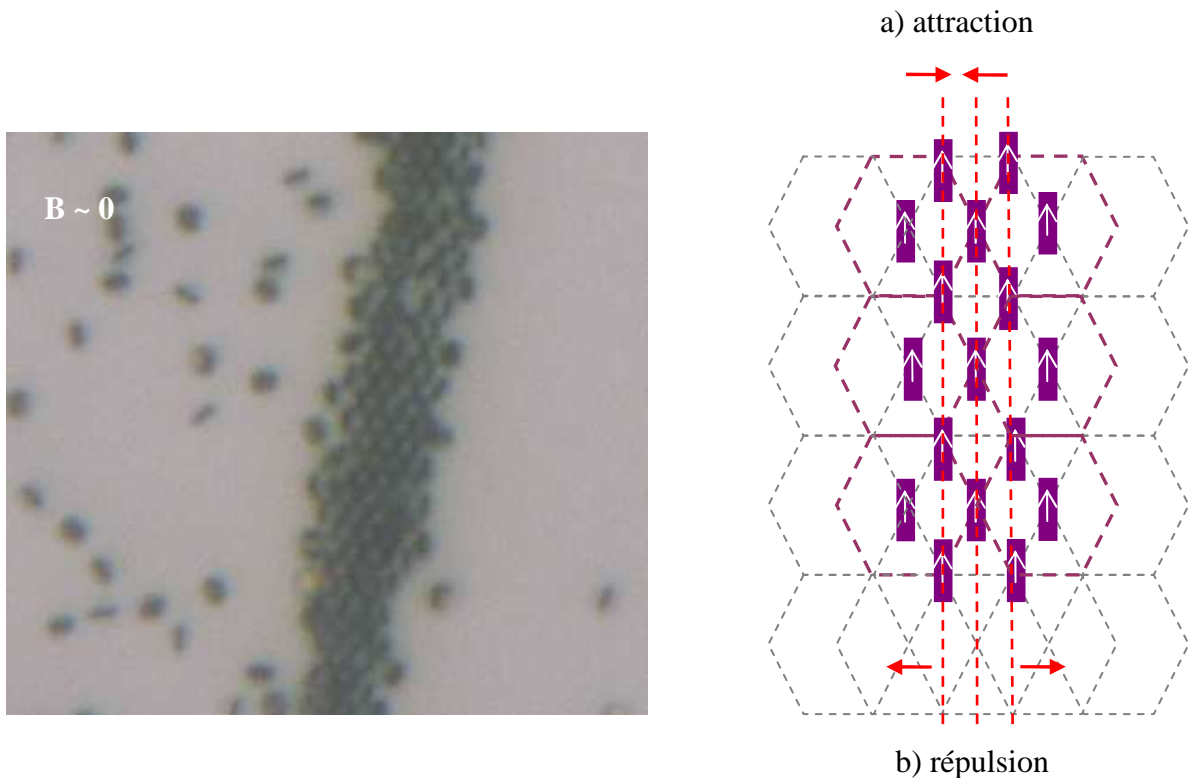


FIG. 4.8. Auto-assemblage de particules dans une structure 2D hexagonale centrée formée en champ nul. Photo et schéma de la position et des moments magnétiques des particules. La structure s'est développée en quelques minutes en intégrant peu à peu les particules voisines.

Par ailleurs, dans les fluides magnétorhéologiques apparaissent des réseaux de colonnes formées d'assemblages de chaînes de particules magnétiques, dont les caractéristiques et les espacements entre colonnes dépendent de plusieurs facteurs comme la température, la concentration des particules, le champ appliqué [12]. Pour une température donnée, une concentration et un champ magnétique donnés, on obtient les mêmes espacements entre ces colonnes. De manière similaire, nous observons un espacement caractéristique entre nos chaînes de particules, comme le montre la figure 4.9.

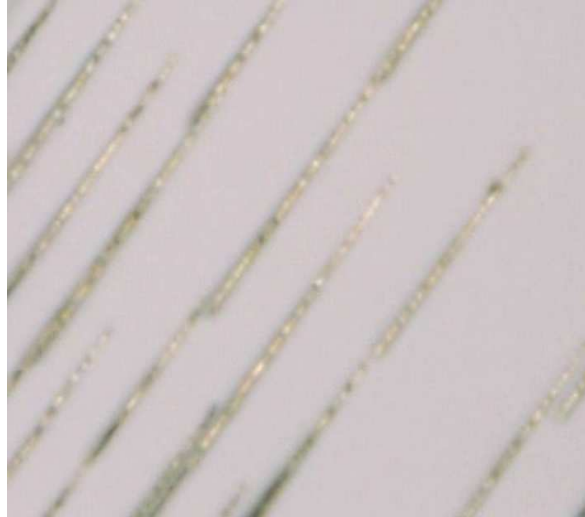


FIG. 4.9. Particules en solution alignées en chaînes parallèlement au champ magnétique appliqué. Un intervalle régulier s'est formé entre les chaînes.

4.5. Autopolarisation

A l'origine, le choix de nos matériaux magnétiques a eu pour objectif d'éviter les phénomènes d'agglomération de particules en solution tout en présentant des propriétés magnétiques supérieures à celles des matériaux conventionnels, avec de fortes aimantations et susceptibilités. Cependant dans les premières manipulations, nous avons été confrontés à des particules qui s'aggloméraient spontanément en champ nul malgré leur caractéristique de type superparamagnétique. Ceci nous a amené à réaliser une étude approfondie des phénomènes d'autopolarisation de nos particules en solution. L'étude a abouti à une maîtrise de ces phénomènes, corrélée à une interprétation physique basée sur un modèle auto-consistant. Nous présentons dans ce paragraphe l'étude qui a permis de prédire les cas de dispersion ou d'agglomération des particules.

4.5.1. Influence du matériau SAF sur la susceptibilité magnétique

Comme le décrit le chapitre 2, après diverses études de multicouches magnétiques couplées à base de Ni, Fe, ou Co, les matériaux antiferromagnétiques synthétiques (SAF) [13] sélectionnés pour nos particules sont des multicouches $(\text{NiFe/Ru})_n\text{NiFe}$. Les couches de permalloy d'aimantations planaires, couplées antiferromagnétiquement à travers l'espaceur non magnétique de Ru, ont été déposées lors de la fabrication des particules magnétiques de

dimension $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, avec une épaisseur totale de matériau magnétique de 120 nm et l'épaisseur des couches non magnétiques de Ru $t_{\text{Ru}} = 0.6 \text{ nm}$, épaisseur maximisant le couplage d'échange antiparallèle entre les couches de NiFe résultant d'interactions de type RKKY [13,14] présentées au Chapitre 2. On a souhaité conférer à ces particules magnétiques des propriétés magnétiques imitant le superparamagnétisme par une aimantation nulle en champ nul, ainsi que de fortes susceptibilités et aimantations (supérieures de plus de deux ordres de grandeur à celles des particules conventionnelles). L'aimantation des couches de permalloy dans une particule est représentée avec l'hypothèse macrospin sur la figure 4.10 (a) pour une bicouche de NiFe soumise à un champ appliqué, la figure. 4.10 (b)-(c) montrant l'aimantation en coupe pour deux empilements en champ extérieur nul.

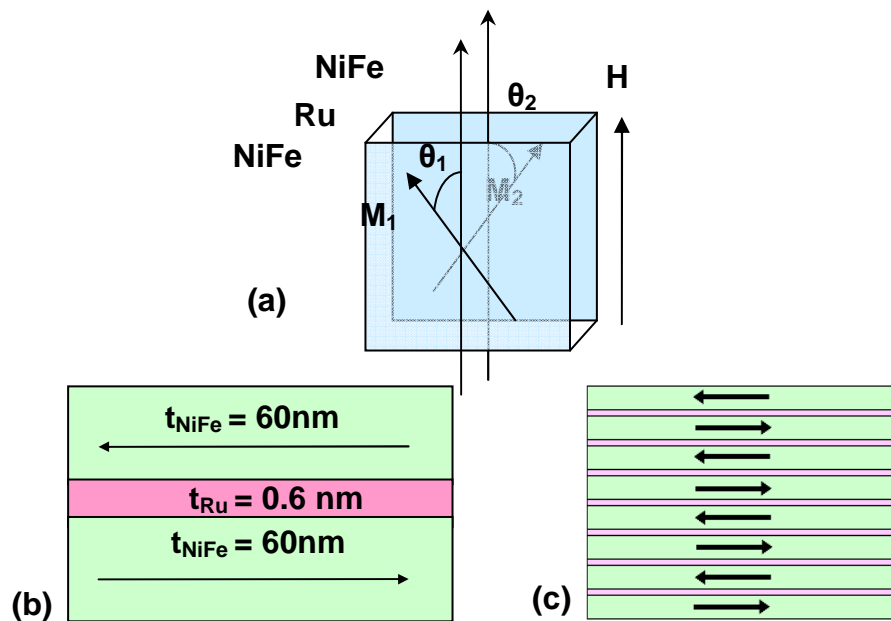


FIG. 4.10. Particule antiferromagnétique synthétique $(\text{NiFe/Ru})_n/\text{NiFe}$ (a) $n=1$, $\theta_i =$ angle (aimantation M_i de la couche i , champ appliqué H). (b) vue en coupe de la structure composant les particules : $n=1$ $H=0$ (c) $n=7$ $H=0$.

