



**HAL**  
open science

# Etudes de nanostructures magnétiques auto-organisées et épitaxiées par synthèse organométallique en solution sur des surfaces cristallines

Charbel Achkar

► **To cite this version:**

Charbel Achkar. Etudes de nanostructures magnétiques auto-organisées et épitaxiées par synthèse organométallique en solution sur des surfaces cristallines. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2014. Français. NNT : 2014ISAT0037 . tel-01224475

**HAL Id: tel-01224475**

**<https://theses.hal.science/tel-01224475>**

Submitted on 4 Nov 2015

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

---

**Présentée et soutenue par :**

**ACHKAR Charbel**

le vendredi 4 juillet 2014

**Titre :**

Études de nanostructures magnétiques auto-organisées et épitaxiées par  
synthèse organométallique en solution sur des surfaces cristallines

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

**Unité de recherche :**

LPCNO (UMR 5215)

**Directeur(s) de Thèse :**

RESPAUD Marc, Professeur, LPCNO, Toulouse

BLON Thomas, Maître de Conférences, LPCNO, Toulouse

**Jury :**

FRUCHART Olivier, Directeur de Recherche, Institut Néel, Grenoble

VIDAL Franck, Maître de Conférences, INSP, Paris

BAILLEUL Matthieu, Chargé de Recherche, IPCMS, Strasbourg

BOBO Jean François, Directeur de Recherche, CEMES, Toulouse

OTT Frédéric, CEA, LLB, Saclay

SOULANTIKA Katerina, Chargée de Recherche, LPCNO, Toulouse

SNOECK Etienne, Directeur de Recherche, CEMES, Toulouse









*À Samo,*



## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les rapporteurs de ma thèse, M. Olivier Fruchart et M. Franck Vidal. Leur lecture attentive et leurs intéressantes remarques m'ont beaucoup apporté. Je remercie également M. Matthieu Bailleul, M. Frédéric Ott et M. Etienne Snoeck qui ont pris le temps d'évaluer mon travail et d'assister à la soutenance de ma thèse, ainsi que M. Jean François Bobo, qui en plus, a présidé le jury de thèse.

Je remercie les directeurs M. Bruno Chaudret, et avant lui M. Xavier Marie, pour m'avoir accueilli dans le LPCNO, pour la réalisation de ce travail.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit n'aurait pas vu le jour sans l'idée de Marc Respaud, avec qui j'ai eu la chance de travailler. J'ai compris grâce lui ce qu'est un esprit de chercheur. Il a été pour moi bien plus qu'un directeur de thèse. En travaillant avec lui j'ai grandi, et j'ai gagné confiance en moi. Je tiens à le remercier pour tous ses encouragements, surtout dans la période de réalisation de ce manuscrit. Je suis reconnaissant pour son aimable soutien au fil de ces années aussi bien au niveau professionnel qu'au niveau personnel.

Ce travail a également été dirigé par Thomas Blon. Il m'a appris à être précis dans mes propos scientifiques, et m'a donné l'organisation dont j'avais besoin. Son suivi journalier de l'avancement des travaux, les heures qu'il a consacrées pour me former sur l'élaboration et la caractérisation des échantillons et sa patience m'ont permis de progresser.

Au cours de ces années de travail, j'ai été soutenu par Reasmey Tan, un soutien « gratuit », montrant son amour pour la science et pour l'avancement de tous les projets de l'équipe. Sa présence m'a permis non seulement d'appréhender le magnétisme, et d'apprendre comment concevoir et réaliser des mesures magnétiques. Je tiens également à remercier l'ami, pour ce qu'il m'a fait partager.

Un grand merci à Katerina Soulantika pour tous ses efforts investis dans la réussite de ce projet et pour son travail ambitieux sur la résolution des problèmes de reproductibilité de la croissance des nanostructures.

Merci également à Nikos Liakakos pour son aide dans la compréhension de la chimie organométallique. Sa présence en tant que collaborateur et ami, a rendu ces années de travail plus agréables. Je remercie Benoit Cormary pour ses encouragements, ainsi que pour tous ses efforts dans la réalisation des échantillons. Sans oublier la collaboration de Virginie Vilar et Omar Benamara.

Merci à Simon Cayez pour toutes ses observations MEB, ainsi qu'à Sébastien Pinaud pour son aide dans les manipulations de la boîte à gants.

Merci à Bénédicte Warot-Fonrose et Etienne Snoeck pour la réalisation et les analyses des observations microscopiques haute résolution au CEMES. Leur travail ont été nécessaire à la réussite du projet et de ma thèse.

Je remercie aussi Frédéric Ott et Grégory Chaboussant pour les mesures de diffusion de neutrons au LLB à Saclay, ainsi que Cristina Bran et Manuel Vázquez pour les mesures VSM à l'ICMM à Madrid.

J'ai eu l'honneur d'être chargé d'enseignement à l'INSA pendant deux ans et ATER pendant un an. Je tiens à remercier Michel Bonnet, directeur des enseignements, pour sa gentillesse et son amabilité, qui rendent le travail agréable. De même, merci à Cathy Crouzet pour son aide, avant et lors des TP.

Au cours de ces années de travail, j'ai eu la chance d'être entouré de personnes qui ont été comme une famille en France, avec qui j'ai vécu de beaux instants. Un grand merci à Thérèse, Justine, Anaïs, Sergio, Cécile, Damien, Vincent, Nicolas, Lia, Mathieu, Sangeetha, et tous ceux et celles qui ont été à mes côtés lors des moments difficiles que j'ai affrontés au cours de ma thèse.

Je remercie Hikmat et Micha pour tout leur soutien au fil de ces années, et ce, dès mon arrivée sur Toulouse.

Les mots me manquent pour remercier Karl, Viky et Rudy. J'espère être à la hauteur de leurs attentes, eux qui ont été le moteur de ma réussite. Enfin, j'exprime mon profond amour à ma mère, mon père et à Chérine et Ranine, mes deux sœurs, qui ont toujours cru en moi. Merci pour leur soutien interminable.





## Résumé

Les travaux élaborés dans cette thèse ont pour objectif de caractériser les propriétés magnétiques et structurales de nanostructures magnétiques obtenues par une nouvelle méthode de synthèse mixte physique/chimique, dite croissance hybride. La première partie du travail réalisé consiste en l'élaboration de films minces métalliques sur substrats par pulvérisation cathodique. Sur ces films minces, la synthèse chimique par voie organométallique aboutit à des réseaux de nanofils de Co monocristallins hcp, ultra-denses, ou des films nanostructurés de Fe. Les observations MEB/MET et les mesures de diffraction de rayons X réalisées sur les substrats montrent le fort impact induit par la cristallinité de la couche mince sur la morphologie et la direction de croissance des nanostructures magnétiques.

Les mesures magnétiques réalisées sur des réseaux de nanofils de Co montrent une forte anisotropie magnétique perpendiculaire au substrat. Cela est obtenu grâce à l'anisotropie magnétocristalline du Co hcp (avec l'axe c parallèle à l'axe du fil) qui s'ajoute à l'anisotropie de forme. L'aimantation thermiquement stable, semble suivre un régime de retournement cohérent, régime non observé dans les structures polycristallines. L'organisation de ces nanostructures, leur grande densité et la stabilité de leur aimantation font de ce réseau un bon candidat aux applications de médias d'enregistrement magnétique à forte densité.

*Mots clés : nanoparticules anisotropes, auto-organisation, nanofils de Co, réseau de nano-aimants, bit patterned media, croissance épitaxiale.*



## Summary

The elaboration of this thesis aims to characterize the magnetic and structural properties of magnetic nanostructures obtained by a new mixed physical / chemical synthesis method, called hybrid growth. The first part of the work consists in the development of thin metal films on substrates by cathode sputtering. Furthermore, the chemical synthesis conducted by organometallic chemistry on those thin films, results in an array of ultra-dense Co monocrystalline hcp nanowires, or nanostructured Fe films. Additionally, The SEM/TEM observations and the X-ray diffraction measurements conducted on the substrates and induced by the crystalline structure of the thin film, show the high impact on the magnetic nanostructures morphology and growth direction.

Moreover, the magnetic measurements executed on the Co nanowires array show a strong magnetic anisotropy perpendicular to the substrate. This observation is obtained due to the magnetocrystalline anisotropy acting along the nanowire axis (Co hcp structure with the c axis parallel to the nanowire axis) in the same direction of the nanowires shape anisotropy. The magnetization within these structures is thermally stable. It follows a coherent magnetization reversal mode that has not been observed in the polycrystalline structures up to now. Finally, the self-organization of the nanowires as well as their high density and stable magnetization nominate this system for their application in high density magnetic storage devices.

*Keywords: anisotropic nanoparticles, self-organization, cobalt nanowires, nanomagnet array, bit patterned media, epitaxial growth.*

## Abréviations et acronymes

LPCNO : Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets  
CEMES : Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales  
LCC : Laboratoire de Chimie de Coordination  
LLB : Laboratoire Léon Brillouin  
ICMM : Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
VSM : Vibrating Sample Magnetometer  
SQUID : Super Quantum Interference Device  
SW : Stoner-Wohlfarth  
XRD : X-Ray Diffraction  
XRR : X-Ray Reflectivity  
EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy  
MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
MET : Microscopie Electronique à Transmission  
HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy  
SANS : Small Angle Neutron Scattering  
PVD : Physical Vapor Deposition  
CVD : Chemical Vapor Deposition  
BAG : Boite à Gants  
NB : Nanobâtonnet  
NF : Nanofil  
NP : Nanoparticule  
hcp : hexagonal close packed  
cfc : cubique face centré  
cc : cubique centré  
HDA : Hexadecylamine  
LA : Lauric Acid  
THF : Tetrahydrofuran



## Table des matières

Introduction générale .....	17
<b>CHAPITRE 1. Nanoparticules magnétiques anisotropes .....</b>	<b>21</b>
I. Les nanoparticules magnétiques.....	23
I.1. Enregistrement magnétique.....	23
I.1.a. Enregistrement magnétique conventionnel .....	23
I.1.b. Bit Patterned Media (BPM) .....	25
I.2. Autres types d'applications des NPs magnétiques.....	27
II. Propriétés magnétiques de nanoparticules et nanofils magnétiques .....	28
II.1. Energies d'un système magnétique.....	28
II.1.a. L'anisotropie magnétocristalline.....	28
II.1.b. L'anisotropie de forme .....	30
II.1.c. L'anisotropie de surface .....	33
II.1.d. L'anisotropie magnéto-élastique .....	34
II.1.e. Anisotropie effective dans un nano-objet individuel.....	36
II.1.f. Interactions dipolaires dans les réseaux de NFs magnétiques – effets collectifs.....	38
II.2. Limite mono-domaine des NFs.....	41
II.3. Retournement délocalisé de l'aimantation et relaxation magnétique .....	43
II.3.a. Retournement délocalisé : cas du retournement cohérent.....	43
II.3.b. Retournement délocalisé : cas du modèle de curling.....	46
II.3.c. Autres modèles de retournement de l'aimantation .....	50
II.3.d. Relaxation magnétique .....	51
II.4. Retournement localisé de l'aimantation et viscosité magnétique.....	55
III. Elaboration de réseaux de nanofils magnétiques sur substrat.....	59
III.1. Croissance colonnaire et PVD (Physical Vapor Deposition).....	59
III.2. Techniques de gravure par lithographie.....	62
III.3. Méthodes « template assisted » .....	63
III.4. CVD (Chemical Vapor Deposition) et techniques dérivées.....	68

III.5. Vapor-liquid-solid (VLS) et Solution-liquid-solid (SLS) .....	69
III.6. Auto-organisation de nanoparticules magnétiques .....	70
III.7. Techniques de croissance sur substrat en solution par décomposition d'un précurseur .....	71
IV. Tableau Synthétique .....	73
V. Conclusion .....	76
VI. Références.....	77

## CHAPITRE 2. Croissance épitaxiale par voie chimique de nanofils de Co sur des surfaces métalliques cristallines.....83

I. Introduction.....	85
II. Croissance de nanostructures de Co sur des surfaces cristallines de symétrie 6.....	88
II.1. Croissance de NBs de Co / Pt(111) .....	88
II.2. Croissance de NFs de Co / Pt(111).....	96
II.2.a. Effet de la température de réaction.....	104
II.2.b. Effet du temps de réaction.....	107
II.3. Croissance sur d'autres surfaces cristallines de symétrie 6 .....	110
II.3.a. Croissance de NBs de Co / Co(0001) .....	110
II.3.b. Croissance de NFs de Co / Co(0001) .....	112
II.3.c. Croissance de NBs de Co/Ru(0001) .....	114
II.3.d. Croissance de NFs de Co/Ru(0001) .....	119
II.3.e. Croissance de NBs de Co/Au(111).....	120
II.3.f. Croissance de NFs de Co/Au(111).....	122
II.3.g. Croissance des NFs de Co sur du Cu(111).....	124
II.3.h. Croissance de NFs de Co sur des substrats de Cu massifs .....	126
III. Croissance de nanostructures de Co sur des surfaces cristallines de symétrie 4.....	128
III.1. Croissance de NBs de Co/Pt(001) .....	128
III.2. Croissance de NFs de Co/Pt(001).....	133
III.3. Croissance de NFs de Co/Cu(001).....	142
IV. Conclusion .....	147
V. Références.....	149

## CHAPITRE 3. Propriétés magnétiques de réseaux de NFs de Co/Pt(111)..... 151

I. Introduction.....	153
II. Propriétés magnétiques d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).....	153
II.1. Mesures magnétiques .....	153
II.2. Analyse des mesures magnétiques, anisotropie intrinsèque et interactions dipolaires.....	161
II.2.a. Détermination de la porosité du réseau des NFs.....	161
II.2.b. Analyse de la variation thermique du champ coercitif $H_c(T)$ – Anisotropie intrinsèque. ...	166
III. Propriétés magnétiques d'un réseau de NFs de Co oxydés sur Pt(111) .....	173
III.1. Etude structurale de l'oxyde de cobalt CoO .....	173
III.2. Etudes magnétiques de NFs oxydés .....	176
III.2.a. Mesures des cycles d'hystérésis en fonction du temps d'oxydation .....	176
III.2.b. Variation du champ coercitif et du couplage d'échange FM/AFM en fonction du temps d'oxydation.....	178
III.2.c. Porosité et distribution de champ de retournement en fonction du temps d'oxydation	181
III.2.d. Retournement de l'aimantation.....	184
III.2.e. Viscosité Magnétique .....	188
IV. Propriétés magnétiques de réseaux de nanofils, effets de longueur et de couche d'interface .....	192
V. Conclusion .....	199
VI. Références.....	200

## CHAPITRE 4. Croissance épitaxiale par voie chimique de films de Fer nano-structurés sur des surfaces métalliques cristallines..... 205

I. Introduction.....	207
II. Etat de l'art de la croissance de Fe sur des surfaces cristallines.....	208
II.1. Surfaces cristallines de symétrie 6.....	209
II.2. Surfaces cristallines de symétrie 4.....	210
III. Croissance de films de Fe sur des surfaces cristallines de symétrie 6 .....	210
III.1. Croissance de films de Fe sur Pt(111).....	210
III.1.a. Etude de la cinétique de la croissance de Fe/Pt(111) .....	211
III.1.b. Etudes structurales de films de Fe sur Pt(111).....	215

III.1.c. Propriétés magnétiques de films de Fe sur Pt(111) .....	220
III.2. Croissance de films de Fe sur d'autres surfaces cristallines de symétrie 6 .....	222
III.2.a. Croissance de films de Fe sur Co(0001).....	222
III.2.b. Croissance de films de Fe sur Au(111) .....	224
IV. Croissance de films de Fe sur des surfaces cristallines de symétrie 4 .....	228
IV.1. Croissance de films de Fe sur Pt(001).....	228
IV.1.a. Etude de la cinétique de croissance de Fe/Pt(001).....	228
IV.1.b. Etudes structurales de films de Fe/Pt(001).....	231
IV.1.c. Propriétés magnétiques de films de Fe/Pt(001) .....	235
IV.2. Croissance de films de Fe sur d'autres surfaces cristallines de symétrie 4.....	237
V. Conclusion .....	239
VI. Références.....	240

**Conclusion générale .....** 243

**Annexes.....** 247

## Introduction générale

Les nanostructures magnétiques constituent un centre d'intérêt important dans le cadre des nanotechnologies. Suivant leurs propriétés structurales et magnétiques, ces nano-objets sont des candidats intéressants pour diverses applications industrielles, notamment en enregistrement magnétique à haute densité [ALBRECHT2013]. De nombreuses techniques de synthèse ont été développées afin d'élaborer des nano-objets de tailles et de formes contrôlées, de cristallinité maîtrisée, présentant des propriétés magnétiques adaptées aux applications et pouvant être organisés sur de longues distances. Ces différents points sont particulièrement critiques dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Les techniques de synthèse par voie chimique, particulièrement par la voie colloïdale, permettent de synthétiser des nanocristaux magnétiques présentant des propriétés structurales et magnétiques remarquables. Toutefois, un des verrous de ces méthodes de synthèse concerne l'organisation après synthèse des nano-objets obtenus en solution. En effet, pour bons nombres d'applications, l'obtention d'un réseau 2D organisé de nano-objets est hautement souhaitée. Diverses techniques de dépôts d'objets en solution colloïdale ont vu le jour mais il est encore délicat d'obtenir des arrangements réguliers sur de longues distances. Des alternatives concernent les approches top-down par lithographie, encore coûteuses pour les dimensions visées, ou la croissance par électrodéposition de nanostructures dans des moules ou « templates », comme les membranes mesoporeuses. Les avantages des réseaux de nanofils ainsi obtenus sont entre autres la croissance perpendiculaire au substrat, la protection de la membrane, la variété des matériaux accessibles par électrodéposition, la possibilité de moduler l'empilement de matériaux dans un fil, les diamètres et les distances entre fils. Un des inconvénients concerne la structure essentiellement polycristalline des nanofils obtenus et conséquemment les anisotropies magnétiques modérées pour les fils ferromagnétiques. Il est alors difficile d'envisager des réseaux ultra-denses sans que les interactions magnétiques entre fils ne fassent basculer l'anisotropie effective dans le plan du réseau.