Les matériaux magnétiques $(\text{NiFe/Ru})_n/\text{NiFe}$ constituant les particules ont été caractérisés à partir d'échantillons macroscopiques réalisés en simultanément avec les dépôts de particules, sur des surfaces d'environ $\sim 0.5 \text{ cm}^2$. Ces échantillons ont été utilisés pour relever les courbes $M(H)$ du moment magnétique par unité de volume en fonction du champ appliqué H au VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Les mesures ont confirmé les fortes susceptibilités magnétiques attendues liées à un faible champ de saturation H_{sat} , et l'aimantation nulle en champ nul, notamment $\chi \sim 1600$ et $H_{\text{sat}} \sim 40 \text{ Oe}$ pour $n=1$, en correspondance avec les cycles d'hystérésis présentés dans le chapitre 2.

Ayant subdivisé l'empilement magnétique en $n+1$ couches de NiFe en maintenant l'épaisseur totale de NiFe constante $(n+1).t_{\text{NiFe}} = 120$ nm, pour étudier des multicouches $(\text{NiFe}/\text{Ru})_n/\text{NiFe}$ de même moment magnétique total, les courbes expérimentales obtenues pour $n=1, 3$ et 7 , sont portées sur la figure 4.11.

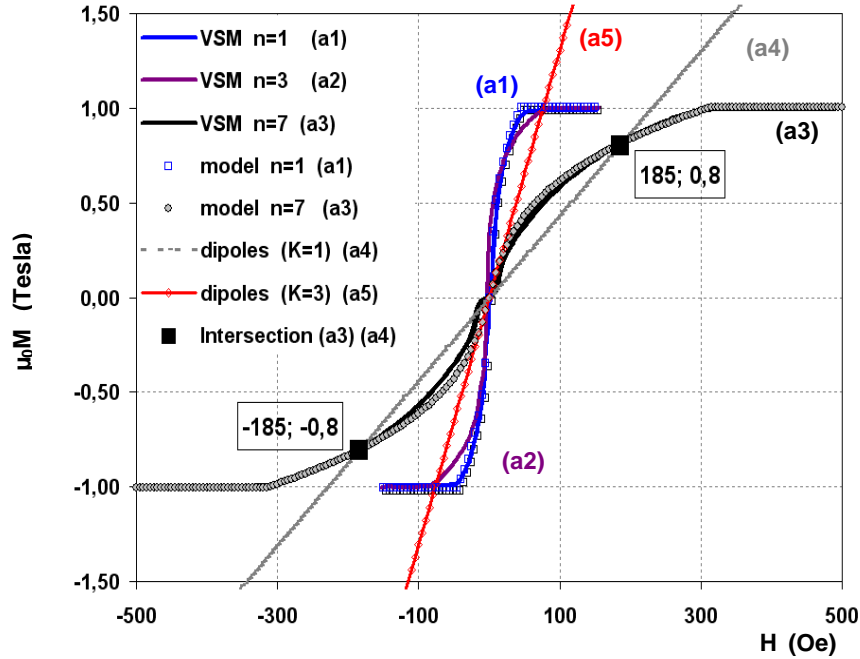


FIG. 4.11. Intersection des caractéristiques du matériau SAF et des droites modélisant les chaînes de particules. (a1) à (a3): Courbes expérimentales mesurées au VSM pour le matériau SAF $(\text{NiFe}/\text{Ru})_n/\text{NiFe}$ sur un échantillon macroscopique (0.5 cm^2), du moment magnétique en fonction du champ appliqué $\mu_0 M = \mu_0 M(H)$, et superposition des courbes obtenues par la minimisation de l'énergie fittant les courbes expérimentales. Intersection avec les droites (a4) – (a5) représentant le champ d'une chaîne de particules, $\mu_0 M = \mu_0 M(H)$ calculées par un modèle dipolaire donnant le champ d'une chaîne de dipôles en un point de la chaîne – à son extrémité lieu du champ le plus faible. La courbe (a4) $\mu_0 M(H)$ représente le champ de la chaîne dipolaire calculée pour un facteur $K=1$ et (a5) avec le facteur correctif $K=3$. Coordonnées du point d'intersection (H_I, M_I) / Valeur des champs de saturation et point d'intersection : Sur (a1) $n=1$, $H_{\text{sat}} \sim 40$ Oe, $M_I = M_{\text{sat}}$ et sur (a2) $n=3$, $H_{\text{sat}} \sim 70$ Oe, $M_I = M_{\text{sat}}$: phénomène d'autopolarisation. Sur (a3) $n=7$: $H_{\text{sat}} \sim 320$ Oe, $(H_I, \mu_0 M_I) = (185, 0.8)$ pour $K=1$ et $(H_I, \mu_0 M_I) \sim (0, 0)$ pour $K=3$: phénomène de dispersion. Valeurs des constantes : $\mu_0 M = 1 \text{ T}$, $J_{1\text{Ru}} = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ $J_{2\text{Ru}} = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$, $(n+1)t_{\text{NiFe}} = 120 \text{ nm}$. Chaîne de N particules de dimensions $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 120 \text{ nm}$, $d = 1 \mu\text{m}$.

La figure 4.11 contient l'ensemble des courbes qui ont permis l'interprétation des phénomènes d'autopolarisation des particules en solution, courbes issues des équations analytiques utilisées dans le modèle auto-consistant présenté ci-dessous.

Suite à l'étude des matériaux magnétiques présentée dans le chapitre 2, nous utilisons le modèle analytique des courbes $M(H)$ dans la région où M est inférieur à la saturation M_s , consistant en la minimisation de l'énergie magnétique totale par unité de surface, exprimée comme la somme des termes de couplage d'échange à travers le Ru, et de l'énergie de Zeeman, en négligeant l'énergie d'anisotropie. Avec l'hypothèse « macrospin » pour chaque i° couche de NiFe, nous avons défini l'angle θ_i entre l'aimantation et le champ appliqué H .

Dans le cas de $n+1$ couches de NiFe, les angles θ_i dans le NiFe sont tous égaux et opposés par symétrie, seulement si $n=1$ ou si n est infini. Dans ces deux cas, l'énergie magnétique E , en Joule/m², s'écrit dans le système d'unité SI [15] :

$$E = n \cdot J_{1Ru} \cos(\theta_1 - \theta_2) + n \cdot J_{2Ru} \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - \mu_0 M_s H \cdot \frac{(n+1)}{2} \cdot t_{NiFe} \cdot (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (4.11)$$

où θ_1 et θ_2 représentent respectivement les directions des aimantations des couches de NiFe d'indices respectivement impairs et pairs. Dans cette expression, l'énergie de couplage d'échange entre les couches magnétiques contient les termes de couplages bilinéaire et biquadratique caractérisés par les constantes J_{1Ru} et J_{2Ru} déjà présentées au Chapitre 2. Nous rappelons que le couplage bilinéaire favorise l'orientation antiparallèle des aimantations des couches magnétiques adjacentes et résulte directement d'une interaction de type RKKY, alors que le couplage biquadratique favorise une orientation relative de 90° entre les aimantations de couches voisines et résulte des fluctuations spatiales du couplage bilinéaire liées à la rugosité de l'interface [16].

La minimisation de E par rapport à θ_1 , à l'équilibre la symétrie $\theta_2 = -\theta_1$, et l'aimantation moyenne $M=M_s \cdot \cos \theta_1$ pour H inférieur au champ de saturation H_{sat} , ont conduit à l'expression $H = H(M)$:

$$\mu_0 H = \frac{4n}{(n+1) \cdot t_{NiFe} \cdot M_S} \cdot \left[(J_{1Ru} - 2J_{2Ru}) \cdot \left(\frac{M}{M_S} \right) + 4J_{2Ru} \cdot \left(\frac{M}{M_S} \right)^3 \right] \quad (4.12)$$

Les courbes VSM présentées au chapitre 2 caractérisant le matériau magnétique de nos particules sont superposées ici dans la même figure 4.11. Comme déjà indiqué, les constantes de couplage d'échange bilinéaire J_{1Ru} et biquadratique J_{2Ru} ont été déterminées par un « fit » précis de la courbe expérimentale $M(H)$ pour $n=1$, figure 4.11 (a1) : $J_{1Ru} = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ et $J_{2Ru} = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$.

La figure 4.11 (a3) montre un cycle expérimental « fitté » par $7 \cdot J_{1Ru}$ et $7 \cdot J_{2Ru}$, signifiant que les θ_i sont pratiquement égaux et opposés pour $n=7$.

Le champ de saturation H_{sat} , aisément déduit de l'équation (4.12), montre bien la diminution de la susceptibilité magnétique avec l'augmentation du nombre de couches à volume magnétique constant :

$$\mu_0 \cdot H_{sat} = \frac{4n}{(n+1) \cdot t_{NiFe} \cdot M_S} \cdot [J_{1Ru} + 2J_{2Ru}] \quad (4.13)$$

$\mu_0 \cdot H_{sat}$ valant 4.5 mT à 32 mT pour $n=1$ à 7.

4.5.2. Particules en solution : phénomène d'autopolarisation

Nous avons étudié le comportement des particules en solution, après le lift-off réalisé directement sous le microscope optique. Le bécher contenant les particules sous le microscope était plongé dans le champ d'une bobine de champ magnétique tri-axe.

Les premières observations se sont portées sur des particules formées de bicouches de NiFe NiFe/Ru//NiFe d'épaisseur $2 \times 60 \text{ nm}$ de NiFe. Malgré les propriétés similaires au superparamagnétisme vérifiées par la courbe au VSM sur l'échantillon macroscopique, qui seraient applicables à une nanoparticule unique en tenant compte éventuellement d'un champ démagnétisant, les particules en groupe se sont spontanément agglomérées en l'absence de champ magnétique appliqué extérieur, s'agencant en chaînes linéaires ou réseaux à deux dimensions, montrés sur la figure 4.12 (a).

Nous avons interprété ce phénomène d'autopolarisation par une susceptibilité magnétique si élevée que le moindre champ magnétique provenant localement d'une particule voisine suffit à communiquer un moment magnétique important à une particule, formant ainsi, sur l'ensemble, des agglomérats. Le champ de fuite local généré par les particules peut éventuellement être amplifié par la rugosité du bord des particules [17].

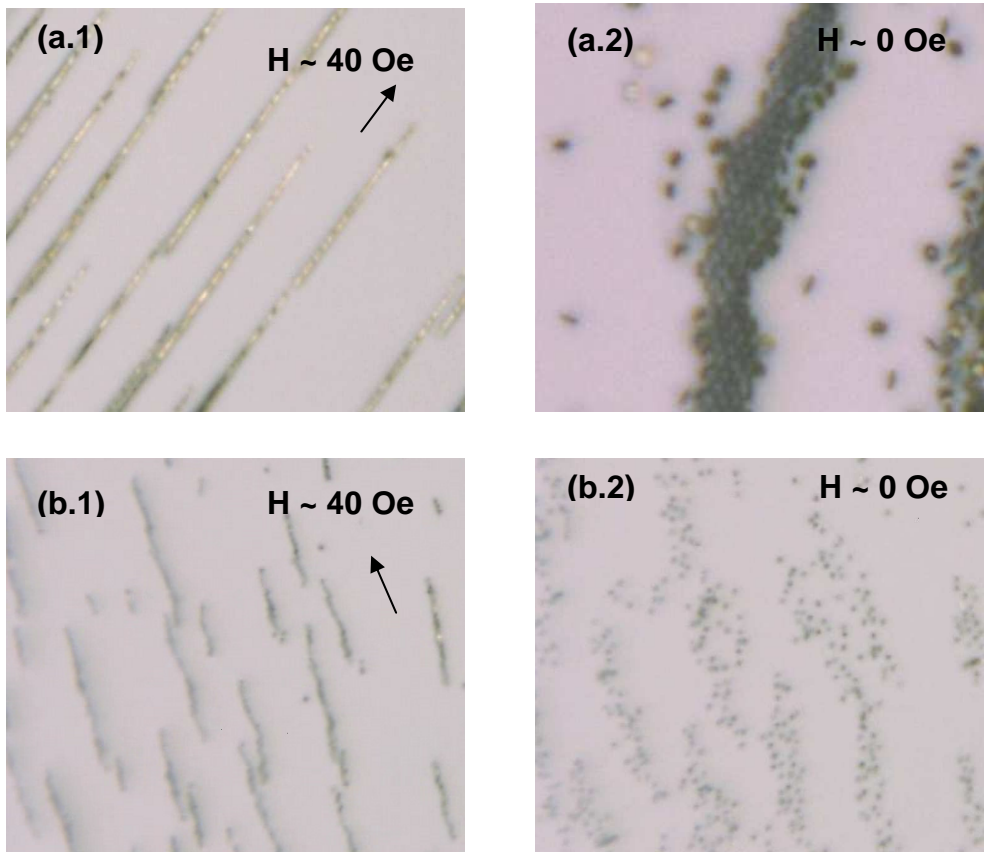


FIG. 4.12. Photos au microscope optique de particules SAF en solution d'acétone, après lift-off. Particules $(\text{NiFe/Ru})_n\text{NiFe}$ de dimensions $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 120\text{nm}$ (a) $n=1$, $H_{Sat} \sim 40$ Oe. (b) $n=7$, $H_{Sat} \sim 320$ Oe. (a.1) Chaînes de particules dans un champ appliqué $H \sim 40$ Oe (a.2) Phénomène d'autopolarisation lorsque le champ appliqué est nul $H \sim 0$ (dans le champ magnétique terrestre) (b.1) Chaînes de particules dans un champ appliqué $H \sim 40$ Oe (b.2) Phénomène de dispersion lorsque le champ appliqué est nul $H \sim 0$ (dans le champ magnétique terrestre).

4.5.3. Particules en solution : phénomène de dispersion

Un avantage des multicouches magnétiques couplées est la possibilité d'agir sur la susceptibilité en jouant sur le nombre de couches [18]. En effet l'énergie de couplage à travers le Ru étant interfaciale et l'énergie Zeeman étant volumique (équation 4.11), le rapport entre les deux énergies est modifié en subdivisant le système en plus de couches, ce qui modifie la susceptibilité. Nous avons donc comparé les comportements des nanoparticules fabriquées avec des matériaux de $n = 1, 3, \text{ et } 7$ interfaces.

Effectivement, les particules se sont agglomérées pour $n=1$ et 3 , comme nous l'avons déjà observé sur la figure 4.12 (a), alors qu'au contraire pour $n=7$, les chaînes de particules formées au préalable par l'application d'un champ magnétique extérieur se sont dissociées en champ nul, comme le montre la figure 4.12 (b). Ces résultats expérimentaux ont confirmé notre hypothèse : une diminution suffisante de la susceptibilité, celle-ci restant toujours élevée, permet d'éviter l'autopolarisation des particules.

4.5.4. Modèle autoconsistant de la chaîne de dipôles

Nous avons modélisé ce phénomène par un modèle auto-consistant se rapprochant de la théorie de Weiss du ferromagnétisme. Par analogie avec le champ moléculaire de Weiss, nous avons considéré les particules agglomérées par autopolarisation, comme des dipôles polarisables maintenus ensembles par le champ magnétique moyen créé par l'ensemble des dipôles voisins. Nous avons calculé le champ moyen d'une chaîne linéaire de particules, maintenues collées par le phénomène d'autopolarisation. En assimilant chaque k^e particule à un dipôle magnétique ponctuel, le champ produit par l'ensemble des voisines sur une particule, sans particule au point de calcul, est la somme des champs magnétiques dipolaires, exprimés en fonction de l'aimantation M , du volume magnétique $V=d^2 \cdot (n+1)t_{\text{NiFe}}$, et des distances $k \cdot d$ sur l'axe, en supposant les N particules jointives, et d la longueur d'une particule. Notons que le champ magnétique à considérer pour l'auto-consistance de la chaîne linéaire, est celui d'une demi-chaîne de dipôles seulement, deux fois plus faible que le champ moyen régnant au centre de la chaîne car c'est lui qui empêche les particules des extrémités de « s'égrener ». La droite du modèle dipolaire $M(H)$ pour une chaîne de N particules au point où le champ H est le plus faible a pour équation :

$$\mu_0 \cdot H = \left(\frac{1}{K} \right) \cdot \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{k^3} \right) \cdot \frac{(n+1) \cdot t_{NiFe}}{d} \cdot \frac{\mu_0 \cdot M}{2\pi} \quad (4.14)$$

La somme des $(1/k^3)$ tend vers 1.202 pour N grand, valeur atteinte à 1% près pour N=6 particules. Nous avons introduit un facteur correctif phénoménologique K ($1 \leq K \leq 4$), dont le choix de la valeur est discuté plus loin, qui traduit une aimantation réelle inférieure à la valeur théorique de l'hypothèse macrospin. Ce facteur reflète principalement deux phénomènes tendant à réduire l'aimantation donnée par l'hypothèse macrospin : tout d'abord l'hypothèse macrospin modélise les particules avec une aimantation uniforme dans chaque couche magnétique. Or dans des particules carrées, des distorsions de l'aimantation dues à des effets de bords magnétostatiques dans les coins peuvent être couramment observées, conduisant à une réduction du moment magnétique par rapport à l'hypothèse macrospin [19]. Cette réduction d'aimantation peut être importante également pour des particules orientées dans des plans différents le long de la chaîne, résultant en un champ rayonné de l'une sur l'autre bien moindre que celui calculé dans l'hypothèse macrospin.

4.5.5. Condition de stabilité : seuil de susceptibilité

La cohésion de la chaîne linéaire de particules autopolarisées implique la présence d'une solution d'aimantation non nulle commune aux deux relations M(H) : la caractéristique VSM « fittée » par l'Eq.(4.12) et le modèle dipolaire de l'Eq.(4.14). Si une intersection non nulle existe, alors le phénomène d'autopolarisation et d'agglomération se produit. Si l'intersection n'a lieu qu'au point (0,0), alors il n'existe pas de chaînes stables, et les particules se dispersent en solution sans s'agglomérer. Comme l'indique la figure 4.11, une intersection non nulle existe seulement si la pente de la caractéristique M(H) du matériau en (0,0) est supérieure à la pente de la droite dipolaire. Or la pente s_1 de la caractéristique du matériau correspond exactement à la susceptibilité du matériau en champ faible : $s_1 = \partial M / \partial H(0,0)$.

Nous pouvons donc déterminer la condition d'autopolarisation ou de dispersion des particules en comparant les pentes s_1 de l'équation (4.12) et s_2 de l'équation (4.14) et obtenir une susceptibilité seuil autorisant le phénomène d'autopolarisation.

La pente s1 de l'équation (4.12) du matériau s'écrit :

$$s1 = \chi(0,0) = \mu_0 \cdot \frac{(n+1) \cdot t_{NiFe} \cdot M_S^2}{4n \cdot (J_{1Ru} - 2J_{2Ru})} \quad (4.15)$$

et la pente s2 de la droite dipolaire de l'équation (4.14) s'écrit :

$$s2 = \frac{\partial M}{\partial H}(0,0) = \frac{K \cdot 2\pi \cdot d}{\left(\sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{k^3} \right) \right) \cdot (n+1) \cdot t_{NiFe}} \quad (4.16)$$

La chaîne dipolaire est stable si $s1 \geq s2$.