En effet, la problématique fondamentale des réseaux ultra-denses de nano-aimants à aimantation perpendiculaire concerne l'assemblage le plus régulier possible d'un grand nombre de nano-aimants à forte anisotropie et coercivité, et présentant de faibles distributions des propriétés structurales et magnétiques. De plus, les très hautes densités induisent des interactions dipolaires entre nano-aimants qui perturbent le comportement individuel et peuvent conduire à des renversements collectifs. La modélisation de ces interactions n'est pas encore satisfaisante pour interpréter tous les résultats expérimentaux. Une quantification précise est requise pour décorrélérer les différentes sources d'anisotropie afin de préciser l'anisotropie effective de ce type de systèmes. D'autres questions d'intérêt fondamental et applicatif telles que les mécanismes de retournement de l'aimantation, la coercitivité, les distributions de champs de retournement doivent être adressées.



Au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), l'équipe Nanostructures et Chimie Organo-métallique possède le savoir-faire de la synthèse par voie organo-métallique de différents types de nanostructures purement métalliques, notamment magnétiques. Cette synthèse consiste en la décomposition en solution d'un précurseur organo-métallique en présence d'un acide et d'une amine qui constituent les ligands organiques. Ainsi, il a été démontré la croissance en solution de nano-objets anisotropes (nano-bâtonnets, NBs) de Co monocristallins, de diamètres inférieurs à 10 nm, de longueurs variables et possédant une forte anisotropie magnétique [WETZ2007, SOULANTICA2009]. De même, la synthèse de nano-objets isotropes (nanosphères, nanocubes) de Fe monocristallins de tailles entre 1.5 nm et la centaine de nm est maîtrisée [LACROIX2009]. La particularité de ces objets réside dans leur caractère purement métallique, la monocristallinité, la maîtrise des tailles et des propriétés magnétiques en termes d'aimantation à saturation et d'anisotropie magnétique égales ou proches de celles du massif.

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans un projet de recherche mené conjointement par les équipes Nanomagnétisme et Nanostructures et Chimie Organo-métallique du LPCNO. Ce projet a pour objectif de développer la croissance auto-assemblée de nanocristaux sur des surfaces 2D. Cela consiste à adapter la synthèse chimique par décomposition organométallique de précurseurs métalliques afin d'opérer la croissance des nanostructures directement sur des surfaces cristallines. La synthèse résultante est alors une synthèse mixte physique/chimique, dite croissance hybride. La synthèse physique consiste en l'élaboration de films minces de nature et de cristallinité maîtrisées par la technologie de dépôt de couches minces sous vide. La synthèse chimique consiste en la décomposition de précurseurs organométalliques, mais ici en présence d'un substrat supportant le film mince cristallin.

Au début de ce travail de thèse, la preuve de concept avait déjà été apportée. En effet, la croissance de nano-bâtonnets de Co sur des surfaces cristallines de Pt(111) avait été démontrée et brevetée [RESPAUD2011]. En adaptant la synthèse de nano-bâtonnets en solution (sans substrats) afin d'obtenir la germination des objets sur le substrat, il est apparu qu'une croissance épitaxiale et verticale de nano-bâtonnets très similaires aux objets attendus était possible, résultant en un tapis de nano-bâtonnets sur l'ensemble de la surface métallique du substrat. Toutefois il est également apparu que la réaction de synthèse était une réaction délicate, sensible à de nombreux paramètres. Ainsi l'étude des propriétés magnétiques de ces assemblées de nano-aimants unidimensionnels n'avait pu être encore menée.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a consisté à analyser les propriétés magnétiques et structurales de ces réseaux 2D de nanofils. Cela a été effectué en collaboration étroite avec un doctorant chimiste de l'équipe Nanostructures et Chimie Organométallique, Nikolaos Liakakos, dont le travail de thèse (2009-2013) s'est focalisé sur la maîtrise de la synthèse de différents nano-objets (Co et Fe) sur différentes surfaces métalliques de différentes natures et symétries cristallines. Le travail présenté ici est donc le fruit d'un travail collectif articulé sur un fort couplage physique/chimie.

Les travaux décrits dans le cadre de cette thèse sont répartis en 4 chapitres et une annexe. Le premier chapitre constitue l'état de l'art des nanoparticules magnétiques anisotropes, en particulier organisées en réseaux, leur intérêt, leurs propriétés attendues et mesurées, les longueurs caractéristiques et l'état des modèles. Les diverses méthodes d'élaboration de nanoparticules anisotropes sont ensuite présentées et enfin une synthèse des propriétés reportées de différents réseaux de nanofils de Co est effectuée.

Le deuxième chapitre présente la croissance de réseaux de nanofils de Co effectuées par N. Liakakos sur des surfaces métalliques cristallines. On discute en premier lieu la croissance effectuée en présence de surfaces métalliques cristallines de symétrie 6, tel que Pt(111), Co(0001), Ru(0001), Au(111) et Cu(111), et l'influence de paramètres de synthèse sur la morphologie du réseau obtenu. L'analyse est ensuite étendue aux réseaux obtenus en effectuant la croissance sur des surfaces métalliques de symétrie cristalline 4, telles Pt(001) et Cu(001). Une attention particulière est portée sur l'étude structurale des objets et du réseau. Les propriétés magnétiques sont succinctement présentées en lien avec la synthèse et la structure, mais sont traitées plus en profondeur dans le chapitre suivant.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse du comportement magnétique de réseaux de nanofils de Co/Pt(111). L'étude, essentiellement menée par magnétométrie, consiste en l'analyse des cycles d'hystérésis magnétiques suivant différentes directions afin de mesurer l'anisotropie et la coercivité du système. L'analyse de ces propriétés en fonction de la température mène alors à la discussion des différentes sources d'anisotropie opérant dans ces réseaux. Le comportement des réseaux de fils de Co partiellement oxydés est également présenté, avec notamment une étude des modes de retournement de l'aimantation. D'autres systèmes sont également abordés comme des réseaux de nanofils de Co sur un film de Co.

Le chapitre 4 présente le principe de la croissance hybride appliquée à un autre type de nano-objet. On présente ici la croissance de nanostructures de Fe obtenues par la décomposition d'un précurseur organo-métallique de Fe en présence de surfaces métalliques cristallines. Comme dans le chapitre 2, ce chapitre présente une étude comparative de la croissance sur des substrats de différentes symétries cristallines. Cette étude permet alors d'envisager les perspectives de la croissance hybride appliquée à différents systèmes nano-cristaux/surfaces pour différentes applications.

[ALBRECHT2013] T. R. Albrecht et al. IEEE Trans. on Magn. 49, 773 (2013)

[LACROIX2008] L. M. Lacroix et al. J. Am. Chem. Soc. 131, 549 (2009)

[RESPAUD2011] M. Respaud et al., French Patent n°10.00405 (2011), PCT WO2011/095731

[SOULANTICA2009] K. Soulantica et al. App. Phys. Lett. 95, 152504 (2009)

[WETZ2007] F. Wetz et al. Mater. Sci. Eng. C, 27, 1162 (2007)



## **CHAPITRE 1. NANOPARTICULES MAGNETIQUES ANISOTROPES**



Ce premier chapitre introduit d'abord l'intérêt des nanoparticules magnétiques dans quelques champs d'applications, notamment celui de l'enregistrement magnétique à haute densité. Ensuite, les propriétés magnétiques des réseaux de nanoparticules magnétiques anisotropes, et plus particulièrement de nanofils, sont présentées : les grandeurs et énergies mises en jeu, la limite mono-domaine et le mode de retournement de l'aimantation. Enfin les principales méthodes d'élaboration de réseaux de nanostructures magnétiques sont présentées, ainsi qu'un tableau récapitulatif résumant l'état de l'art concernant les méthodes d'élaboration et les propriétés magnétiques de réseaux de nanofils de cobalt au cœur de ce travail.

## **I. Les nanoparticules magnétiques**

Durant les deux dernières décennies, les progrès dans les techniques d'élaboration ont permis la réalisation de nouvelles structures magnétiques artificielles structurées à l'échelle du nanomètre. Grâce au contrôle de leur géométrie et composition, ces nanostructures présentent des propriétés magnétiques (aimantation, anisotropie, champ de retournement...) optimisées afin d'aborder une question fondamentale ou de répondre à un champ d'application bien défini. Ces nanostructures comprennent soit des films minces continus et homogènes ou bien des nanoparticules de forme et taille contrôlée. L'exploitation de ces propriétés et l'intégration de ces nanostructures dans des dispositifs conduit, par exemple, à un gain régulier de la capacité de stockage des disques durs. Nous présentons dans cette partie un exemple représentatif de cette démarche d'optimisation à travers une brève description de l'évolution des techniques d'enregistrement magnétique, et l'évolution progressive dans le cahier des charges définissant le choix des nanoparticules. Une deuxième partie sera consacrée à d'autres domaines d'applications pour lesquels les nanoparticules magnétiques sont prometteuses.

### **I.1. Enregistrement magnétique**

#### **I.1.a. Enregistrement magnétique conventionnel**

Jusqu'à l'année 2005, les disques durs usuels reposaient sur l'enregistrement magnétique longitudinal. Le medium magnétique est un film mince magnétique constitué de grains magnétiques interagissant entre eux (figure I.1). Cela limite les corrélations magnétiques et permet l'écriture d'un bit d'information sur une échelle plus fine qu'il n'est possible de le faire dans un film magnétique homogène. Dans cette technologie dite longitudinale, la tête d'enregistrement induit un champ magnétique parallèlement à la direction du medium magnétique.

Dès 1997, une étude théorique de Charap *et al.* [CHARAP1997] montre à l'aide de simulations Monte Carlo que la densité maximale atteinte dans cette configuration est limitée à 36 Gigabits/in<sup>2</sup>. En effet, le gain en densité requiert la réduction du volume de la nanoparticule ce qui conduit à une réduction de l'énergie magnétique caractéristique de la particule  $K_{\text{eff}}V$ , avec  $K_{\text{eff}}$  l'anisotropie magnétique de la particule et  $V$  son volume. Quand le volume diminue, celle-ci

devient comparable à l'énergie thermique  $k_B T$  ( $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température), ce qui conduit à une relaxation du moment magnétique entre les positions d'équilibre, c'est à dire au superparamagnétisme [NEEL1951, BROWN1963], si bien que l'information stockée est perdue. Cette problématique, traitée en détail dans la partie II.3, impose  $K_{\text{eff}} V > 40 k_B T$  afin d'assurer une stabilité de l'aimantation et donc de l'information pour une durée supérieure à 10 ans (standard de l'enregistrement magnétique). Ainsi, toute diminution de volume magnétique doit être compensée par une augmentation d'anisotropie. Cependant, cette augmentation est limitée par le champ d'écriture disponible : plus l'anisotropie magnétique de la particule est grande, plus le champ de retournement de l'aimantation est grand ce qui nécessite alors des champs d'écriture élevés. Ainsi, il s'agit de parvenir à trouver un optimum pour la composition du matériau, qui doit combiner une forte aimantation (meilleur signal de lecture), une forte anisotropie (réduction de la taille de grain), et la taille des nanoparticules (pour définir la densité maximale et obtenir un champ d'écriture compatible avec les têtes d'écriture/lecture). Enfin il s'agit d'optimiser la technologie des têtes d'écriture et de lecture.

En 1975, S. Iwasaki *et al.* [IWASAKI1975] membres du Research Institute of Electrical Communication à Sendai, Japon, envisagent une nouvelle technologie d'enregistrement magnétique, l'enregistrement magnétique perpendiculaire (ou transversal). L'alliage utilisé était le CoCr à anisotropie magnétique perpendiculaire. Cet alliage fut déposé en couche mince sur une sous-couche magnétique à aimantation douce permettant la fermeture du flux magnétique généré par la tête d'écriture (figure I.2). La même équipe a démontré l'intérêt de cette nouvelle technologie dite perpendiculaire [IWASAKI1978, IWASAKI1979], qui réside dans une taille de domaine réduite, c'est à dire une densité de stockage plus grande que celle des media à enregistrement longitudinal. L'enregistrement magnétique perpendiculaire devient alors intéressant, avec de faibles tailles latérales de grains, c'est-à-dire aux très hautes densités.

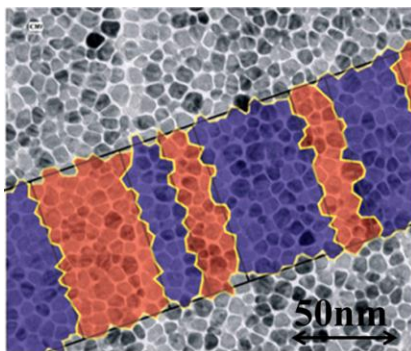


Figure I.1. Représentation schématique d'un média magnétique continu (en couleur sont représentés les bits magnétiques) [TERRIS2009].

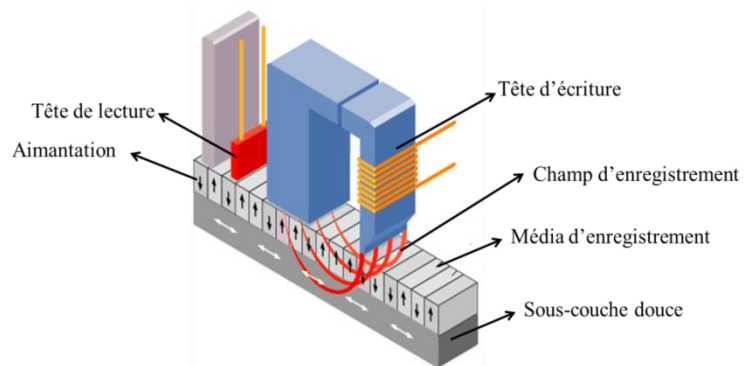


Figure I.2. Dispositif de l'enregistrement magnétique perpendiculaire.

Les disques durs à enregistrement magnétique perpendiculaire ont été commercialisés à partir de l'année 2005 sous l'appellation PMR pour « Perpendicular Magnetic Recording ».

### I.1.b. Bit Patterned Media (BPM)

Malgré le progrès assuré par la technologie PMR, les densités obtenues restent inférieures au Tbit/in<sup>2</sup> (figure I.3) [SHIROISHI2009]. Du fait de la limite superparamagnétique, augmenter la densité n'est faisable qu'en envisageant une nouvelle technologie alliant faible volume et forte anisotropie. Plus précisément, pour parvenir à des densités de l'ordre du Tbit/in<sup>2</sup>, la taille des bits magnétiques tend vers la taille des cristallites qui le composent, c'est à dire de l'ordre de 10 nm.