La relation (4.17) établit la condition générale permettant de prédire l'autopolarisation des particules :

$$(J_{1Ru} - 2J_{2Ru}) \leq \left(\frac{1}{K} \right) \cdot \frac{\left(\sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{k^3} \right) \right)}{8\pi} \cdot \frac{(n+1)^2 \cdot t_{NiFe}^2}{n \cdot d} \cdot \mu_0 M_S^2 \quad (4.17)$$

De cette inégalité, nous pouvons définir le seuil de susceptibilité magnétique $\chi_{threshold}$ en champ faible, qui indique la perméabilité à partir de laquelle les particules s'agglomèrent :

$$\chi_{threshold} = \frac{\partial M}{\partial H}(0,0) = \frac{K \cdot 2\pi \cdot d}{\left(\sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{k^3} \right) \right) \cdot (n+1) \cdot t_{NiFe}} \quad (4.18)$$

Expérimentalement, nous avons observé le phénomène d'autopolarisation pour $n=1$ et 3 , et la dispersion des particules pour $n=7$. Ces résultats nous conduisent à ajuster le facteur correctif K de manière à obtenir pour $n=1$ et 3 une susceptibilité supérieure à la pente de la droite dipolaire, et pour $n=7$ une susceptibilité inférieure. Les résultats expérimentaux conduisent à choisir un facteur correctif $K=3,5$. Le modèle dipolaire non corrigé $K=1$ montre également la tendance d'une moindre stabilité de la chaîne de particules en coupant la caractéristique $M(H)$ en son coude en $M_I < M_S$, figure 4.11 (a3)-(a4). L'intersection (H_I, M_I) des caractéristiques et droites dipolaires a été calculée analytiquement en combinant les équations (4.12) et (4.14) :

$\mu_0 M_I = 0,8T$ et $H_I = 184$ Oe. L'auto-énergie de la chaîne de dipôles $E = - M.B/2$ (self-énergie) diminuant lorsque M augmente, la solution M_I non nulle est plus stable que $M_I = 0$.

En conclusion nous avons présenté une étude fondamentale sur les phénomènes d'autopolarisation de nanoparticules SAF en solution. La possibilité de jouer sur la susceptibilité du matériau en modifiant le nombre de couches magnétiques couplées, et un modèle analytique auto-consistant basé sur l'interaction dipolaire entre les particules, ont permis d'interpréter et de prédire les cas d'autopolarisation, ou de dispersion des particules dans la solution. Nous avons abaissé progressivement la susceptibilité des multicouches magnétiques jusqu'à atteindre une valeur assez basse pour laquelle le phénomène d'autopolarisation ne se produit plus, les particules n'interagissant plus entre elles en champ nul, tout en conservant une susceptibilité aussi forte que possible.

Ce travail a fait l'objet de la rédaction d'un article à Applied Physics Letters [20].

4.6. Effets de champs magnétiques alternatifs ou tournants

Dans l'ensemble des études sur les particules magnétiques pour les biotechnologies, les gradients de champs magnétiques sont classiquement utilisés pour déplacer les particules ou chaînettes de particules en solution. En effet seul les gradients de champs magnétiques peuvent directement permettre aux objets magnétiques d'être déplacés en translation. Malheureusement les gradients de champ magnétiques ont l'inconvénient de s'atténuer très rapidement lorsqu'on s'éloigne de la source de champ magnétique, par exemple s'il s'agit d'un aimant permanent même fort (NdFeB), et ainsi ne peuvent agir sur les particules magnétiques qu'à une courte distance par rapport à la source de champ. Notamment la manipulation des particules devient rapidement inefficace dans les zones profondes du corps pour des applications biomédicales in vivo lorsqu'on utilise une source de champ extérieure au corps.

Mais d'autres manières d'utiliser le champ magnétique appliqué sur certaines particules magnétiques peuvent être intéressantes, et plus diverses que les seuls gradients de champ. Certaines idées innovantes vont être présentées dans la poursuite de notre étude.

Tout d'abord nous présentons ici les effets de rotation d'objets magnétiques provenant des couples qu'exercent les champs magnétiques B eux-mêmes sur les aimantations, indépendamment des translations provoquées par les gradients de champ. Les couples magnétiques tendent à aligner les moments magnétiques sur le champ par rotation. Ils provoquent ainsi la rotation de la particule elle-même ou d'une chaînette de particules si l'anisotropie magnétique maintient l'aimantation sur un axe d'anisotropie – par exemple planaire ou le long de l'axe de la chaîne de particules. Ceci est le cas de notre matériau qui ne se comporte pas en matériau isotrope « doux » puisque son anisotropie est planaire.

Pour cela, nous avons plongé les particules et chaînettes de particules magnétiques dans des champs magnétiques alternatifs sur un axe ou dans des champs tournants dans un plan. Nous avons observé que le champ magnétique appliqué exerce bien un couple magnétique qui entraîne la rotation des objets, très visible sur les éléments allongés, tels que les chaînettes de particules, mais également sur des particules isolées (effet boussole). Cette observation permet de vérifier que le moment magnétique de la chaînette de particules reste globalement parallèle à la grande longueur de la chaîne grâce à l'anisotropie de forme liée à la forme allongée du barreau magnétique.

Nous avons observé des réactions immédiates sur les chaînettes de particules, qui se mettent à tourner en suivant les champs magnétiques alternatifs appliqués, montrant que les couples exercés sont efficaces pour provoquer les mouvements de rotation. Nous avons constaté qu'avec le même système de bobines tri-axes alimentées pour obtenir les champs et gradients maximums, le gradient de champ était en comparaison moins efficace, les déplacements en translations restant moins spectaculaires.

Nous présentons sur la figure 4.13 la rotation d'une chaînette de particules sous l'action d'un champ magnétique tournant. Pour effectuer cette manipulation, nous utilisons les paires de bobines O_x et O_y pour créer un champ tournant dans le plan horizontal xOy .

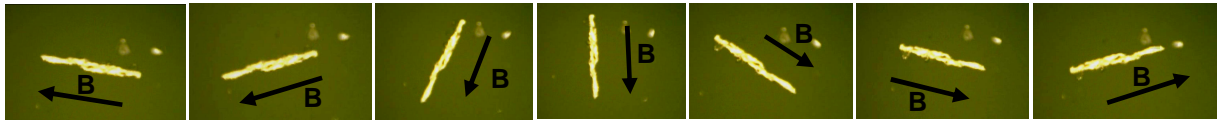


FIG. 4.13. : Orientation d'une chaînette de particules en solution sous l'action d'un champ magnétique tournant.

Les deux bobines de l'axe Ox sont alimentées en série à l'aide de la première alimentation, ainsi que celles de l'axe Oy connectées à la seconde alimentation. A l'aide du logiciel développé sous Labview (T. Courcier), des courants de 10A alternatifs déphasés de $\pi/2$ sont programmés pour chacune des alimentations. La fréquence varie de 1 à 10 Hz.

La caméra numérique qui équipe le microscope capture 24 images par seconde, permettant de suivre le mouvement des chaînes tournantes jusqu'à une fréquence de 10 Hz. Nous constatons que les chaînettes de particules suivent parfaitement la rotation du champ magnétique tournant dans les fréquences observées, de 1 à 10 Hz.

Par de premières observations combinant l'application de champs magnétiques tournant et des gradients de champs magnétiques alternatifs, nous pouvons envisager des déplacements en translations des chaînettes de particules lorsqu'étant en rotation, les chaînettes avancent en s'appuyant sur la surface du bécher à chaque demi-tour, (de même qu'une roue de bicyclette).

4.7. Particules actionnées ou déplacées par un champ magnétique et non par un gradient : inventions et perspectives

Grâce à l'approche « top-down » de la fabrication de nos particules, il est envisageable de fabriquer des micro- ou nanoparticules magnétiques de formes plus complexes ou sophistiquées, non limitées aux volumes simplement parallélépipédiques qui ont fait l'objet de notre étude jusqu'à présent, ou aux volumes quasisphériques des particules classiques.

De nouvelles particules magnétiques ont fait l'objet d'inventions à SPINTEC. Ces particules présentent des parties magnétiques déformables, conçues pour être actionnées par un champ magnétique appliqué et non pas simplement être déplacées par un gradient de champ magnétique.

L'idée d'utiliser les effets de champs magnétiques appliqués sur les particules et non des gradients de champ est confortée par l'étude précédente des comportements de chaînettes de particules soumises aux champs tournants ou alternatifs, qui ont réagi fortement aux champs tournants alors qu'elles se déplaçaient lentement dans les gradients de champ, pour un même système de bobinages tri-axe générant les champs magnétiques.

Deux inventions récentes de SPINTEC, approfondies au cours de notre étude, vont être présentées ici, concernant les particules déformables et actionnées par des champs magnétostatiques variables, montrant les perspectives de la poursuite de cette étude.

4.7.1. Les micro- nano- nageurs artificiels à flagelles magnétiques

Une invention de SPINTEC propose des particules magnétiques innovantes consistant en des « micro- ou nanonageurs artificiels » [21]. L'idée est d'obtenir un nouveau type de particules magnétiques conçues pour reproduire artificiellement la nage de microorganismes à flagelles. La nage artificielle des particules proviendra du battement ou de l'ondulation d'un flagelle artificiel, formé d'une partie magnétique allongée de la particule, qui pourra être mise en mouvement dans un liquide visqueux par un champ magnétique alternatif de forme particulière.

Pour cela la particule aura une forme dédiée à ce mode de propulsion, comparable à celle d'un « têtard », ou tout autre microorganisme nageur. La « tête » et la « queue » de la particule pourraient être d'un seul tenant formées de la même couche de matériau magnétique, comme le montre la figure 4.14. Nous envisageons par exemple le dépôt d'un matériau magnétique doux, pour lequel le couple magnétique ne mettra en mouvement que la « queue » et non pas la « tête », grâce à l'anisotropie de forme qui bloque l'aimantation parallèle à la grande dimension dans la « queue », alors que l'aimantation peut tourner librement en suivant le champ magnétique appliqué sans entraîner de mouvement du matériau magnétique de la « tête ». Des comportements différents pourraient être obtenus selon les matériaux magnétiques choisis (planaire, perpendiculaire, dur ou doux) et selon les formes et le nombre de filaments.

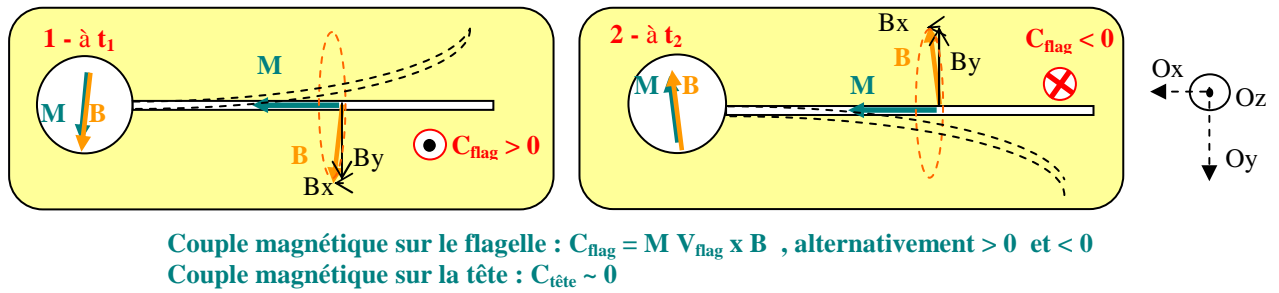


FIG. 4.14. - Exemple d'une particule déformable dont la tête et le flagelle sont constitués d'un même matériau magnétique doux réalisé en une seule couche magnétique, et sont plongés dans un champ magnétique alternatif. Sous l'action du champ magnétique appliqué, grâce à l'anisotropie de forme le flagelle a un mouvement de battement dans le liquide plus ou moins visqueux sur lequel il s'appuie, ce qui doit permettre la propulsion de la particule (tête + flagelle magnétiques). La tête conserve une stabilité le long de la trajectoire puisque sans anisotropie de forme, l'aimantation est en rotation dans le matériau magnétique doux sans mouvement du matériau lui-même. Par un mouvement de battement ou d'ondulation du flagelle magnétique, la particule sera propulsée le long de l'axe Ox, imitant un micro-organisme nageur.

(M = aimantation, V_{flag} = volume du flagelle, $B (B_x, B_y, B_z)$ = champ magnétique appliqué alternatif, C = couple magnétique). B_x est très faible et constant, B_y est alternatif.

Le flagelle est soumis à un couple magnétique fort, et la tête à un couple quasiment nul ($C = M \times B$) ; 1 - à l'instant t_1 , B_y dirigé vers le bas créé un couple magnétique positif sur le flagelle, qui « remonte » pour aligner M sur le champ B ; 2 - à l'instant t_2 , B_y dirigé vers le haut créé un couple négatif sur le flagelle, qui « descend » pour aligner M sur le champ B .

Cette idée de propulsion peut être rapprochée de cas similaires, soit naturels pour les flagelles des micro-organismes biologiques ([22], [23]), soit artificiels dans les études de « nageurs microscopiques artificiels », ([24] à [26]). Mais nos particules pourront avoir un comportement mécanique propre, différents des modèles déjà existants ou étudiés selon les formes, les matériaux utilisés, et les impulsions ou formes des signaux de champ magnétiques alternatifs, à étudier.

Ce mode de déplacement original, est prévu soit pour remplacer, soit pour compléter l'action d'un gradient de champ magnétique sur les particules. Il présente un avantage important pour la mobilité lorsque le gradient de champ ne permet pas d'entraîner ou de

décrocher à lui seul des particules bloquées. Ce mode de propulsion offre donc d'importantes possibilités d'avenir pour les biotechnologies, se rapprochant de la nage naturelle des micro-organismes, dont la taille est par ailleurs proche de celle de nos particules.

4.7.2. Les micro- nano- pinces magnétiques

Basé sur une seconde invention récente de SPINTEC [27], des micro- ou nanoparticules magnétiques dispersées en solution ou restant fixées au substrat, sont conçues pour constituer une «mâchoire» ou pince magnétique actionnable par un champ magnétique appliqué, avec des propriétés chimiques de surface qui peuvent être contrôlées pour permettre éventuellement une fonctionnalisation des mâchoires, selon les applications visées, notamment pour les biotechnologies. Les particules-pinces déformables sont composées principalement de deux éléments magnétiques mobiles en interaction magnétostatique, reliés par une charnière, constituant ainsi une mâchoire magnétique actionnable par un champ magnétique B extérieur. En jouant sur le champ extérieur B , on prévoit de contrôler l'ouverture et la fermeture de la micro ou nanopince, ce qui pourra résulter en des comportements de pincement et relargage d'objets biologiques tout à fait originaux, et à des applications dans des domaines variés tels que les biotechnologies, le biomédical, la microrobotique, les nanomécanique, nanooptique, les études de forces de blocages dans les liaisons moléculaires, etc.

4.7.2.1 Principe de l'actionnement magnétostatique de la pince

Le principe de la pince magnétique est schématisé par la figure 4.15 : les couches magnétiques sont constituées d'un matériau magnétique doux d'anisotropie planaire. 1) Sans champ magnétique appliqué, le couplage magnétostatique entre les deux couches superposées oriente les aimantations antiparallèlement, pour minimiser l'énergie magnétostatique du système, produisant une force d'attraction magnétique entre leurs extrémités : la pince est maintenue fermée. 2) En présence d'un champ magnétique B appliqué suffisant, les aimantations des deux couches magnétiques s'orientent dans le sens de B (sa projection). Une force de répulsion magnétostatique apparaît entre les extrémités et seule la charnière maintient les couches reliées : la pince s'ouvre.

Par le couplage magnétostatique des deux parties magnétiques, la pince est spontanément fermée en champ magnétique nul, et ouverte par le champ appliqué.