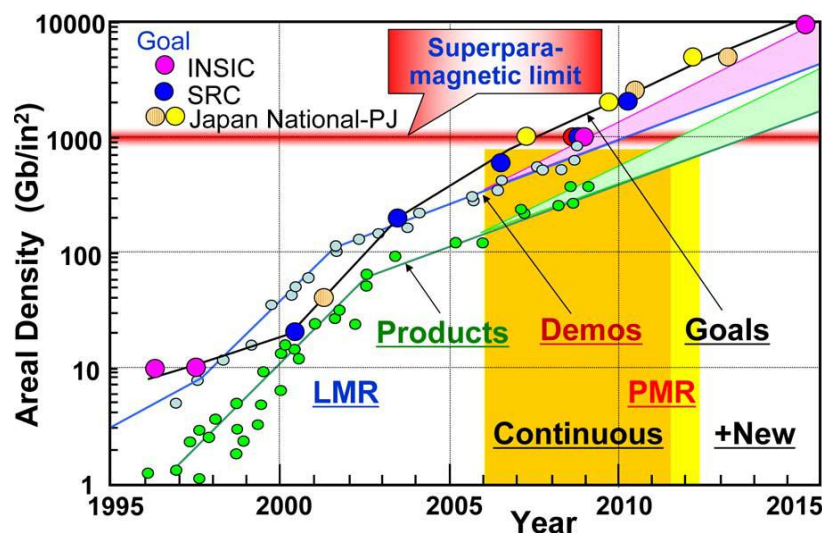


Figure I.3. Evolution de la densité de stockage dans les disques durs (issu de [SHIROISHI2009]).

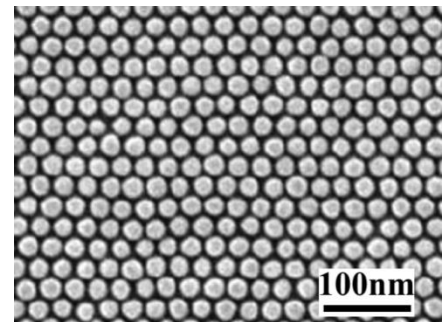


Figure I.4. Un BPM de densité supérieure à 1 Tbits/in<sup>2</sup> : plots de CoCrPt obtenu par diblocks copolymères. Hitachi, T. R. Albrecht et al. [ALBRECHT2013].

Alors que jusqu'à présent un bit magnétique est stocké sur une assemblée d'environ une dizaine de grains, la technologie BPM ambitionne idéalement de constituer un bit magnétique par une particule ferromagnétique individuelle (figure I.4). Ce bit serait défini par l'aimantation au sein de la particule, possédant deux configurations stables perpendiculaires au plan du medium (pointant vers le haut ou vers le bas) [SCHABES2008]. Le positionnement de la tête de lecture/écriture devient alors drastique puisque celui-ci doit être synchronisé avec le motif du réseau de nanostructures magnétiques constituant le medium. Par ailleurs, la problématique de stabilité temporelle de l'aimantation persiste et un compromis entre le volume de la particule et son anisotropie doit être établi pour d'une part, vaincre l'énergie thermique et garder l'aimantation stable pour une longue durée (au regard de la relaxation de Néel-Brown détaillée



dans la partie II.3), et d'autre part présenter des champs d'écriture compatibles pour les méthodes d'écriture utilisées.

Des simulations micromagnétiques par résolution de l'équation de Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) ont été réalisées pour estimer la densité maximale pouvant être atteinte par la technologie BPM [GREAVES2008]. Elles ont montré qu'une densité de 4 Tbit/in<sup>2</sup> pouvait être envisagée en combinant un dispositif de BPM avec une tête de d'écriture perfectionnée. Cela sous la condition que la dispersion du champ de retournement soit inférieure à 10% et que la dispersion de la direction des axes faciles soit inférieure à 3°. Pour des densités supérieures à 5 Tbit/in<sup>2</sup>, il faut envisager les technologies « Heat Assisted Magnetic Recording » (HAMR) (ou encore « Microwave Assisted Magnetic Recording » (MAMR)). L'idée est de réduire temporairement pendant la phase d'écriture le champ de retournement en chauffant le bit magnétique à écrire avec un faisceau laser focalisé.

Jusqu'à aujourd'hui, diverses approches ont été mises en œuvre afin d'élaborer des BPM. Une des voies les plus performantes concerne l'utilisation de blocks copolymères (présenté dans la partie III.4) [HELLWIG2010, ALBRECHT2013]. Récemment Albrecht *et al.* [ALBRECHT2013] atteignent des densités de l'ordre de 1 Tbits/in<sup>2</sup> dans un réseau triangulaire de plots de CoCrPt d'épaisseur de 6 nm et de dimension latérale ~25 nm avec une périodicité du réseau de 27 nm (figure I.4). Ce réseau a été obtenu grâce à la technologie des blocks copolymères en passant par des étapes de réplique du moule sur des substrats de Si et de quartz. La possibilité d'écriture sur de telles structures ayant un champ coercitif de 5.7 kOe a été démontrée [ALBRECHT2013]. Dans ce cas, la largeur de la distribution du champ de retournement (iSFD, intrinsic switching field distribution) est de 230 Oe, soit un rapport iSFD/H<sub>C</sub> de 4%, bien inférieur au 10% tolérable pour un démonstrateur [ALBRECHT2009]. Le champ d'anisotropie déterminé est de 14 kOe, induisant alors un  $K_{\text{eff}}V/k_B T \sim 150$ , et assurant une bonne stabilité thermique.

D'autres voies d'élaboration de réseaux denses de nano-aimants à anisotropie perpendiculaire ont été ou sont actuellement étudiées. Celles-ci sont présentées en détail dans le paragraphe III de ce chapitre. Elles concernent des méthodes de dépôt physique de films minces par des techniques de croissance colonnaire, l'utilisation de « template » ou de méthodes de nanostructuration (lithographie / gravure), des méthodes chimiques ou dérivées. Dans toutes ces méthodes, les nano-objets magnétiques, en particulier à forte anisotropie de forme, constituent un système d'intérêt notamment pour les applications en enregistrement magnétique. Parmi les différentes méthodes d'élaboration, les méthodes par voie chimique présentent les avantages de pouvoir conduire à l'auto-organisation d'un grand nombre de nanostructures, et ce avec un procédé bas coût à nombre limité d'étapes, points essentiels pour l'intégration dans des dispositifs. Une des configurations les plus intéressantes concerne l'arrangement de nanofils (NFs) perpendiculaires à un substrat. Dans une telle configuration, il est possible d'obtenir des propriétés magnétiques intéressantes notamment pour l'enregistrement magnétique BPM, avec un axe d'anisotropie parallèle à l'axe des NFs, c'est à dire perpendiculaire au substrat. Cela dépend des paramètres du

réseau (géométrie, densité), des propriétés structurales et magnétiques. Cela est discuté par la suite.

## I.2. Autres types d'applications des NPs magnétiques

Les nanoparticules magnétiques sont intéressantes pour d'autres domaines d'applications, notamment en médecine. On citera ici les applications en oncologie dans le but de détruire spécifiquement les cellules cancéreuses dans un organisme, c'est à dire la technique d'hyperthermie magnétique : après l'injection de nanoparticules magnétiques et ciblage de celles-ci sur la tumeur, l'application d'un champ magnétique haute fréquence entraîne un échauffement des nanoparticules par pertes par hystérésis et augmente ainsi l'efficacité de la chimiothérapie. La figure I.5 obtenue par E. Alphandery *et al.* [ALPHANDERY2011] illustre la variation du volume de la tumeur au sein d'une souris en fonction du temps, après ou sans traitement.

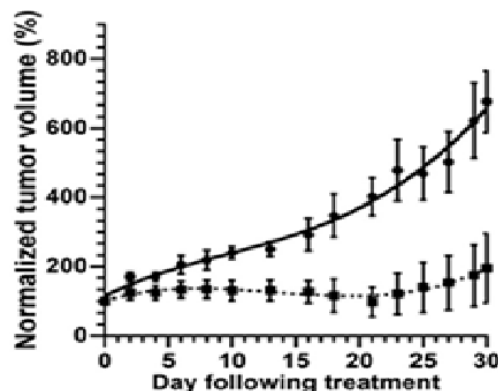


Figure I.5. Graphe représentant la variation du volume de la tumeur au sein d'une souris sans (trait plein) et avec (trait pointillé) un traitement hyperthermique [ALPHANDERY2011].

Dans le domaine de la catalyse, les nanoparticules magnétiques synthétisées récemment telles que des NPs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de Co@Pt cœur-coquille ont montré une grande réactivité en solution [SHYLES2010]. Dans ce cas précis, le grand avantage est la grande surface spécifique apportée par la faible taille de catalyseur ce qui optimise la surface de réaction entre le catalyseur et le milieu. La limitation de la dispersion dans les solides microporeux et mésoporeux pourra être résolue grâce à l'intégration des catalyseurs à base de nanoparticules magnétiques. En effet, l'intérêt d'utiliser des NPs magnétiques réside dans la possibilité, à la fin de la réaction, de récupérer ces catalyseurs par simple filtration magnétique pour ensuite être réutilisés.

Des nanoparticules de FePt et de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été incorporées dans la fabrication de nanocomposites pour la fabrication d'aimants permanents [ZENG2000(2)]. L'échelle nanométrique de ces nanoparticules auto-assemblées maximise le couplage d'échange entre les phases dures et douces

de la couche, et augmente alors le facteur de mérite BH de l'aimant obtenu. Plusieurs critères caractérisent un aimant permanent, tels que la taille, la forme, le facteur de mérite BH, la plage de température d'utilisation, la densité du flux magnétique, et d'autres. Dépendamment de ses caractéristiques, il pourra être intégré dans plusieurs types de dispositifs, notamment dans l'imagerie magnétique, la fabrication des détecteurs, moteurs, générateurs, magnétomètres, et d'autres champs d'application [COEY2002].

## **II. Propriétés magnétiques de nanoparticules et nanofils magnétiques**

Afin de mieux comprendre les propriétés spécifiques des nano-objets magnétiques, en particulier des nanofils, nous rappelons les différentes contributions à l'énergie magnétique de ces objets qui par la suite vont définir, l'anisotropie magnétique effective, la configuration et le mode de renversement du moment magnétique.

### **II.1. Energies d'un système magnétique**

Au sein d'un matériau magnétique, plusieurs contributions entrent en compétition pour la détermination de la configuration magnétique et le mode de retournement entre les diverses positions d'équilibre : l'énergie d'échange, qui tend à aligner les moments magnétiques voisins, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, imposée par la structure cristalline du matériau, et l'énergie dipolaire. Enfin, si le matériau magnétique subit un champ magnétique extérieur, l'énergie Zeeman vient s'ajouter à ces contributions.

#### **II.1.a. L'anisotropie magnétocristalline**

Dans un matériau magnétique, le couplage spin-orbite est intrinsèquement influencé par la nature des éléments chimiques et la structure cristalline du matériau. En conséquence, le cristal au travers de ses symétries impose des directions préférentielles pour l'aimantation. Des axes dits « facile » et « difficile » (respectivement où l'énergie magnétique est minimisée et maximisée) apparaissent alors dans les matériaux cristallins.

**Pour les structures cristallines hexagonales compactes** hcp, comme celle du Co, l'anisotropie magnétocristalline est exprimée en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'aimantation et l'axe c de la structure hexagonal compact (hcp).

$$E_{mc} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (\text{Equation I.1})$$

où  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes (exprimées en  $\text{erg/cm}^3$  en CGS), dont l'amplitude évolue en fonction de la température (Tableau I.1).

$K_0$  est la contribution à l'ordre zéro, et peut être négligée vu que l'on ne s'intéresse qu'au changement d'énergie lorsque l'aimantation change d'orientation. En ne considérant que le premier terme, pour une valeur positive de  $K_1$ ,  $E_{\text{mc}}$  est minimum pour  $\theta = 0$  ou  $\pi$ , si bien que dans la structure hcp l'axe facile est suivant la direction  $[0001]$  et l'axe difficile suivant les directions  $[10-10]$  et  $[01-10]$  qui définissent le plan basal de la structure hcp.

	Co - hcp
$K_1$ ( $\text{erg/cm}^3$ )	$4.5 \times 10^6$
$K_2$ ( $\text{erg/cm}^3$ )	$1.5 \times 10^6$

Tableau I.1. Valeurs des constantes d'anisotropie de la structure Co hcp à température ambiante.

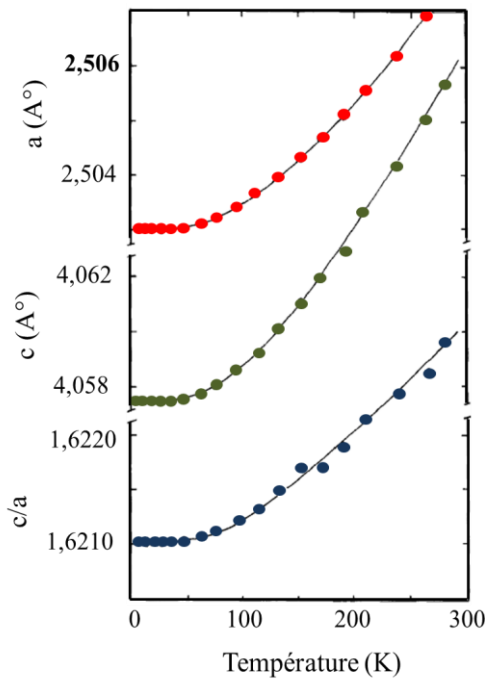


Figure I.6. Variation des paramètres de maille du réseau hcp du Co en fonction de la température [ONO1989].

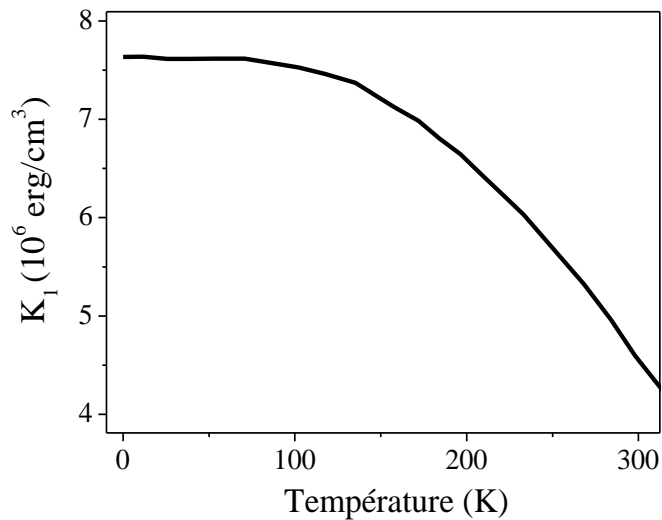


Figure I.7. Variation de la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_1$  du Co hcp en fonction de la température, d'après [ONO1989].

Les variations des paramètres cristallographiques  $a$ ,  $c$  et du rapport  $c/a$  du réseau hcp du Co en fonction de la température ont été mesurées par Ono *et al.* (Figure I.6) [ONO1989]. Jusqu'à 50 K la température n'induit presque aucun changement sur ces paramètres. A partir de 100 K le

changement du rapport  $c/a$  devient plus important et cette variation est l'un des moteurs avec la variation thermique de l'aimantation spontanée à l'origine de la diminution de la constante d'anisotropie  $K_1$  lorsque la température augmente (figure I.7).

**Pour un cristal à symétrie cubique**, l'énergie magnétocristalline devient :

$$E_{mc} = K_0 + K_1(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_3\cos^2\theta_1) + K_2\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \dots \quad (\text{Equation I.2})$$

où  $K_0, K_1$  et  $K_2$  sont des constantes ( $\text{erg/cm}^3$ ), et  $\theta_1, \theta_2$  et  $\theta_3$  sont les angles formés entre la direction de l'aimantation du système et respectivement les trois vecteurs  $a, b$  et  $c$  du réseau cubique. Dans ce cas aussi  $K_0$  est négligée tout comme  $K_2$  qui est relativement faible.

Pour des systèmes de structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) comme le Ni ou le Co cfc, l'axe de facile aimantation est suivant la direction [111] et l'axe difficile suivant la direction [100]. Pour le Fe massif de structure cristalline cubique centrée, les directions facile et difficile sont respectivement [100] et [111]. Le tableau I.2 regroupe les valeurs des constantes d'anisotropies de quelques éléments 3d cristallisant dans un réseau cubique.

	Ni - cfc	Fe - cc
$K_1$ ( $\text{erg/cm}^3$ )	$-5.5 \times 10^4$	$4.8 \times 10^5$
$K_2$ ( $\text{erg/cm}^3$ )	$-2.5 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$

Tableau I.2. Valeurs des constantes d'anisotropie à température ambiante de Ni et Fe.

### II.1.b. L'anisotropie de forme

Une autre source d'anisotropie concerne la forme de l'échantillon. Si la forme d'un matériau est sphérique, alors le système est macroscopiquement isotrope. Toute déviation à la sphéricité induira des directions préférentielles pour l'aimantation. Cette anisotropie magnétique dite de forme est due aux interactions dipolaires à longues portées. Des expressions analytiques ont été calculées pour diverses géométries. Pour les nanoparticules magnétiques, on considère un dipôle magnétique ellipsoïdal aimanté (Figure I.8). La conséquence des effets dipolaires est l'apparition d'un champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  au sein du dipôle, qui s'opposera à son aimantation, et lui est proportionnel (Figure I.9)

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M} \quad (\text{Equation I.3})$$

où  $N_d$  est le facteur démagnétisant. Ce facteur dépend de la géométrie du système.

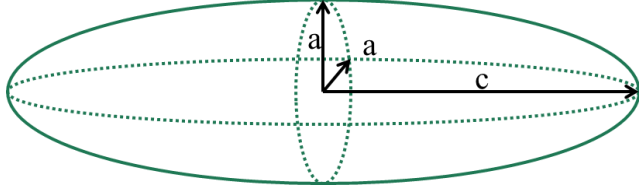


Figure I.8. Représentation schématique d'un ellipsoïde de révolution.

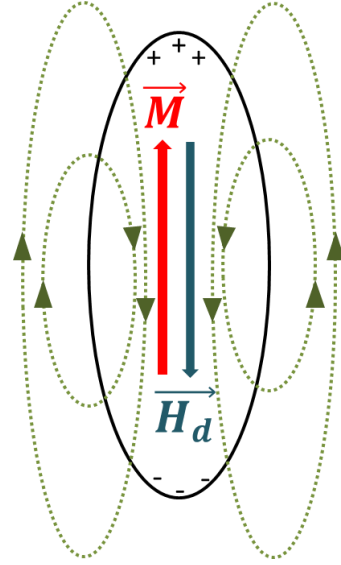


Figure I.9. Champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  au sein d'un ellipsoïde.

Des lois analytiques ont été établies pour un ellipsoïde dans lequel l'aimantation est uniforme. La densité d'énergie magnétostatique ( $\text{erg/cm}^3$ ) associée à une aimantation suivant une direction définie est :

$$E_D = \frac{1}{2} N_d \vec{M}_S^2 \quad (\text{Equation I.4})$$

où  $M_S$  est l'aimantation à saturation du système et  $N_d$  le facteur démagnétisant suivant la direction définie. Il apparaît ainsi que l'énergie sera minimisée suivant la(es) direction(s) possédant le facteur démagnétisant minimum.

Pour un ellipsoïde quelconque, ayant 3 demi-axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , où  $c \geq b \geq a$ :

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi \quad (\text{en CGS, } = 1 \text{ en SI}) \quad (\text{Equation I.5})$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution où  $c > a = b$ , et si on pose  $m=c/a$  [SUN2005]:

$$N_a = N_b = \frac{m}{2(m^2 - 1)} \times \left[ m - \frac{1}{2(m^2 - 1)^{1/2}} \times \ln \left( \frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{Equation I.6})$$

$$N_c = \frac{1}{(m^2 - 1)} \times \left[ \frac{m}{2(m^2 - 1)^{1/2}} \times \ln \left( \frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right) - 1 \right]$$

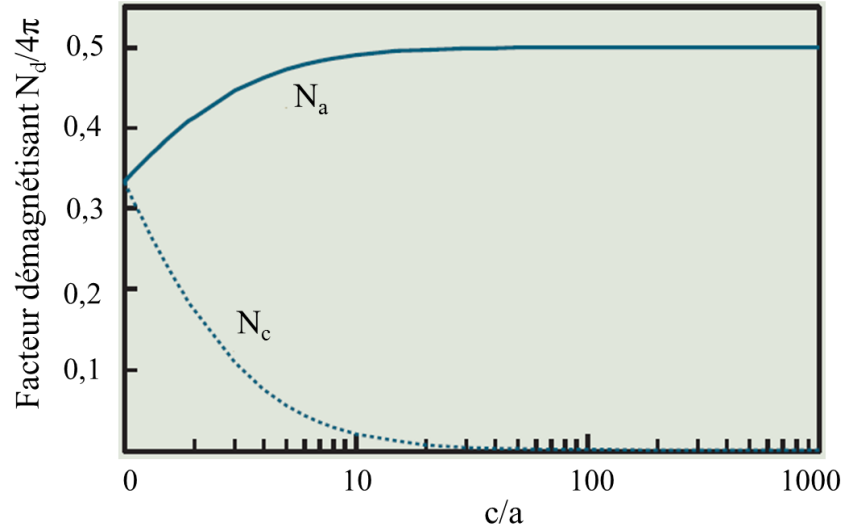


Figure I.10. Dépendance du facteur démagnétisant  $N_d$  dans le cas d'un ellipsoïde de révolution en fonction de son rapport d'aspect  $c/a$ .

La figure I.10 présente la valeur des coefficients en fonction du rapport  $c/a$ . Par extrapolation, un ellipsoïde de révolution de rapport  $c/a$  infini, assimilable à un fil infini, possède un facteur démagnétisant suivant la normale à l'axe,  $N_a = N_b = 2\pi$ , et  $N_c = 0$  suivant cet axe. Ces valeurs sont quasiment atteintes dès que le rapport  $c/a$  est supérieur à 10. Un nano-objet de rapport d'aspect (RA) supérieur à 10 est quasiment équivalent à un cylindre infini. En ne considérant que cette anisotropie de forme, l'axe de facile aimantation est alors l'axe du fil. La densité d'énergie magnétostatique pour un ellipsoïde de RA supérieur à 10 devient alors :

$$K_f = \Delta E_D = E_{Da} - E_{Dc} = \pi M_S^2 \quad (\text{en CGS, } K_f = \frac{\mu_0}{4} M_S^2 \text{ en SI}) \quad (\text{Equation I.7})$$

L'énergie de forme pour une direction de l'aimantation suivant une direction  $\theta$  par rapport au grand axe peut s'écrire,

$$E_f = K_f \sin^2(\theta) \quad (\text{Equation I.8})$$

Le champ démagnétisant associé est  $H_D = 2\pi M_S$ , (en CGS,  $\mu_0 M_S/2$  en SI) (Equation I.9).

De manière simplifiée, pour un système unidimensionnel, la forme induit donc une anisotropie de type uni-axiale d'axe facile colinéaire au grand axe de la nanoparticule.

Ainsi un nano-objet de Co de rapport d'aspect supérieur à 10 possède une anisotropie de forme de l'ordre de  $6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> et un champ démagnétisant  $H_D = 8600$  Oe. Si le rapport d'aspect est inférieur à 10,  $K_f$  et  $H_D$  dépendent du rapport d'aspect (Fig. I.10 et équations I.7 et I.9).

Quelques remarques :

1/ Il est intéressant de voir que cette contribution est du même ordre de grandeur que l'anisotropie magnétocristalline du Co de structure hcp. A titre comparatif, dans le cas du Fe d'aimantation à saturation  $M_S$  supérieure à celle de Co, la contribution due à la forme est d'un ordre de grandeur supérieur à celle du magnétocristallin.

2/ La variation thermique de l'anisotropie de forme est directement corrélée à la variation de  $M_S$ . Dans le cas du Co à forte température de Curie,  $M_S$  reste quasiment constant de basses températures (typiquement 5 K) jusqu'à température ambiante, ce qui permet de considérer une anisotropie de forme quasi constante.

Ainsi l'anisotropie de forme est une contribution particulièrement intéressante à exploiter pour obtenir de fortes anisotropies pour des applications à température ambiante.

### II.1.c. L'anisotropie de surface

Dans les systèmes de basse dimensionnalité, la rupture de symétrie cristalline liée à une surface donne lieu à une modification de l'anisotropie magnétocristalline. Cela modifie fortement le comportement de l'anisotropie totale ou effective dite  $K_{eff}$ , et une nouvelle contribution doit être considérée, l'anisotropie de surface  $K_S$ . Si on considère le cas d'un cristal cubique, sa haute symétrie interdit les termes d'anisotropies d'ordres inférieurs à 4. Par contre, dans une couche très mince (001) de ce cristal, la symétrie est brisée vu que la direction perpendiculaire à cette couche n'est plus équivalente aux deux autres axes cubiques. Cela induit une aimantation avec un axe préférentiel perpendiculaire à la surface de la couche mince magnétique. L'anisotropie effective devient alors la somme des deux contributions, la première volumique ( $K_V$  en erg/cm<sup>3</sup>) et une deuxième surfacique ( $K_S$  en erg/cm<sup>2</sup>). A partir d'un modèle phénoménologique, Néel prédit cet effet en 1954 [NEEL1954]. La symétrie induite est de type uniaxiale avec la direction facile orthogonale au plan de la surface. Localement, l'énergie d'anisotropie induite pour une direction de l'aimantation suivant une direction  $\theta$  par rapport à la normale à la surface peut s'écrire,

$$E_S = K_S \sin^2(\theta) \quad \text{(Equation I.10)}$$

La valeur de  $K_S$  est généralement estimée à partir de mesures sur des couches minces présentant des surfaces bien définies [JOHNSON1996]. Le tableau ci-après regroupe les valeurs mesurées pour des surfaces de Co. Ces 15 dernières années, à partir des travaux de P. Bruno



[BRUNO1988], des approches théoriques basées sur des calculs de structure électronique incluant les effets de couplage spin-orbite permettent d'évaluer l'anisotropie, qu'elle soit de volume ou de surface. Celle-ci est liée en première approximation à l'anisotropie de la composante orbitale du moment magnétique. Le gain en puissance et précision des codes de calculs, permet aujourd'hui de rendre compte des mesures expérimentales.

Substrat-buffer	Composition-interface	$K_S$ (erg/cm <sup>2</sup> )	Technique de dépôt
Glass/Au(111)	Co(111)/UHV	-0.28	
Glass/Au(111)	Co(0001)/UHV	-0.17	
Cu(100)	Co(100)/UHV	-1.06	MBE
W(110)/Pd	Co(0001)/UHV	-0.28	MBE
GaAs	(Co/Pt(100)) <sub>n</sub>	0.59	MBE
Glass, Quartz, Si/Pt	(Co/Pt(100)) <sub>n</sub>	0.31	E
GaAs	(Co/Pt(110)) <sub>n</sub>	0.42	MBE
Glass, Quartz, Si/Pt	(Co/Pt(110)) <sub>n</sub>	0.37	E
Glass, Quartz, Si/Pt	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.76	E
GaAs(111)	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.82	MBE
GaAs	(Co/Pt(100)) <sub>n</sub>	0.2	E
Glass, Si	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.42	E
Glass/Pt	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.5/0.58	E
Si	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.27	E
GaAs	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.97	MBE
GaAs	(Co/Pt(111)) <sub>n</sub>	0.92	S
Pt(111)	Co/Pt	1.15	MBE

Tableau I.3. Table des anisotropies d'interface de tricouches et multicouches (indiquées par l'indice  $n$ ) pour des films de Co.  $K_S$  positif favorise un axe de facile aimantation perpendiculaire au film. Les substrats, les couches tampons (buffers), ainsi que les techniques de dépôts sont indiqués (MBE : épitaxie par jets moléculaires, E : évaporation thermique, S : pulvérisation cathodique. [JOHNSON1996]).

#### II.1.d. L'anisotropie magnéto-élastique

L'énergie d'anisotropie magnéto-élastique résulte des déformations subies par le réseau cristallin du matériau sous l'effet d'une contrainte mécanique. En effet, toute modification du réseau entraîne une déformation des orbitales atomiques, et par suite du couplage spin-orbite et donc de l'anisotropie magnétocristalline. La constante de magnétostriction  $\lambda$  représente la variation relative de longueur du système entre son état désaimanté et son état aimanté à saturation. Pour un film magnétique, la densité d'énergie d'anisotropie magnéto-élastique est définie comme :

$$E_{me} = -K_{me} \cos^2 \theta \quad (\text{Equation I.11})$$

où  $\theta$  correspond à l'angle entre l'aimantation et la normale au film, et  $K_{me}$  la constante d'anisotropie magnéto-élastique, définie par :

$$K_{me} = -\frac{3}{2}\lambda Y \varepsilon \quad (\text{Equation I.12})$$

Y étant le module d'Young du matériau et  $\varepsilon$  la déformation.

Pour une particule aimantée qui subit des contraintes dans la direction de l'aimantation due à la magnétostriction, l'énergie d'anisotropie magnéto-élastique correspondante est faible, et peut s'écrire par unité de volume [DORMANN1981] :

$$K_{me} = -\frac{3}{2}\lambda \sigma \cos^2 \theta \quad (\text{Equation I.13})$$

où  $\lambda$  est la magnétostriction à saturation,  $\sigma$  la contrainte et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et l'axe du tenseur de contrainte. Le graphe de la figure I.11 représente la variation du coefficient de magnétostriction du Co hcp en fonction de la valeur du champ extérieur appliqué [CULLITY]. Cette variation est représentée pour 3 directions d'application du champ. Quand le champ est appliqué parallèlement à l'axe c de la structure hcp ( $\theta = 0^\circ$ ), le coefficient de magnétostriction reste nul.

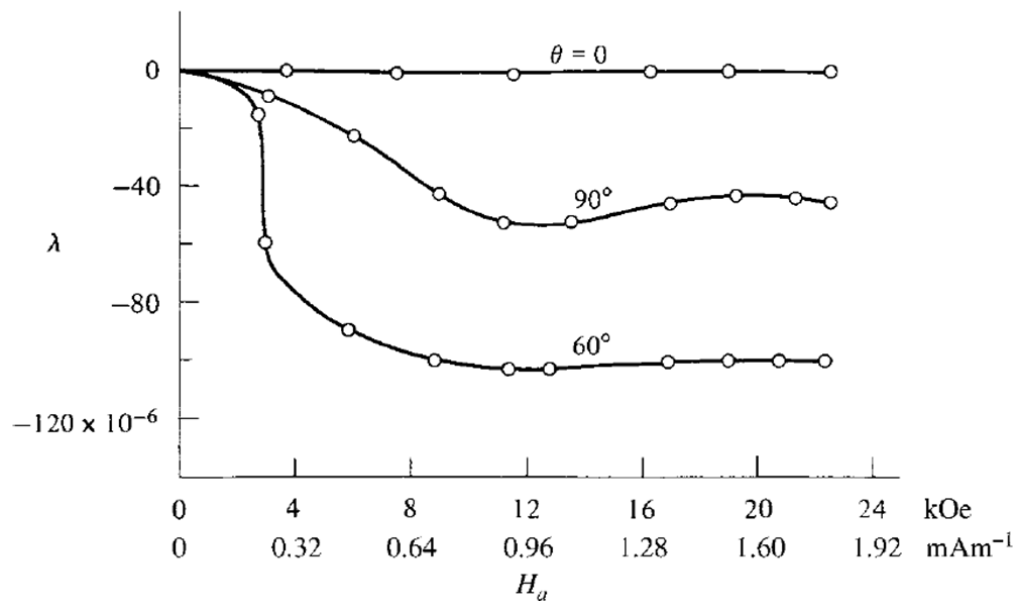


Figure I.11. Variation du coefficient de magnétostriction pour la structure hcp du Co, en fonction du champ appliqué [CULLITY].  $\theta$  représente l'angle entre l'axe c de la structure hcp et la direction d'application du champ.