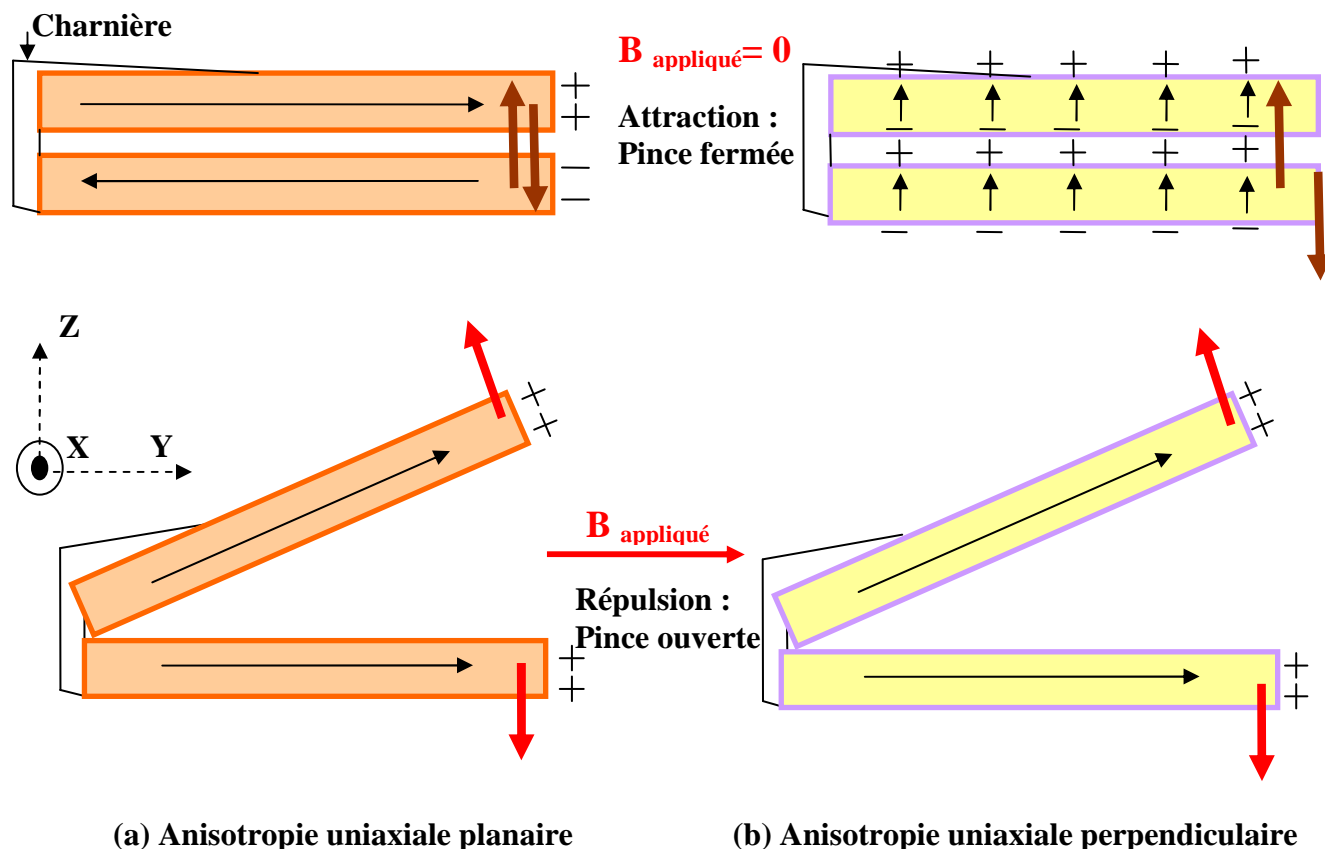


FIG. 4.15. Principe d'actionnement magnétostatique de la pince magnétique - vue en coupe. La pince est constituée de deux couches (ou multicouches) de matériau magnétique maintenues ensemble seulement par une charnière à l'une des extrémités. Le matériau magnétique étant d'anisotropie uniaxiale (a) planaire selon Oy - l'aimantation est parallèle au plan de la couche, (b) perpendiculaire selon Oz - l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche. En champ magnétique nul ($B_{\text{appliqué}} = 0$), le couplage magnétostatique entre les deux couches oriente les aimantations (a) en sens opposés, (b) dans le même sens selon Oz . Les pôles magnétiques opposés s'attirent : la force d'attraction magnétique entre les couches maintient la pince fermée. Sous l'effet d'un champ magnétique B appliqué parallèle au plan des couches magnétiques : les aimantations s'orientent dans le sens du champ appliqué si B est supérieur à $B_{\text{saturation}}$: les pôles magnétiques de mêmes signes se repoussent donc une force de répulsion magnétique entre les couches maintient la pince ouverte du côté libre sans charnière.

4.7.2.2 *Technologie particulière à la pince magnétique*

Reposant sur notre approche « top-down », le procédé de fabrication met en œuvre les étapes suivantes représentées sur les figures 4.16 et 4.17 : 1) la préstructuration d'un substrat sous la forme d'une assemblée de plots et de tranchées entre plots, ou de cavités (trous), dont le sommet des plots ou la cavité a la forme de la base des mâchoires à réaliser, 2) un dépôt éventuel d'une première couche mince d'un matériau constituant la base de la charnière 3) un premier dépôt sur le sommet des plots et dans les tranchées séparant les plots, ou dans les cavités, du matériau magnétique en couche mince ou multicouche constitutif de la base de la mâchoire à réaliser, y compris une éventuelle enveloppe inerte assurant la biocompatibilité des particules, 4) le dépôt de couches sacrificielles qui permettront l'ouverture de la mâchoire, 5) un deuxième dépôt du matériau magnétique en couche mince ou multicouche, constitutif de la partie supérieure de la mâchoire, y compris une éventuelle enveloppe inerte assurant la biocompatibilité, 6) le dépôt d'un matériau constituant le côté et le haut de la charnière, par exemple en incidence oblique, se rattachant par la tranche à la première couche constituant la base de charnière 6) la dissolution de la couche sacrificielle libérant la mâchoire 7) (optionnelle) la fonctionnalisation de la mâchoire à l'intérieur, ou éventuellement à l'extérieur, 6) (optionnelle) la libération en solution des nanoparticules par lift-off.

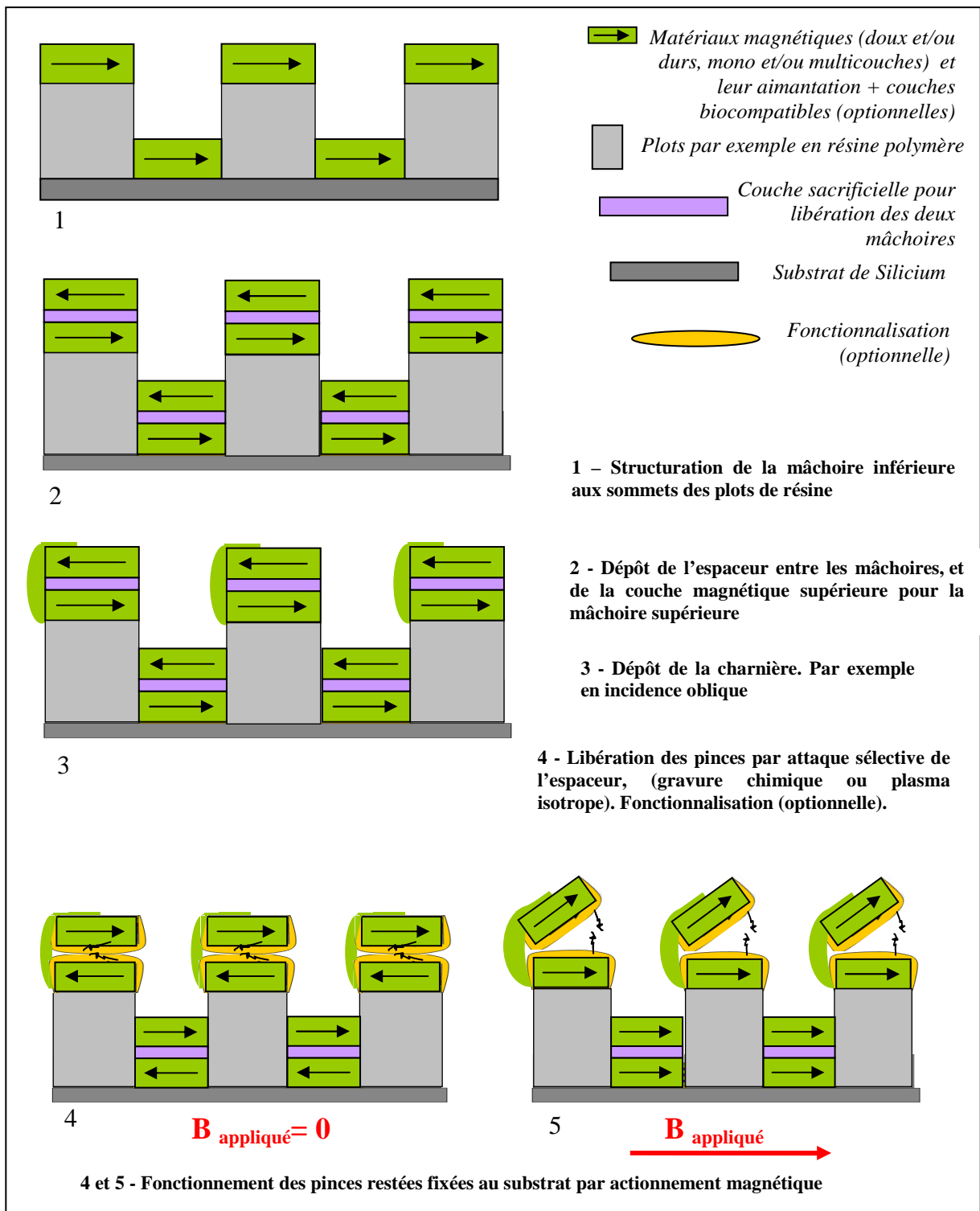


FIG. 4.16. Etapes technologiques de la fabrication de la micropince magnétique – vue en coupe - et fonctionnement des particules-pinces restant fixées au substrat. 1) 2) 3) Le réseau de plots et les dépôts magnétiques avant la libération des mâchoires. 4) 5) Les mâchoires des particules-pinces sont libérées par dissolution de la couche sacrificielle. Les mâchoires sont éventuellement fonctionnalisées sur leur face en vis-à-vis.