### II.1.e. Anisotropie effective dans un nano-objet individuel

L'anisotropie d'un nano-objet est le résultat des différentes contributions, du cœur assimilable au matériau massif, de la forme, de la surface, et éventuellement de la déformation. En général, de part la différence des symétries locales, il est *a priori* impossible de donner une image simple permettant de rendre compte de cette complexité. De plus, c'est une grandeur difficile à mesurer. Hormis dans le cas simple de nano-objet unique où il est possible de faire des analyses précises des mécanismes d'aimantation, les études sur des assemblées de nano-objets sont toujours complexes, du fait de la polydispersité et le plus souvent des couplages dipolaires qui complexifient les cycles d'aimantation et donnent lieu à de fortes distributions des champs de retournement.

Concernant l'anisotropie, il est préférable d'introduire une constante d'anisotropie effective de symétrie simple sur l'ensemble de l'objet. Dans de nombreux cas, cette simplification permet de rendre compte des mécanismes d'aimantation.

Un premier exemple concerne les couches minces ferromagnétiques. Dans les films minces, l'anisotropie effective prend la forme :

$$K_{\text{eff}} = K_V + 2K_S/t \quad (\text{Equation I.14})$$

où  $K_V$  et  $K_S$  sont les contributions des anisotropies volumique ( $\text{erg/cm}^3$ ) et surfacique ( $\text{erg/cm}^2$ ) respectivement, et  $t$  l'épaisseur de la couche mince ferromagnétique. Le préfacteur 2 rend compte des deux interfaces de part et d'autre du film considéré (si les deux interfaces sont identiques). Ainsi, avec la diminution d'épaisseur  $t$ , l'anisotropie de volume laissera progressivement la place à l'anisotropie de surface/interface, ce qui pourra induire des effets de réorientation de la direction facile de l'aimantation.

Dans le cas de nano-objets sphériques, seule l'anisotropie de volume du cœur devrait persister. En effet le caractère isotrope de la surface ne devrait donner lieu à une contribution de surface ou de forme. Seul, l'écart à la sphéricité devrait conduire à une contribution supplémentaire, à la fois en terme de surface et de forme. Au final les deux présentent la même symétrie uniaxiale. Ces effets doivent devenir prépondérants pour les systèmes de petite taille, où la déviation à la sphère est inévitable. Sur un objet de 2 nm, le facettage ou tout plan supplémentaire conduit à un effet relativement fort. Pour des particules sphériques de diamètre  $d_S$ , l'expression de l'anisotropie devient [BODKER1994] :

$$K_{\text{eff}} = K_V + 6K_S/d_S \quad (\text{Equation I.15})$$

Sur des particules d'aspect sphérique, l'augmentation d'anisotropie effective a été observée sur des particules de Co très diluées (limites des très faibles interactions dipolaires) par M. Respaud *et al.* [RESPAUD1998] dans une matrice de polymère, et par Luis *et al.* [LUIS2002] dans une couche mince obtenue avec un dépôt séquentiel de Co et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par pulvérisation cathodique. A partir de cette expression, la valeur déduite pour les termes de volume et surface sont du bon ordre de grandeur par rapport aux mesures réalisées dans des couches minces. L'interprétation la plus probable à cette augmentation nécessite un écart à la sphéricité.

Si on considère le cas des nanofils (NFs) magnétiques cylindriques de diamètre  $d_{\text{NF}}$  et de grand rapport d'aspect, le signe de la constante d'anisotropie de surface jouera un rôle important. Si l'anisotropie de surface locale est perpendiculaire au NF, celle-ci réduira l'anisotropie effective :

$$K_{\text{eff}} = K_V + 4K_S/d_{\text{NF}} \quad (\text{Equation I.16})$$

Si le signe de l'anisotropie de surface est négatif, sa direction sera préférentiellement dans le plan de la surface. Par conséquent, l'anisotropie effective comprendra un terme supplémentaire dû à la surface. En effet, si  $E$  est l'énergie totale d'un NF,  $V$  son volume, et  $S$  sa surface latérale, le calcul donne,

$$K_{\text{eff}} = \frac{E}{V} = K_V + K_S \times \frac{S}{V} = K_V + K_S \times \frac{4}{d_{\text{NF}}} \quad (\text{Equation I.17})$$

L'évolution de ces considérations phénoménologiques est plus complexe pour les petits diamètres où les effets de facettage et autres défauts peuvent fortement influencer le comportement global.

A l'heure actuelle, les diamètres des NFs de Co relevés dans l'état de l'art sont relativement grands ( $> 10$  nm). Un bilan de leurs propriétés est présenté ultérieurement dans la partie IV, mais les valeurs de l'anisotropie sont relativement faibles par rapport aux valeurs attendues. Notons qu'à l'heure actuelle, aucune quantification du rôle de l'anisotropie de surface n'a été clairement mise en évidence dans des nanofils de Co. Seuls Schio *et al.* [SCHIO2010] l'évoquent dans l'étude des de NFs de Co polycristallins de taille inférieure à 5 nm et obtenus par PLD (Pulsed Laser Deposition). Dans ce cas, les auteurs déduisent à partir des ajustements de  $H_C(T)$  un champ coercitif à 0 K de 6300 Oe pour des NFs ayant un diamètre de 3 nm, et 2600 Oe pour des NFs de 5 nm de diamètre. Ils associent cette évolution à deux causes : la première concerne la structure cristalline des NFs et l'orientation de l'axe  $c$  des cristallites hcp au sein des NFs, et la deuxième est liée à l'anisotropie de surface. Vu que celle-ci est inversement proportionnelle au rayon, ils estiment que son effet devient plus important dans le cas des NFs de diamètre 3 nm, ce qui augmente en conséquence le champ coercitif par rapport à celui des NFs de 5 nm de diamètre.

### II.1.f. Interactions dipolaires dans les réseaux de NFs magnétiques – effets collectifs

De manière générale, du fait des méthodes de croissance utilisées, les échantillons étudiés sont des assemblées 2D ou 3D de NFs. L'effet des interactions dipolaires dans les réseaux de NFs a surtout été développé dans les systèmes de NFs électrodéposés dans des membranes poreuses. L'organisation est équivalente à un ensemble de dipôles magnétiques à anisotropie perpendiculaire. Sur un système saturé, les effets dipolaires se manifesteront par l'effet du champ démagnétisant de l'assemblée, réduisant ou annihilant l'anisotropie perpendiculaire des nanofils individuels. Plus localement, toujours dans l'état saturé perpendiculaire, le champ magnétique généré par les NFs entourant un NF du réseau est de sens opposé à son aimantation, ce qui réduit le champ appliqué nécessaire pour son retournement.

Plusieurs approches ont été utilisées afin de déterminer l'amplitude de l'énergie magnétostatique. Une de ces approches repose sur l'approximation de champ moyen, à savoir que le champ résultant de ces interactions dipolaires est identique dans toute l'assemblée est lié à la valeur moyenne de l'aimantation. On montre que sa valeur est proportionnelle à la porosité du système. La porosité  $P$  se définit comme le rapport du volume magnétique sur le volume total (soit  $P = 0$  pour un fil isolé, et  $P = 1$  pour un film continu).

Cette approche a été adaptée par Zeng *et al.* [ZENG2000(1)], Nielsch *et al.* [NIELSCH2001], Encinas *et al.* [ENCINAS2001, MARTINEZ2013], Vazquez *et al.* [VAZQUEZ2004] pour l'estimation de l'anisotropie magnétostatique induite par les interactions dipolaires. Ainsi, Encinas *et al.* introduisent un champ d'interaction dipolaire dans le champ d'anisotropie effectif pour interpréter quantitativement la dépendance en champ de la fréquence de résonance ferromagnétique de fils de Ni en interaction dipolaire dans une assemblée bidimensionnelle. La présence de ce champ dû aux interactions dipolaires aboutit à un cisaillement du cycle d'hystérésis  $M(H)$ . Les études détaillées ci-dessous montrent la possibilité de déterminer la valeur de la porosité du système à partir des cycles  $M(H)$ .

#### Effet de cisaillement du cycle d'hystérésis dû aux interactions dans les assemblées de nano-aimants à anisotropie perpendiculaire

En considérant une assemblée de nano-aimants à anisotropie perpendiculaire organisés sur une surface 2D et interagissant entre eux, le cycle d'hystérésis  $M(H)$  obtenu en appliquant le champ extérieur suivant l'axe facile des nanoparticules (perpendiculairement au substrat) est dit « cisailé » (sheared hysteresis loop) (Figure I.12) [RICHTER2007]. La pente du cycle pourra être liée à la valeur de la porosité du système, et ainsi à l'amplitude des interactions dipolaires entre nanoparticules.

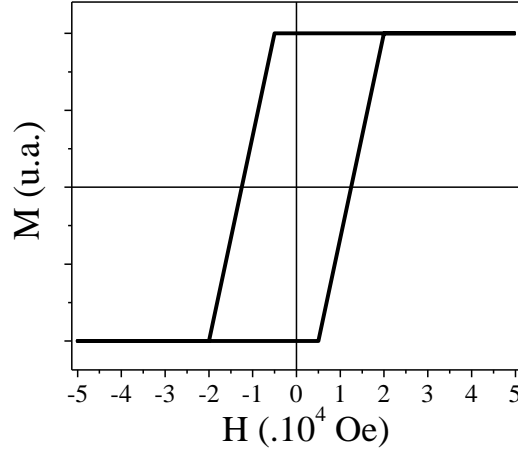


Figure I.12. Représentation schématique d'un cycle d'hystérésis  $M(H)$  « cisaillé » d'une assemblée de nanoparticules à anisotropie perpendiculaire interagissant entre elles, en appliquant le champ suivant leur axe facile.

Pour un champ magnétique extérieur appliqué perpendiculairement au substrat (suivant l'axe [Oz]), le réseau de NFs assimilable à un pseudo film magnétique possède les facteurs démagnétisant (CGS) :  $N_x^{film} = N_y^{film} = 0$  (dans les directions planaires) et  $N_z^{film} = 4\pi$  (dans la direction perpendiculaire). Chaque NF de rapport d'aspect supérieur à 10, aura  $N_x^{NF} = N_y^{NF} = 2\pi$ , et  $N_z^{NF} = 0$  (z étant l'axe des NFs).

Le champ démagnétisant total de l'assemblée 2D de NFs,  $\vec{H}_D^T$ , peut s'écrire comme la somme du champ démagnétisant d'un NF  $\vec{H}_D^{int}$ , et du champ démagnétisant généré par tous les autres NFs dans l'assemblée  $\vec{H}_D^{ext}$  [RICHTER2007]:

$$\vec{H}_D^T = \vec{H}_D^{int} + \vec{H}_D^{ext} = -N^{NF} \vec{M}_S^{NF} + \vec{H}_D^{ext} = -N^{film} \vec{M}_S^{film} \quad (\text{Equation I.18})$$

où  $\vec{M}_S^{NF}$  est l'aimantation à saturation du NF,  $N^{film}$  et  $\vec{M}_S^{film}$  respectivement le facteur démagnétisant et l'aimantation à saturation du film constitué par l'assemblée de NFs.

On pourra alors écrire:

$$\vec{H}_D^{ext} = -N^{film} \vec{M}_S^{film} + N^{NF} \vec{M}_S^{NF}$$

Or  $\vec{M}_S^{film} = P \vec{M}_S^{NF}$ , avec P la porosité de l'assemblée 2D de NFs constituant le film. Soit :

$$\vec{H}_D^{ext} = -N^{film} P \vec{M}_S^{NF} + N^{NF} \vec{M}_S^{NF} = \vec{M}_S^{NF} [N^{NF} - N^{film} P]$$

Avec  $N^{film} = N_z^{film} = 4\pi$  et  $N^{NF} = N_z^{NF} = 0$ , on obtient  $\vec{H}_D^{ext} = -4\pi P \vec{M}_S^{NF}$ .

Ainsi le champ d'interaction dipolaire de l'assemblée dans le cas où l'aimantation des fils est saturée suivant leur axe facile est  $-4\pi P \vec{M}_S^{NF}$ . Le champ total H ressenti par un NF étant la somme du champ appliqué  $\vec{H}_a$  et du champ d'interaction dipolaire  $\vec{H}_D^{ext}$  :

$$\vec{H} = \vec{H}_a + \vec{H}_D^{ext} = \vec{H}_a - 4\pi P \vec{M}_S^{NF} \quad (\text{Equation I.19})$$

On montre ainsi que la pente du cycle dM/dH est donnée par :

$$\frac{dH}{dM} = 4\pi P \quad \text{soit} \quad \frac{dM}{d(H)} \frac{1}{4\pi} = \frac{1}{P} \quad (\text{Equation I.20})$$

Ainsi, à partir de la mesure de la pente dM/dH du cycle, on pourra alors déterminer la valeur de la porosité P du système.

### Champ effectif en présence d'anisotropies magnétocristalline, de forme, et d'interactions dipolaires

Dans un état saturé, on montre que lorsque le champ est appliqué parallèlement au film 2D de l'assemblée, les charges présentes sur les surfaces latérales du NF vont générer un champ dipolaire  $H_{dip}^{para} = 2\pi M_S P$  dans le plan de la couche. Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement au film 2D de l'assemblée, les charges présentes aux deux extrémités du NF génèrent un champ d'interaction  $H_{dip}^{perp} = -4\pi M_S P$  [ENCINAS2001]. Il résulte ainsi un champ d'interaction dipolaire effectif. Celui-ci est « équivalent » à la hauteur de barrière à franchir pour passer d'une configuration facile à l'autre (parallèle à l'axe des fils)  $H_{dip} = H_{dip}^{perp} - H_{dip}^{para} = -4\pi M_S P - 2\pi M_S P = -6\pi M_S P$ , avec P la porosité. Ainsi en considérant désormais les anisotropies magnétocristalline et de forme, le champ d'anisotropie s'écrit :  $H_K = \frac{2K_{mc}}{M_S} + 2\pi M_S (1 - 3P)$ .

### Une autre approche pour le calcul de l'anisotropie effective en présence des interactions dipolaires

Pour une meilleure compréhension des interactions dipolaires dans un réseau de particules de fer, Grimsditch *et al.* [GRIMSDITCH1998] ont développé un modèle en assimilant chaque particule à un dipôle magnétique de moment  $p = M_S V$ , où  $M_S$  représente son aimantation à saturation et  $V$  son volume. Dans ce cas, tous les moments magnétiques sont parallèles entre eux et dans le plan du réseau. Ils calculent alors le champ généré sur un dipôle par tous les autres dipôles. Ce modèle est ensuite repris par Strijkers *et al.* [STRIJKERS1999] pour analyser des réseaux de NFs de Co.

Dans le cas où l'aimantation est parallèle à l'axe [Oz] du fil, le champ ressenti par un fil central est alors  $H_z = 4.2M_S V/D^3$  avec  $D$  la distance entre deux fils. Dans le cas où l'aimantation est perpendiculaire à l'axe du fil, le champ dipolaire devient  $-2.1 M_S V/D^3$ , si bien qu'en l'absence de champ appliqué, le champ total agissant sur le fil est la somme du champ dipolaire et du champ démagnétisant qui sont opposés:  $H_x = -2.1 M_S V/D^3 + 2\pi M_S$ .

On peut alors calculer l'anisotropie effective comme :

$$K_{\text{eff}} = \pi M_S^2 \left( 1 - 3.15 \frac{r^2 L}{D^3} \right) \quad (\text{Equation I.21})$$

(avec  $D$  la distance inter-fil centre à centre et  $V = \pi r^2 L$ , où  $L$  est la longueur du fil,  $r$  le rayon). Strijkers et al. montrent alors, en accord avec ce modèle, que l'axe de facile aimantation peut basculer de perpendiculaire aux fils ( $K_{\text{eff}} < 0$ ) pour de faibles longueurs, à parallèle ( $K_{\text{eff}} > 0$ ) pour des fils longs.

Si on considère le cas d'une anisotropie magnétocristalline uni-axiale  $K_{\text{mc}}$  le long du fil de champ d'anisotropie  $H_K = \frac{2K_{\text{mc}}}{M_S}$  (structure Co hcp avec l'axe c parallèle au fil) :

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{mc}} + \pi M_S^2 \left( 1 - 3.15 \frac{r^2 L}{D^3} \right) \quad (\text{Equation I.22})$$

Ce modèle a été utilisé pour justifier qualitativement l'effet des interactions dipolaires dans plusieurs études de réseaux de NFs magnétiques. On citera : Bantu *et al.* [BANTU2001], Srivastava *et al.* [SRIVASTAVA2007], Han *et al.* [HAN2003], Schio *et al.* [SCHIO2010], Ghaddar *et al.* [GHADDAR2011].

A noter pour que les deux modèles présentés ci-dessus (Encinas et Grimsditch/Strijkers), la valeur du champ d'interaction dipolaire dans la direction perpendiculaire aux fils est égale à la moitié de celle dans la direction parallèle aux fils. En plus, ces deux modèles sont basés sur une aimantation uniforme dans le fil, ce qui sera d'autant plus vrai que le diamètre sera faible, comme nous allons le voir par la suite.

## II.2. Limite mono-domaine des NFs

Dans un matériau magnétique, la structure interne de l'aimantation est déterminée par un compromis entre les énergies d'échange, magnétocristalline et dipolaire. Une longueur caractéristique, dite longueur d'échange  $l_{\text{éch}}$ , peut être définie pour délimiter les zones d'influence des énergies d'échange à courte distance et celle du couplage dipolaire à longue



distance. Cette longueur d'échange est exprimée en fonction de la constante d'échange  $A$  du matériau et de son aimantation à saturation  $M_S$  [ABO2013]:

$$l_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2}} \quad (\text{Equation I.23})$$

Ainsi, pour un système magnétique de dimension  $l$ , lorsque  $l < l_{\text{éch}}$  l'échange prédomine et les moments magnétiques sont colinéaires. Pour des dimensions  $l > l_{\text{éch}}$ , les interactions dipolaires peuvent l'emporter. Une fois couplé à l'énergie magnétocristalline qui a tendance à aligner les moments magnétiques suivant les axes faciles de la structure cristalline, le matériau sera structuré en domaines magnétiques au sein desquels les moments sont parallèles aux axes de facile aimantation. D'où l'apparition de parois magnétiques, assurant la transition d'un domaine à l'autre, et caractérisées par une largeur de parois :

$$\gamma = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (\text{Equation I.24})$$

où  $A$  est la constante d'échange et  $K$  est l'anisotropie magnétocristalline.

La transition entre ces deux configurations mono-domaine – multi-domaines a été étudiée [FREI1957, SUN2005, VAZQUEZ2011]. Ces travaux montrent que dans le cas d'une ellipse allongée (Figure I.8), la configuration magnétique est monodomaine si le rayon (équivalent à «  $a$  » dans l'ellipse) est inférieur à un rayon critique de transition :

$$R_{\text{SD}} = \sqrt{\frac{6A}{N_C M_S^2} \left[ \ln \left( \frac{2R_{\text{SD}}}{a_1} - 1 \right) \right]} \quad (\text{Equation I.25})$$

avec  $A$  la constante d'échange,  $N_C$  le facteur démagnétisant selon l'axe de l'ellipse,  $M_S$  l'aimantation à saturation, et  $a_1$  la distance entre premiers voisins.

Ce modèle peut être appliqué à des NFs, assimilés à des ellipses de rapports d'aspects élevés. Pour un fil de Co de structure hcp et de rapport d'aspect 10, Sun *et al.* [SUN2005] calculent avec l'équation I.25  $R_{\text{SD}} = 70$  nm.

## II.3. Retournement délocalisé de l'aimantation et relaxation magnétique

Lorsque le rayon des NFs magnétiques est inférieur à  $R_{SD}$ , on distingue deux modes de retournement délocalisés : le retournement cohérent et des modèles de retournements non cohérents, on citera ici le retournement du type curling. D'autres modèles, comme les retournements buckling et transverse, ont également été élaborés pour décrire le retournement de l'aimantation dans des NFs magnétiques, comme discuté dans la partie II.3.c.

### II.3.a. Retournement délocalisé : cas du retournement cohérent

Supposons un sphéroïde allongé. En l'absence de champ magnétique extérieur, les moments magnétiques s'alignent suivant l'axe de facile aimantation, c'est à dire suivant son axe  $c$  (figure I.8). Dans le modèle du retournement cohérent, tous les moments magnétiques restent parallèles les uns aux autres lors du retournement de l'aimantation, et ce de manière à minimiser l'énergie d'échange dans le système. On peut alors parler de macrospin pour décrire l'aimantation. Ce modèle de retournement est décrit par le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW) [STONER1948].

#### Le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW)

Le modèle de SW est le modèle le plus simple pour la description du retournement magnétique au sein d'une particule uniaxiale mono-domaine, à 0 K. Ce modèle se base sur l'hypothèse que l'aimantation est uniforme dans la particule et qu'il n'existe aucune interaction avec d'autres particules. L'anisotropie  $K_{\text{eff}}$  est uni-axiale suivant l'axe  $c$  du sphéroïde qui représente la particule et cette anisotropie peut être de différentes origines (anisotropie de forme avec ou sans anisotropie magnétocristalline, magnéto-élastique, de surface, etc).

Dans ce modèle, l'aimantation fait un angle  $\theta$  avec l'axe d'anisotropie  $c$  et le champ  $H$  est appliqué suivant un angle  $\alpha$  par rapport à cet axe (Figure I.13).

L'énergie d'anisotropie est donnée par  $E_A = K_{\text{eff}} \sin^2 \theta$ . L'énergie due à l'application du champ (ou l'énergie Zeeman) :  $E_{ZZ} = -\vec{H} \vec{M}_S = -HM_S \cos(\alpha - \theta)$

L'énergie totale du système devient :  $E = E_A + E_{ZZ} = K_{\text{eff}} \sin^2 \theta - HM_S \cos(\alpha - \theta)$ .

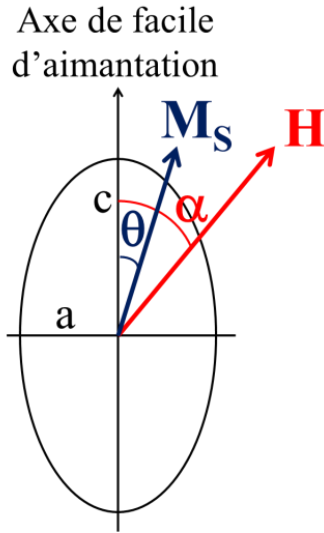


Figure I.13. Modèle de SW.

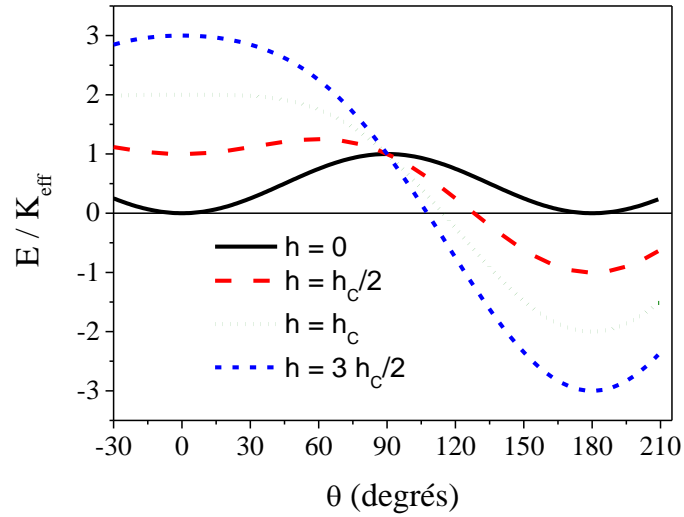


Figure I.14. Variation de la barrière d'énergie pour  $\alpha=180^\circ$ .

Une représentation de la barrière d'énergie lorsque  $\alpha=180^\circ$  est donnée sur la figure I.14, pour différentes valeurs de champ appliqué, où  $h_c$  représente le champ coercitif réduit ( $h_c = \frac{H_c}{H_K} = \frac{H_c M_S}{2K_{eff}}$ ),  $H_K$  étant le champ d'anisotropie du système.

Supposons que l'aimantation à l'état initial pointe suivant l'axe c positif, et que le champ magnétique extérieur est appliqué suivant l'axe c négatif ( $\alpha = 180^\circ$ ). En minimisant l'énergie totale du système, on déduit la différence d'énergie entre les extremums les plus proches, soit la barrière d'énergie. Cela nous permet de déterminer la variation de cette barrière d'énergie en fonction du champ appliqué :

$$\Delta E = K_{eff} V \left[ 1 - \frac{H M_S}{2 K_{eff}} \right]^2 \quad (\text{Equation I.26})$$

Les cycles d'hystérésis en fonction de l'angle d'application du champ par rapport à l'axe de l'ellipsoïde peuvent être calculés et sont présentés sur la figure I.15. Dans cette représentation,  $m$  et  $h$  représentent l'aimantation et le champ normalisés ( $m = M/M_S$  et  $h = H/H_K$ ).

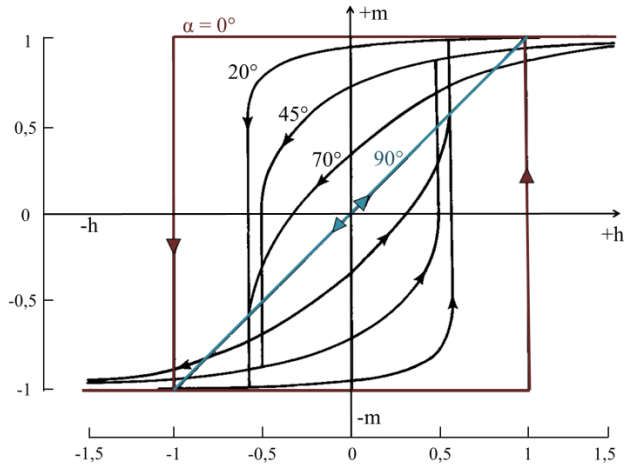


Figure I.15. Cycles d'hystérésis calculés dans le modèle de SW pour différentes valeurs de  $\alpha$ .

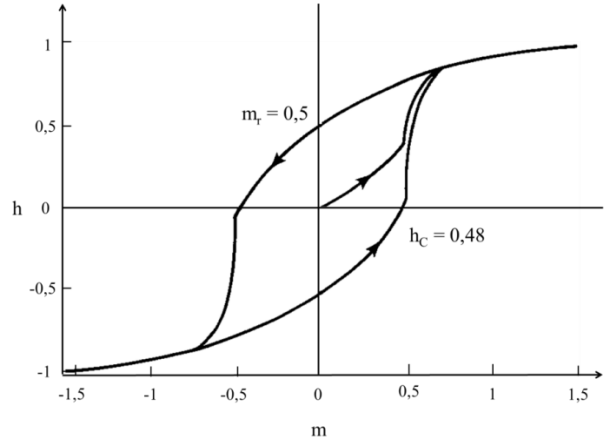


Figure I.16. Cycle d'hystérésis d'une assemblée de particules mono-domaines d'anisotropies uni-axiales aléatoirement orientées, sans interaction.

Supposons maintenant que le système étudié soit composé de particules uni-axiales sans interactions, avec des axes d'anisotropies respectifs orientés aléatoirement dans l'espace. Nous passons alors à un système isotrope et le cycle  $m(h)$  obtenu est la moyenne des cycles calculés dans le modèle où les aimantations des particules sont colinéaires. La rémanence devient  $m_r = 0,5$ , et une coercivité  $h_c = 0,48$  est obtenue (Figure I.16).

Pour les réseaux de NFs de Co organisés sur substrat, dans la majorité des cas obtenus par électrodéposition dans des membranes poreuses d'alumine ou de polycarbonate, la dépendance du champ coercitif en fonction de l'angle  $\alpha$  d'application du champ est étudiée pour déterminer le mode de retournement au sein des NFs [VAZQUEZ2011, VIVAS2012, SUN2005, LAVIN2012, HAN2003].

La dépendance du champ coercitif en fonction de l'angle  $\alpha$  d'application du champ extérieur par rapport à l'axe du fil est donnée dans le cas du retournement cohérent par le modèle de SW (Vazquez *et al.* [VAZQUEZ2011], Vivas *et al.* [VIVAS2012] et Sun *et al.* [SUN2005]) :

$$H_C = \left( \frac{2K_{mc}}{M_S} + 2\pi M_S \right) \left( \cos^{2/3} \alpha + \sin^{2/3} \alpha \right)^{-3/2} \quad \text{si } 0 \leq \alpha \leq 45^\circ \quad (\text{Equation I.27})$$

$$H_C = \left( \frac{2K_{mc}}{M_S} + 2\pi M_S \right) \sin \alpha \cos \alpha \quad \text{si } 45^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ \quad (\text{Equation I.28})$$

L'allure de  $h_C(\alpha)$ , normalisée, dans ce cas indépendant de la taille de la particule, est représentée sur la Figure I.17.

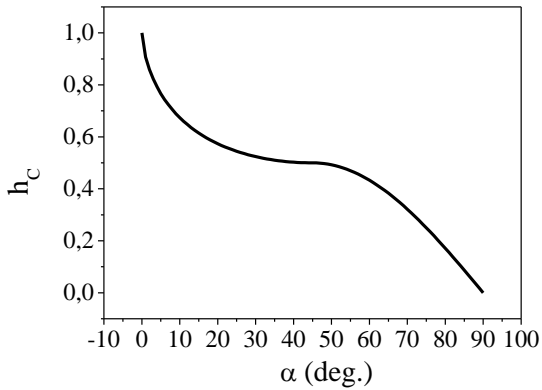


Figure I.17.  $h_C(\alpha)$  d'un retournement cohérent de l'aimantation avec  $h_C = H_C/H_K$ .

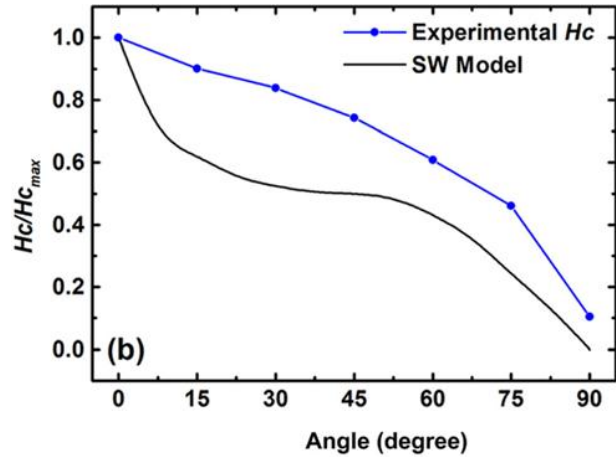


Figure I.18. Variation du champ coercitif normalisée en fonction de l'angle d'application du champ par rapport à l'axe de croissance des NFs de Co obtenus par Ramazani et al. [RAMAZANI2014].

Expérimentalement, à notre connaissance, un retournement cohérent de l'aimantation de NFs magnétiques de Co en réseau 2D n'a été observé que par Ramazani et al. [RAMAZANI2014]. Dans leur cas, les NFs de Co de diamètre 25 nm obtenu par électrodéposition adoptent une structure polycristalline au début de la croissance (partie inférieure du réseau), et au fur et à mesure, les NFs deviennent monocristallins hcp, avec un axe de croissance [0002]. La distance moyenne entre les nanofils est de 65 nm, si bien que les interactions dipolaires sont relativement faibles. Dans le but d'obtenir un réseau de NFs monocristallins, les auteurs trempent la partie inférieure du réseau dans de l'acide phosphorique, ce qui aboutit leur corrosion. Ne reste ainsi que la partie des NFs de structure monocristalline. L'étude de la variation du champ coercitif en fonction de l'angle de l'application du champ par rapport à l'axe des NFs (Equations I.27 et 28 et figure I.18) indique un retournement cohérent. A signaler que dans leur étude, les auteurs mentionnent qu'ils obtiennent un champ coercitif maximal à température ambiante de 4800 Oe, bien inférieur au champ d'anisotropie attendu pour ces NFs.

### II.3.b. Retournement délocalisé : cas du modèle de curling

Dans une particule mono-domaine, le retournement de l'aimantation ne s'effectue pas nécessairement de manière cohérente, c'est à dire que l'aimantation peut adopter des

configurations non-colinéaires. C'est le cas par exemple du « curling » qui aboutit à des valeurs de champ coercitif inférieures à celles obtenues par le modèle de SW.

Ainsi, considérons un système magnétique cylindrique avec une aimantation suivant  $+z$  (l'axe du cylindre) et un champ magnétique appliqué suivant  $-z$ . Lorsque l'aimantation devient nulle, les moments sont contenus dans le plan transverse du cylindre, en formant des cercles autour de l'axe du cylindre afin d'assurer la fermeture du flux magnétique et ainsi minimiser l'énergie dipolaire. Ce mode de retournement s'observe pour des rayons plus importants que dans le cas cohérent car la rotation des spins dans le plan transverse au fil nécessite un désalignement des spins qui sera d'autant plus faible et donc moins coûteux en échange que le rayon est grand.