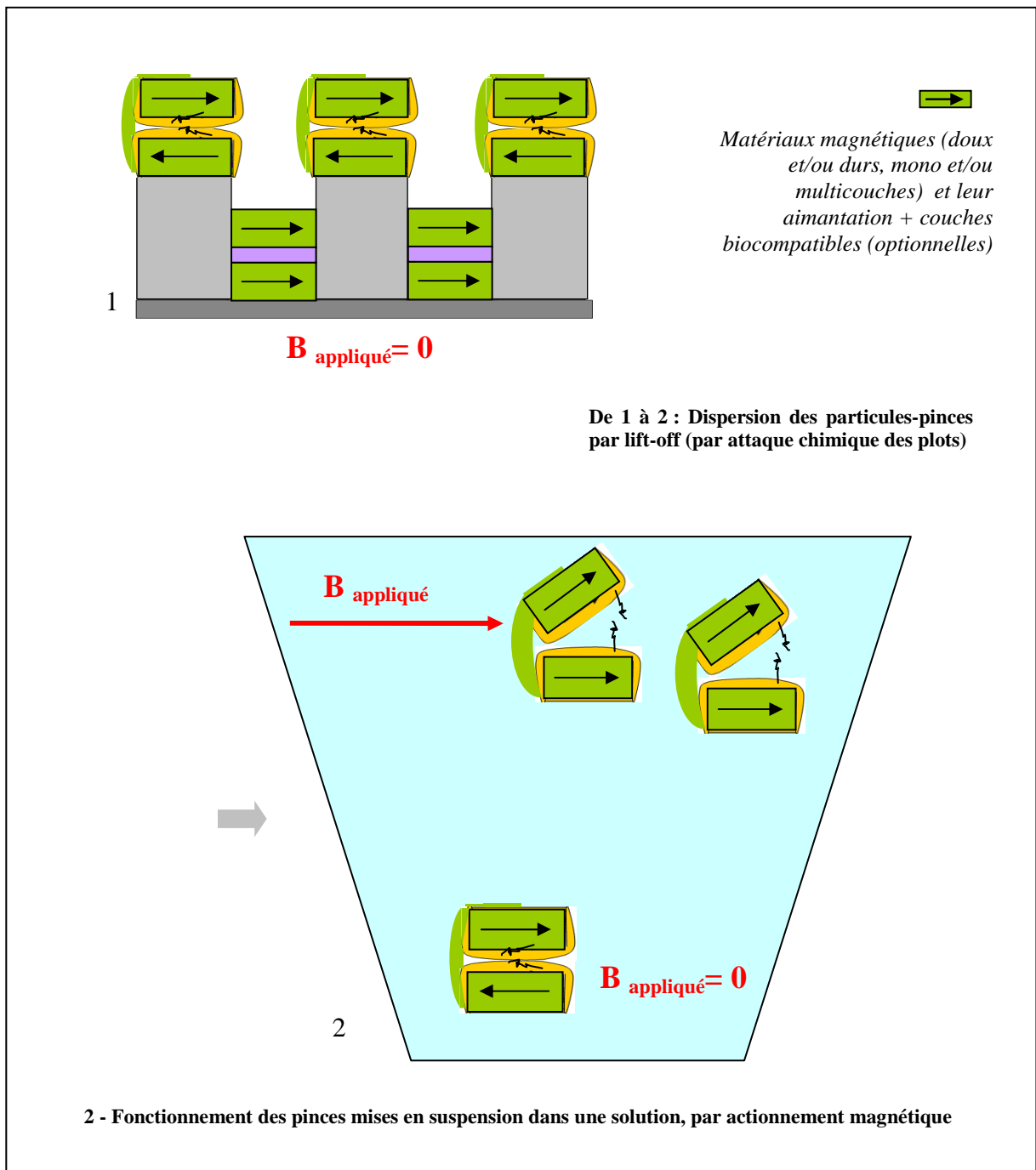


FIG. 4.17. Empilement technologique vu en coupe : Libération des particules en solution et fonctionnement des particules-pinces détachées du substrat et en suspension dans un fluide: 1) particules sur le réseau de plots avant le lift-off, les mâchoires des particules-pinces ayant été libérées. Les mâchoires sont éventuellement fonctionnalisées 2) les particules ayant été dispersées en solution par lift-off. Actionnement magnétique : les mâchoires sont fermées en champ magnétique nul, et ouvertes par l'effet d'un champ magnétique appliqué.

4.7.2.3 Perspectives pour les particules-pinces magnétiques

Après avoir réalisé une capture d'objets par les pinces fonctionnalisées et fixées au substrat, schématisés par la figure 4.18 (a), les pinces attrapant les objets grâce à la fonctionnalisation, il sera intéressant de mettre au point un test d'évaluation de la force de blocage en fermeture, exercée par l'objet attrapé.

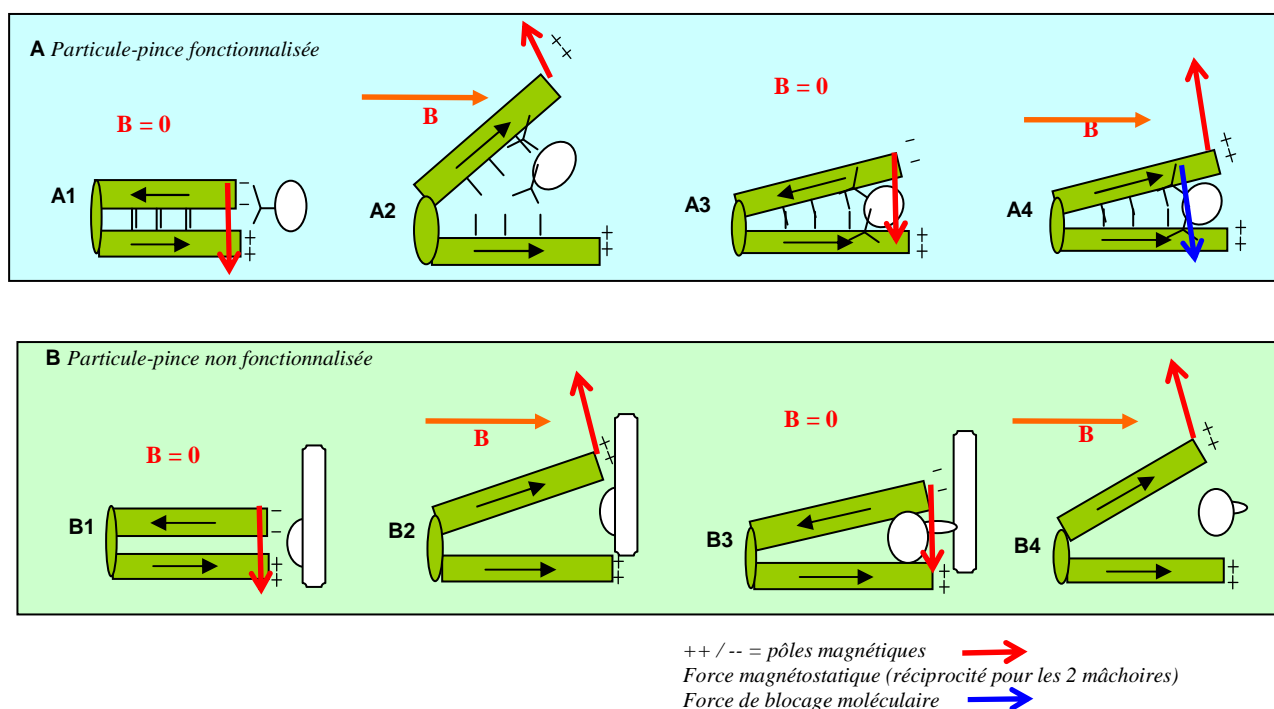


FIG. 4.18. Schéma du principe des captures d'objets, blocages des pinces ou relargages. Si $B=0$: aimantations antiparallèles, les forces magnétiques tendent à fermer la pince ; Si B appliqué : aimantations parallèles, les forces magnétiques tendent à ouvrir la pince. A) Mâchoire fonctionnalisée, les objets sont capturés par le lien moléculaire ou biologique. B) Mâchoire non fonctionnalisée, les objets capturés peuvent être relargués. A1)/B1) $B=0$, l'objet ne peut pas entrer dans la mâchoire. A2)/B2) B appliqué : la répulsion magnétostatique ouvre la mâchoire qui peut capturer un objet. A3)/B3) $B=0$, la mâchoire pince ou mord l'objet. A4) la force magnétique tend à ouvrir la pince, la force de liaison moléculaire s'oppose à l'ouverture. B4) la force magnétique ouvre la pince qui peut relarguer l'objet non captif.

Lorsque les particules-pinces non fonctionnalisées seront dispersées en solution, un objectif représenté sur la figure 4.18 (b) sera de les destiner à attraper des espèces biologiques positionnées en un endroit précis, par exemple des morceaux de gel sur une surface.

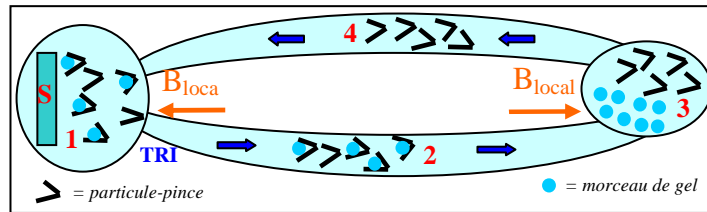


FIG. 4.19. Schéma du circuit de microfluidique: 1) Surface S enduite d'un gel ou autre espèce biologique, les particules-pinces attrapent des morceaux du gel. 2) Tri et aiguillage des particules chargées : le canal emmène beaucoup de particules chargées et quelques-unes non chargées. 3) Zone de relargage. 4) Retour des particules déchargées

A l'aide d'un circuit de microfluidique tel que le montre la figure 4.19, un objectif ambitieux sera de chercher à diriger la pince vers la surface, mordre dans le gel, emporter le gel vers un autre lieu, où elle le relarguera. Une modélisation magnétostatique et multiphysique magnétique / hydrodynamique devra accompagner l'étude.

4.8. Conclusion sur l'étude du comportement des particules

En conclusion du chapitre consacré au comportement des particules magnétiques en solution, il apparaît que les particules que nous proposons étant issues de l'approche « top-down », offrent de vastes perspectives pour les applications biotechnologiques.

Nous retenons notamment que nous avons pu maîtriser, éviter et modéliser les phénomènes d'agglomération des particules SAF imitant le superparamagnétisme, tout en leur conservant une susceptibilité magnétique élevée supérieure à celle des particules conventionnelles obtenues par voie chimique.

Par ailleurs les inventions de particules magnétiques déformables et actionnées par des champs magnétiques plutôt que par des gradients de champs magnétiques, telles que les nageurs artificiels ou les pinces magnétiques – de dimensions micro ou nanométriques – permettent d'envisager pour le futur des applications fondamentales ou appliquées au biomédical tout à fait innovantes.