Durant un retournement cohérent de l'aimantation, on s'attend à un champ coercitif donné par le modèle de SW, indépendant de la taille du système (Equations I.27 et 28). Comparativement, dans un retournement du type curling, l'énergie d'échange augmente tandis que l'énergie magnétostatique diminue. Pour un NF, le champ coercitif devient (en CGS) [SKOMSKI2003] :

$$H_C = \frac{2K_{mc}}{M_S} + \frac{cA}{M_S R^2} \quad (\text{Equation I.29})$$

où  $c$  un paramètre dépendant de la géométrie du système ( $c = 8.666$  pour les sphères et  $c = 6.678$  pour les NFs),  $A$  la constante d'échange et  $R$  le rayon du cylindre.

Les dépendances du champ coercitif en fonction du rayon du cylindre pour les deux modes de retournement sont illustrées sur la figure I.19 [CULLITY].

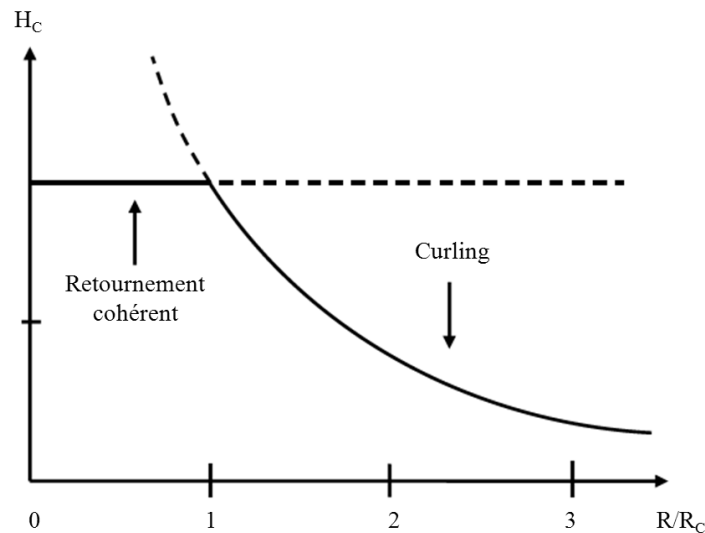


Figure I.19. Variation du champ coercitif en fonction du rayon normalisé d'un NF pour les modes cohérent et curling de retournement de l'aimantation ( $R_c$ , le rayon critique de transition entre les modes de retournements cohérent et curling, équation I.30).

Lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe de facile aimantation de l'ellipsoïde, le rayon critique de transition entre les modes de retournement cohérent et curling est donné par [SUN2005] :

$$R_C = q \left( \frac{2}{N_a} \right)^{1/2} \frac{A^{1/2}}{M_S} \quad (\text{Equation I.30})$$

où  $q$  est relié au rapport d'aspect de l'ellipsoïde, et  $N_a$  le facteur démagnétisant suivant l'axe mineur. Pour un cylindre infini,  $q = 1.8412$  et  $N_a = 2\pi$ .

Pour un cylindre de Co hcp ayant un rapport d'aspect supérieur à 10, avec  $M_S = 1370 \text{ emu/cm}^3$  et  $A = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}$ , on obtient un rayon critique de transition  $R_C = 7.5 \text{ nm}$ .

La dépendance du champ coercitif de réseaux 2D de NFs magnétiques en fonction de l'angle d'application du champ extérieur par rapport à l'axe des fils a également été étudié en prenant en compte un retournement de type curling.

Ce modèle a été développé par Aharoni [AHARONI1997] et utilisé pour l'interprétation de plusieurs études expérimentales [SUN2005, VAZQUEZ2011, OBARR1997, LEDERMAN1995, VIVAS2012]. En CGS la dépendance du champ coercitif en fonction de l'angle d'application du champ extérieur par rapport à l'axe du NF est donnée par l'expression :

$$H_C(\alpha) = 2\pi M_S \frac{\left(2N_c - \frac{k}{S^2}\right) \left(2N_a - \frac{k}{S^2}\right)}{\sqrt{\left(2N_c - \frac{k}{S^2}\right)^2 \sin^2 \alpha + \left(2N_a - \frac{k}{S^2}\right)^2 \cos^2 \alpha}} \quad (\text{Equation I.31})$$

où  $k = q^2/\pi$  et  $S = R/(A^{1/2}/M_S)$ .

En faisant varier l'angle  $\alpha$  entre le champ magnétique et l'axe du fil de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ , le champ coercitif augmente si bien que le retournement de l'aimantation devient plus coûteux en énergie. Pour un NF de Co hcp ayant un rayon de 5 nm et un rapport d'aspect supérieur à 10, l'allure de la variation du champ coercitif réduit en fonction de l'angle d'application du champ par rapport à l'axe des NFs est représentée sur la figure I.20.

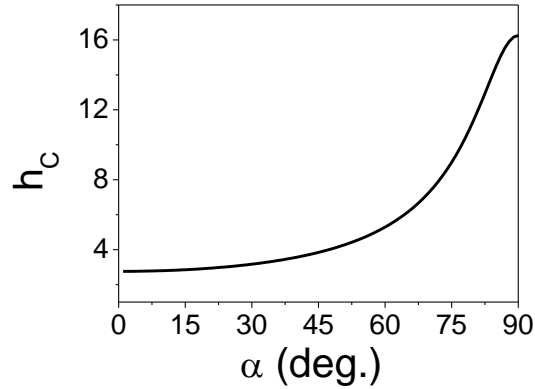


Figure I.20.  $h_C(\alpha)$  de le cas d'un retournement de l'aimantation de type curling.

Des mesures faites sur des NFs de Ni électrodéposés dans une membrane d'alumine (diamètre 300 nm) [LEDERMAN1995] ou sur des NFs de Ni individuels, de diamètre entre 40 nm et 1  $\mu\text{m}$  par O'Barr *et al.* [O'BARR1997], ou 40–100 nm par Wernsdorfer *et al.* [WERNSDORFER1996], montrent un accord qualitatif et quantitatif entre les valeurs expérimentales et les simulations se basant sur ce modèle. La figure I.21 résume les différents modes de retournements de l'aimantation suivant la taille de la structure magnétique.

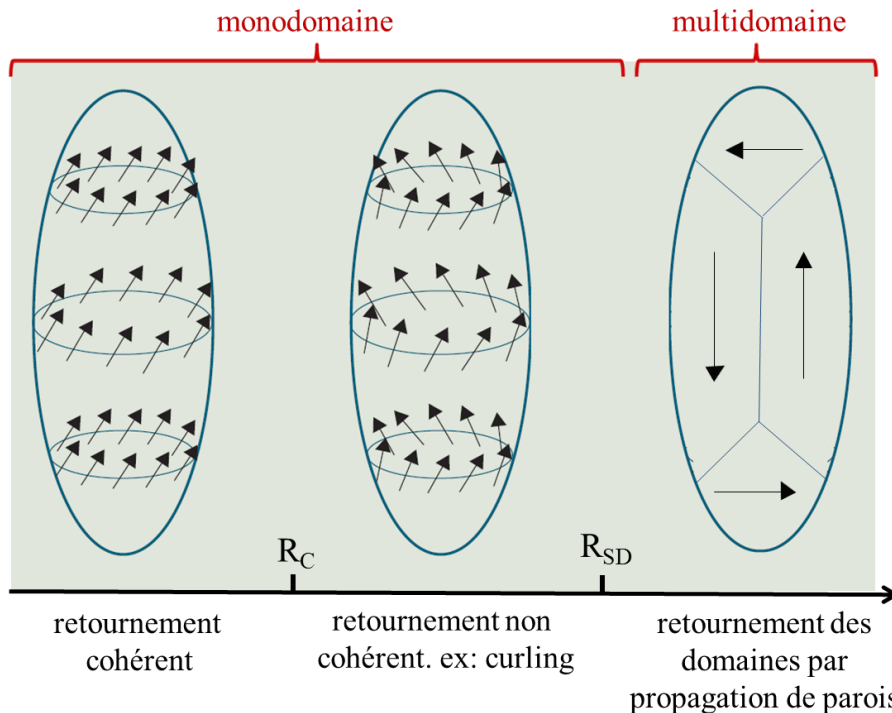


Figure I. 21. Modes de retournement de l'aimantation dans les NFs.  $R_{SD}$  représente la limite mono-domaine du NF et le rayon critique  $R_C$  représente le rayon en-dessous duquel le retournement devient cohérent. Pour un fil de Co  $R_C=7.5$  nm et  $R_{SD}=70$  nm.



### II.3.c. Autres modèles de retournement de l'aimantation

D'autres modèles ont été utilisés pour la description du retournement de l'aimantation dans les NFs, tel que le « buckling » ou flambage. Ce modèle détaillé par Frei *et al.* [FREI1957] est caractérisé par une modulation sinusoïdale de l'orientation de l'aimantation suivant l'axe du NF (Figure I.22). Pour les NFs ayant des rayons proches du rayon critique  $R_C$ , il a été trouvé qu'avec ce modèle, les champs coercitifs obtenus sont inférieurs à ceux obtenus par les modèles du retournement cohérent et curling [CULLITY]. Le comportement du champ coercitif en fonction de l'angle d'application du champ adopte la même allure que celle du retournement curling [OLIVEIRA2008, OLIVEIRA2010], si ce n'est que les valeurs obtenues sont plus faibles.

Vivas *et al.* [VIVAS2012APL, VIVAS2012PRB, VAZQUEZ2011] traitent un système de NFs de Co (ou de CoNi) élaborés par électrodéposition dans des membranes d'alumine. Le diamètre est compris entre 35 et 50 nm, et les longueurs entre 2.5 et 3  $\mu\text{m}$ . Les mesures  $H_C(\alpha)$  ne correspondent ni au comportement cohérent ni à celui associé au curling. Ils suggèrent alors que l'aimantation dans leurs structures se retourne suivant un modèle dit « transverse ». Dans ce modèle, les auteurs supposent que le retournement de l'aimantation se fait par propagation d'une paroi transversale de largeur  $w_T$  le long du NF. C'est un modèle adapté de SW où le retournement de l'aimantation est cohérent mais localisé. Ainsi la variation du champ coercitif en fonction de l'angle d'application du champ est donnée par la même expression que celle du retournement cohérent (Equations I.27 et I.28), mais en remplaçant la valeur de l'anisotropie effective totale du NF par l'anisotropie du domaine de volume  $\pi R^2 w_T$ .

$$H_C = \left( \frac{2K_{mc}}{M_S} + \frac{2K_f(w_T)}{M_S} \right) (\cos^{2/3}\alpha + \sin^{2/3}\alpha)^{-3/2} \quad \text{si } 0 \leq \alpha \leq 45^\circ \quad (\text{Equation I.32})$$

$$H_C = \left( \frac{2K_{mc}}{M_S} + \frac{2K_f(w_T)}{M_S} \right) \sin\alpha \cos\alpha \quad \text{si } 45^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ \quad (\text{Equation I.33})$$

Ce changement n'intervient que dans l'expression de l'anisotropie de forme dans celle de  $H_C(\alpha)$ . La courbe de variation  $H_C(\alpha)$  obtenue est finalement identique à celle du retournement cohérent, mais translatée vers des valeurs de champs coercitifs inférieurs.

Pour résumer, les différents types de retournements sont schématisés ci-dessous (Figure I.22).

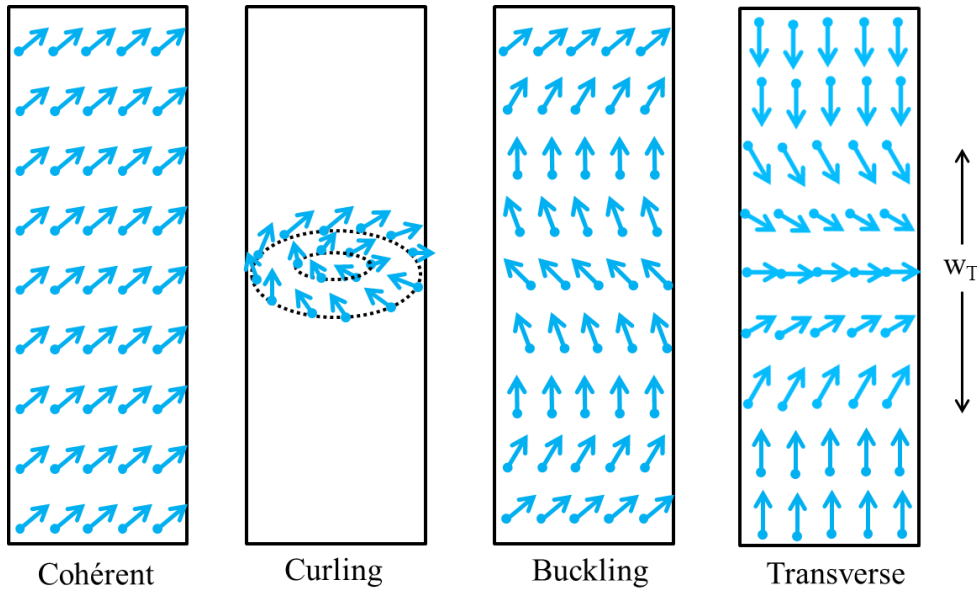


Figure I.22. représentation schématique des différents types de retournement de l'aimantation au sein d'un NF magnétique.

De manière générale, le mode de rotation cohérente donne lieu aux plus forts champs coercitifs. La dépendance angulaire est un des indicateurs les plus sûrs concernant la détermination du mode de retournement, puisque celle-ci diffère pour chacun des modes.

### II.3.d. Relaxation magnétique

Pour des particules monodomaines, lorsque l'énergie associée à l'agitation thermique devient du même ordre de grandeur que l'énergie d'anisotropie magnétique uniaxiale de la particule, le régime superparamagnétique apparaît : l'aimantation relaxe entre les deux directions stables imposées par l'anisotropie. Dans le modèle de Néel-Brown, le temps de relaxation de l'aimantation obéit à une loi d'Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = \tau_0^{-1} e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (\text{Equation I.34})$$

où  $\tau$  est le temps caractéristique de relaxation de l'aimantation,  $\tau_0$  une constante du matériau (en général entre  $10^{-9}$ - $10^{-10}$ s),  $E_A$  la barrière d'énergie à franchir,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. La température critique entre les deux régimes dit bloqué ( $\tau >$  temps de mesure) et superparamagnétique ( $\tau <$  temps de mesure) est nommée  $T_B$ , la température de blocage. Dès lors que  $E_A = K_{\text{eff}}V$ ,  $T_B$  augmente avec la taille de la particule ainsi qu'avec l'amplitude de l'anisotropie.

Pour une stabilité thermique de l'aimantation de 10 ans, *i.e.*  $\tau = 10$  ans, on obtient d'après l'équation I.34  $\frac{E_A}{k_B T} = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \approx 40$ . Ainsi pour des particules destinées à l'enregistrement magnétique, une particule de volume  $V$  et d'anisotropie  $K_{\text{eff}}$  pourra conserver une aimantation et une information stable pendant 10 ans dès lors que  $K_{\text{eff}}V \approx 40k_B T$ .

### Variation du champ coercitif en fonction de la température

L'énergie de barrière entre deux directions opposées de l'aimantation d'une particule uni-axiale dépend du champ appliqué (voir équation I.26):

$$E_A = E_0 \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^m \quad (\text{Equation I.35})$$

où  $H_K$  est le champ d'anisotropie  $H_K = 2K_{\text{eff}}/M_S$ , et  $E_0$  est la barrière à champ nul, *i.e.*  $E_0 = K_{\text{eff}}V$ . Dans le cas du modèle de SW,  $m = 2$  lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe d'anisotropie du système (Equation I.26). Dans le cas de NFs magnétiques poly-cristallin, en faisant un développement de Taylor de l'énergie, R.H. Victora obtient  $m = 3/2$  [VICTORA1989].