4.9. Références

- [1] B. Duplantier, Le mouvement brownien, “divers et ondoyant”, Séminaire Poincaré 1, 155-212 (2005).
- [2] A.-P. Hynninen, M. Dijkstra, Phase behavior of dipolar hard and soft spheres, *Physical review E* **72**, 051402 (2005).
- [3] M. J. Stevens, G. S. Grest, Coexistence in dipolar fluids in a field, *Physical review letters* **72**, 3686 (1994).
- [4] H. Morimoto, T. Maekawa, Cluster structures and cluster-cluster aggregations in a two-dimensional ferromagnetic colloidal system, *Journal of physics A: Mathematical and general* **33**, 247 (2000).
- [5] G. B. Cotten, H. B. Elledge, Nanolevel magnetic separation model considering flow limitations, *Separation science and technology* **37**, 3755 (2002).
- [6] B. Groh, S. Dietrich, Crystal structures and freezing of dipolar fluids, *Physical review E* **63**, 021203 (2001).
- [7] A. Fu, W. Hu, L. Xu, R. J. Wilson, S. J. Osterfeld, S. S. Gambhir, S. X. Wang, Protein-functionalized synthetic antiferromagnetic nanoparticles for biomolecule detection and magnetic manipulation, *Angewandte Chemie International Edition* **121**, 1648-1652 (2009).
- [8] Z. L. Wang, Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices, *Advanced Materials* **10**, 13-30 (1998).
- [9] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, W. M. Gelbart, Crystallization of opals from polydisperse nanoparticles, *Physical Review Letters* **75**, 3466 -3470 (1995).
- [10] R. Tao, Q. Jiang, Simulation of structure formation in an electrorheological fluid, *Physical review letters* **73**, 205-208 (1994).
- [11] R. Tao, J. M. Sun, Three-dimensional structure of induced electrorheological solid, *Physical Review Letters* **67**, 398-401 (1991).
- [12] R. Tao, Super-strong magnetorheological fluids, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** R979-R999 (2001).
- [13] S.S.P.Parkin, N. More, K.P.Roche, Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr, *Physical Review Letters* **64**, 2304 (1990).

- [14] P. Bruno, C. Chappert, Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling, *Physical Review B* **46**, 261, (1992).
- [15] V. D. Buchel'nikov, N. K. Dan'shin, A. I. Linnik, L. T. Tsymbal, V. G. Shavrov, Static and dynamic properties of a ferrite-garnet film in the neighborhood of orientational phase transitions, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **95**, 106 (2002).
- [16] J. C. Slonczewski, Fluctuation mechanism for biquadratic exchange coupling in magnetic multilayers, *Physical Review Letters* **67**, 3172 (1991).
- [17] A. Krasnyuk, S. A. Nepijko, A. Oelsner, C. M. Schneider, H. J. Elmers, G. Schonhense, Magnetic stray fields of patterned permalloy structures investigated by photoemission electron microscopy, *Applied Physics A* **88**, 793-796 (2007).
- [18] W. Hu, R. J. Wilson, C. M. Earhart, A. L. Koh, R. Sinclair, S. X. Wang, Synthetic antiferromagnetic nanoparticles with tunable susceptibilities, *Journal of Applied Physics* **105**, 07B508 (2009).
- [19] L. Torres, E. Martinez, L. Lopez-Diaz, and J. Iniguez, *Journal of Applied Physics* **89**, 7585 (2001)
- [20] H. Joisten, T. Courcier, P. Balint, P. Sabon, J. Faure-Vincent, S. Auffret and B. Dieny, Self-polarization phenomenon and control of dispersion of synthetic antiferromagnetic nanoparticles for biological applications, *Applied Physics Letters* **97**, 253112 (2010).
- [21] Dépôt de brevet « Particules micronageurs magnétiques », SPINTEC, H. Joisten, B. Dieny, P. Sabon, 2009.
- [22] Biologie moléculaire de la cellule, 1079-1081, « cils et flagelles : structure et mouvement », De Boek Univ, ISBN 2-7445-0001-1 (1995).
- [23] J.B. Keller, S.I. Rubinow, « Swimming of flagellated microorganisms », *Biophysics Journal* **16**, 151 (1976).
- [24] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, J. Bibette, Microscopic artificial swimmers, *Nature Letters* **437** 862 (2005).
- [25] D. J. Bell, S. Leutenegger, K. M. Hammar, L. X. Dong, B. J. Nelson, Flagella-like Propulsion for Microrobots Using a Nanocoil and a Rotating Electromagnetic Field, IEEE International Conference on Robotics and Automation, Roma, Italy, 10-14 April 2007.
- [26] S. Sudo, S. Segawa, T. Honda, Magnetic swimming mechanism in a viscous liquid, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **17**, 189 (2006).
- [27] Dépôt de brevet « particules micropinces magnétiques », SPINTEC, B. Dieny, H. Joisten, P. Sabon, 2010

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré d'une part à la caractérisation de matériaux magnétiques, notamment du couplage antiferromagnétique entre deux ou plusieurs couches magnétiques au travers d'une couche métallique non magnétique de ruthénium, et d'autre part à la fabrication de particules magnétiques par différents procédés et l'étude du comportement de ces particules libérées en solution.

Tout d'abord, nous avons testé plusieurs matériaux magnétiques en les caractérisant et recherché le plus adapté. Nous avons commencé avec le tricouche Co/Ru/Co, se basant sur les propriétés magnétique du Co : forte aimantation à saturation, forte susceptibilité magnétique et assez faible anisotropie. Nous avons pu observer un comportement imitant le superparamagnétisme, comme désiré, mais avec des champs de saturations trop élevés pour les applications visées. Pour cette raison, nous avons remplacé le Co par du NiFe, qui est un matériau magnétique plus doux.

Pour les deux multicouches Co/Ru/Co et NiFe/Ru/NiFe, nous avons mesuré et calculé le couplage magnétique et nous avons montré que ces matériaux ont un comportement imitant le superparamagnétisme.

En dehors du couplage bilinéaire entre les couches magnétiques au travers de la couche de ruthénium, il existe un couplage biquadratique causé le plus probablement par la rugosité à l'interface.

L'arrondissement des courbes d'hystérésis autour de la saturation a été expliqué par deux mécanismes possibles : soit le couplage biquadratique, soit la formation d'une paroi Bloch planaire dans l'épaisseur de la couche.

La susceptibilité magnétique de nos particules a été maîtrisée, en jouant sur le nombre de couches magnétiques, tout en conservant constante l'épaisseur totale de matériau magnétique.

Pour fabriquer les particules nous avons utilisé différents procédés. Le premier procédé était la nanoimpression, mais qui a formé des plots dont les sommets avaient des formes de cratères, empêchant le détachement des particules. Nous avons essayé d'améliorer l'aspect de ces plots avec un traitement supplémentaire : une gravure RIE, mais nous n'avons pas obtenu de particules « propres ».

Puis nous avons choisi la lithographie optique à la place de la nanoimpression et des plots assez bien définis ont été réalisés, mais pendant le processus de lift-off le film entre les plots s'est décollé en même temps que les particules du sommet des plots.

L'étape suivante a été de réaliser les particules non pas au sommet des plots, mais au fond des trous, dans une résine négative placée au-dessus d'une autre résine positive (PMMA). Le procédé a été breveté par SPINTEC/SPrAM et il est basé sur la solubilité différente des deux résines utilisées. Cette technique offre un processus rapide et peu cher, qui donne un bon contrôle des formes, dimensions et compositions de particules. Le principal inconvénient est la faible productivité : ne sont produites que quelques mg de particules par plaque.

La dernière partie de la thèse a été consacrée à l'étude du comportement de nos particules après leur libération en solution.

Des premiers tests ont été faits pour essayer de mettre en mouvement les particules à l'aide d'un gradient de champ magnétique. Nous avons observé des comportements et des valeurs de vitesses de déplacements en bon accord avec les résultats rapportés par un autre laboratoire pour le même type de particules.

Ensuite, nous avons étudié l'autoassemblage de particules en présence et/ou en absence de champ magnétique externe appliqué. Plusieurs comportements ont été observés en fonction de la susceptibilité magnétique de nos particules. En appliquant un champ magnétique, nous avons remarqué la formation de chaînes et colonnes de particules dans la direction du champ. Une fois que le champ magnétique est retiré, deux situations distinctes ont été observées : soit les chaînes et les colonnes restent entières, avec une courbure qui apparaît sur ces chaînes et colonnes, soit elles se « brisent » et les particules se redispersent en solution. En champ magnétique extérieur nul, l'agglomération de particules a été expliquée par leur autopolarisation lorsqu'elles rencontrent le champ de fuite généré par les particules voisines, corrélée aussi avec une forte susceptibilité magnétique. En utilisant un modèle auto-consistant similaire à la théorie de Weiss du ferromagnétisme, nous avons réussi à interpréter et prédire

l'agglomération ou la dispersion des particules en solution en fonction de leur susceptibilité magnétique.

Nous avons aussi soumis les chaînes de particules à des champs magnétiques alternatifs ou tournants et nous avons montré que la réaction de particules et de chaînes est immédiate et la même dans tout le volume contrairement au cas d'un gradient de champ magnétique qui est fortement dépendant de la distance.

L'approche « top-down » utilisée par Spintec donne la liberté de choisir la forme des particules, ce qui a conduit à des inventions de particules plus complexes. Ces inventions ont ouvert le chemin à des objets imitant les microorganismes tels que des nageurs artificiels ou des pinces magnétiques, pour des applications dans les domaines biotechnologique ou médical, comme la séparation magnétique d'espèces biologiques en solution, ainsi que dans les domaines de la microrobotique ou la nanooptique.