En conjuguant le modèle de variation de l'énergie de barrière en fonction du champ appliqué et le modèle de relaxation de Néel-Brown, on établit une relation de variation du champ coercitif en fonction de la température (formule dite de Sharrock):

$$E_A = E_0 \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^m = k_B T \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (\text{Equation I.36})$$

soit :

$$H_C = H_K \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{K_{\text{eff}} V} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \right)^{\frac{1}{m}} \right] \quad (\text{Equation I.37})$$

avec  $m = 2$  dans le cas SW avec le champ aligné avec l'axe d'anisotropie.

Cette expression décrit la variation du champ coercitif en fonction de la température, et ce, en supposant que  $M_S$  et  $K_{\text{eff}}$  sont indépendants de la température. En d'autres termes la température

n'intervient que dans la fréquence de franchissement de la barrière, *via* la relation de Néel-Brown.

Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules avec une orientation aléatoire, par une approche totalement numérique, Garcia-Otero *et al.* [GARCIA-OTERO1998] montrent que :

$$H_C = 0.48H_K \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{K_u V} \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (\text{Equation I.38})$$

Le tableau I.4 et les figures I.23-24-25-26 présentent les différents travaux sur l'étude de la coercivité de NFs de Co en fonction de la température.

Publication	Techniques d'élaboration et dimensions	Cristallinité	Etudes $H_C(T)$
[ZENG2002] <i>Figure I.23</i>	Electrodéposition D : 5.5 nm L : 1 à 5 $\mu$ m	PC hcp et cfc	Equation I.37 avec $m = 3/2$
[SANCHEZ-BARRIGA2009] <i>Figure I.24</i>	Electrodéposition D : 30 et 50 nm L : 1 à 6 $\mu$ m	PC D =30 nm: cfc D =50 nm: cfc et hcp	Ils associent l'augmentation du champ coercitif à basse température à l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline à ces températures.
[SCHIO2010] [VIDAL2012] [SCHIO2013] <i>Figure I.25-26</i>	PLD (pulsed laser deposition) D : 3 et 5nm L : 100nm	PC hcp et cfc	D=5nm: équation I.37 avec $m = 2$ D=3nm: équation I.37 modifiée en considérant la variation en température de l'anisotropie magnétocristalline du Co massif.
[VIVAS2012]	Electrodéposition D : 35 nm L: 300 nm à 40 $\mu$ m	PC hcp et cfc	Suivant la proportion des grains cfc/hcp les allures des $H_C(T)$ varient.

Tableau I.4. Travaux présentant les études de la coercivité en fonction de la température ( $H_C(T)$ ) obtenus sur des réseaux de NFs de Co synthétisés par différentes méthodes. D : diamètre, L : longueur, PC : polycristallin.

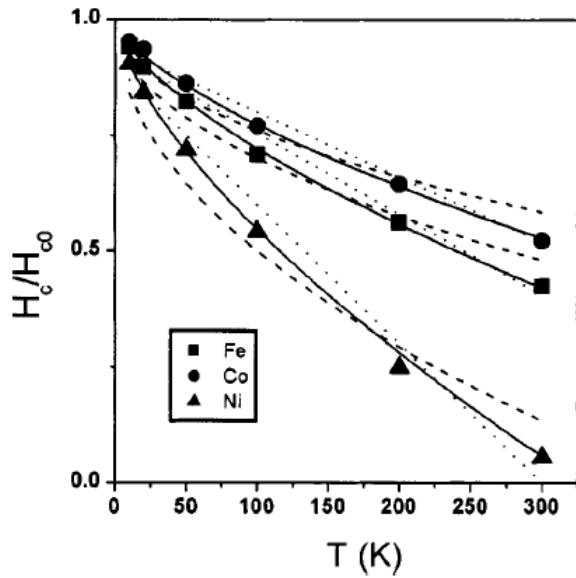


Figure I.23.  $H_c(T)$  pour divers types de NFs de diamètre de 5.5 nm pour un champ parallèle aux NFs [ZENG2002].

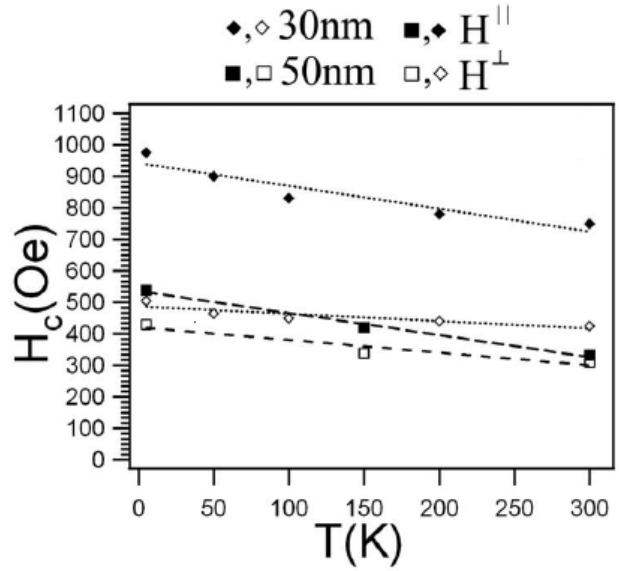


Figure I.24.  $H_c(T)$  pour  $H//NFs$  et  $H^\perp$  ( $H^\perp$  NFs). [SANCHEZ-BARRIGA2009]

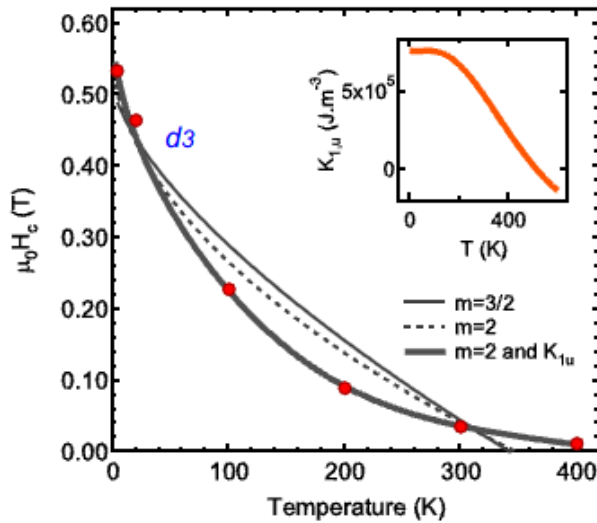


Figure I.25.  $H_c(T)$  de NFs de Co de 3 nm de diamètre et les ajustements réalisés [SCHIO2010].

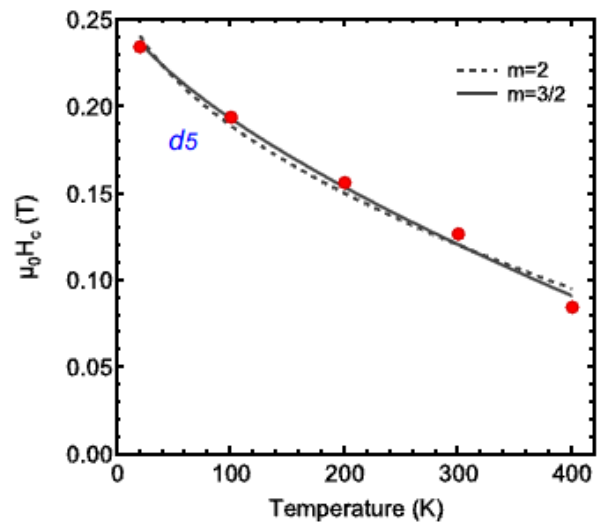


Figure I.26.  $H_c(T)$  de NFs de Co de 5 nm de diamètre et les ajustements réalisés. [SCHIO2010]

Dans les ajustements des mesures  $H_c(T)$  par la formule de Sharrock, les auteurs supposent en général que  $H_K$  est indépendant de la température. Cela n'est valable que si la variation de l'anisotropie totale du système en fonction de la température est négligeable. L'anisotropie de forme est quasiment constante en fonction de la température car celle-ci dépend de  $M_S$  qui varie

faiblement en température (1370 emu/cm<sup>3</sup> et 1440 emu/cm<sup>3</sup> à 300 K et 0 K, respectivement, pour le Co massif [CULLITY]). Par contre, l'anisotropie magnétocristalline dépend de la température dans le cas d'une structure magnétique monocristalline, spécialement dans le cas d'une structure de Co hcp comme déjà vu dans la partie II.1.a. Etant donné que les études reportées dans la littérature concernent des structures polycristallines, l'anisotropie magnétocristalline est négligée et de fait  $H_K$  peut être raisonnablement considéré comme indépendant de la température. Comme nous le verrons par la suite, ceci ne sera toutefois pas le cas en présence d'un matériau cristallin, *a fortiori* de structure hcp.

#### II.4. Retournement localisé de l'aimantation et viscosité magnétique

Un retournement localisé se caractérise par une nucléation de parois à un ou plusieurs point(s) bien localisés du système. Cela est dû à la présence d'inhomogénéités structurales ou magnétiques, et le retournement s'effectuera alors par un mouvement de cette paroi, qui va retourner au fur et à mesure les moments voisins, et ainsi l'aimantation du système. Un tel retournement sera coûteux en énergie d'échange, mais il sera favorisé localement dans le sens où ces différentes régions présentent des diminutions locales d'anisotropie. Ce phénomène est l'origine du paradoxe de Brown : dans sa théorie, Brown utilise une structure magnétique sphéroïdale avec son axe géométrique et son axe facile tous deux parallèles à la direction +z. Pour renverser l'aimantation du sphéroïde suivant le modèle de SW [STONER1948], il faut appliquer un champ magnétique dans la direction -z, de valeur :

$$H_K = \frac{2K}{M_S} \quad (\text{Equation I.39})$$

Il suppose que ce modèle peut être appliqué quelle que soit la géométrie du système, monodomaine ( $R < R_{SD}$ ), ou multi-domaine ( $R > R_{SD}$ ). En réalité, le champ coercitif obtenu par des mesures faites sur des particules avec des diamètres inférieurs à 10 nm alors supposées monodomains montrent des valeurs proches de la théorie. Cela n'est plus valable pour les grosses particules pour lesquelles les champs coercitifs sont beaucoup plus petits que la théorie [CULLITY]. Sur les assemblés des NFs magnétiques, plusieurs facteurs empêchent l'obtention de champs de retournement tel que Brown propose dans sa théorie, du fait principalement des interactions dipolaires, ce qui explique que le mode de retournement cohérent de l'aimantation au sein des NFs n'ait pas été observé expérimentalement.

## La viscosité magnétique

Considérons un matériau magnétique non saturé baignant dans un champ magnétique constant. Une variation brusque de l'intensité du champ induira une réponse dynamique de l'aimantation au sein du système. La dynamique de la réponse va s'étendre sur une période bien plus longue que la durée couvrant le changement de la valeur du champ, en fonction du temps de relaxation associée à la nanostructure.

Deux cas simples peuvent être considérés [STREET1949] :

Le premier cas traité considère que tous les domaines capables d'être activés suite à un changement du champ appliqué possèdent la même énergie d'activation. Quelques nanoparticules possèdent une énergie thermique supérieure à la moyenne, suffisante pour passer la barrière d'anisotropie. L'aimantation alors va décroître, et le taux de décroissance est proportionnel à l'aimantation existante au temps considéré et à la probabilité qu'une particule ait assez d'énergie pour passer la barrière, qui est donc le facteur de Boltzmann  $e^{\frac{KV}{k_B T}}$  [CULLITY]. Ainsi

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M e^{\frac{KV}{k_B T}} = \frac{M}{\tau} \quad \text{et} \quad M_r(t) = M_i e^{-\frac{t}{\tau}}$$

avec  $M_i$  et  $M_r(t)$  les aimantations à  $t = 0$  et à la rémanence respectivement, et avec des valeurs typiques de  $f_0$  de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Dans ce cas, la variation temporelle de l'aimantation consécutive à dH suit une exponentielle décroissante.

Le deuxième cas est le suivant : Soit  $N$  le nombre de domaines magnétiques dont l'aimantation va être renversée suite au changement de l'intensité du champ magnétique. Chacun de ces domaines magnétiques est caractérisé par sa propre barrière d'énergie du fait de distributions de taille, de forme, de champs dipolaires locaux, ce qui induit à une distribution assez large des barrières d'énergie.

Du fait de cette distribution très large, seule une fraction infime de l'échantillon aura un temps de relaxation caractéristique de la fenêtre de mesure. L'expression donnant la variation de l'aimantation en fonction du temps  $t$ , à une température  $T$  est de la forme de :

$$M(t) = M(t_0) \left[ 1 - f(0) k_B T \ln \left( \frac{t}{t_0} \right) \right] = M(t_0) - S(H, T) \ln(t/t_0) \quad (\text{Equation I.40})$$

où  $f(0) = 1/U_0$ ,  $U_0$  étant l'énergie de barrière moyenne qui détermine la température de blocage,  $S$  la viscosité et  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel du temps de relaxation de valeur typique de  $10^{-9} \text{ s}$ . Ainsi la variation temporelle de l'aimantation consécutive à dH suit une fonction

logarithmique du temps. La pente de la courbe de  $M(t)$  en fonction de  $\ln(t)$  donne la viscosité du système.

Les systèmes réels se caractérisent obligatoirement par une distribution des énergies de barrières, si bien que la majorité des études observe une décroissance de  $M(t)$  suivant une fonction  $\ln(t)$ . De nombreuses illustrations existent dans la littérature. Sur les systèmes à base de NFs, plusieurs études reportent de tels comportements. En effet, Schio *et al.* [SCHIO2013] ajustent leurs mesures de viscosité sur des assemblées de NFs de Co dans une matrice de  $\text{CeO}_2$  avec l'expression  $M(t) = M(t_0) - S(H, T)\ln(t/t_0)$  (Figure I.27).

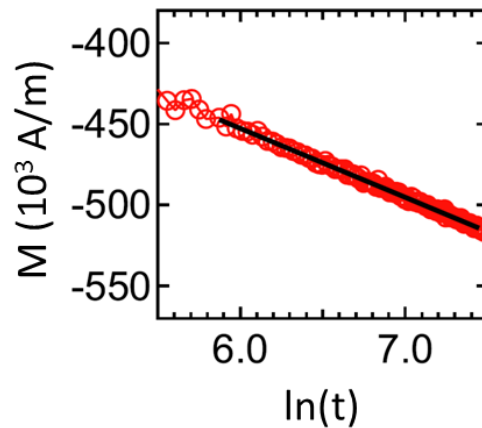


Figure I.27. Comportement linéaire de la relaxation de l'aimantation en fonction du temps en échelle logarithmique [SCHIO2013].

Dans le cas d'une structure magnétique mono-domaine idéale, le retournement de l'aimantation s'effectue de manière délocalisée. Toutefois, suivant les propriétés réelles structurales et/ou géométriques du système, ce retournement peut être localisé *via* l'apparition de domaines magnétiques. Skomski *et al.* [SKOMSKI2000] déduisent que la localisation du retournement de l'aimantation est due à la présence d'inhomogénéité morphologique dans un NF métallique, que ce soit dans le cas d'une structure monocristalline ou polycristalline. Un NF polycristallin peut être assimilé à une assemblée de domaines ferromagnétiques avec des axes d'anisotropie à l'orientation plus ou moins aléatoire dans l'espace. Dans le cas de structures monocristallines, la présence d'impuretés magnétiques ou de défauts structuraux rend une petite partie du NF plus douce que le reste et induit alors une localisation de la nucléation, même si le rayon est inférieur à  $R_C$  [SELLMYER2001] (partie II.3). Ainsi, de manière générale le volume d'activation est plus faible que le volume géométrique des nano-objets qui constituent l'échantillon. Les mesures de viscosités sont alors communément utilisées afin de déterminer les volumes d'activation lors du retournement localisé de l'aimantation.



Ce volume d'activation peut être défini comme [SCHIO2013] :

$$M_S V^* = -\frac{\partial E_A}{\partial H} \quad (\text{Equation I.41})$$

où  $V^*$  est le volume effectif d'activation,  $M_S$  l'aimantation à saturation du système,  $E_A$  est l'énergie de barrière et  $H$  le champ magnétique appliqué.

Par ailleurs, la viscosité magnétique peut être définie comme [GAUNT1986] :

$$S = -k_B T \chi_{\text{irr}} / \left( \frac{\partial E_A}{\partial H} \right) \quad (\text{Equation I.42})$$

$\chi_{\text{irr}}$  est la susceptibilité différentielle irréversible. Le volume d'activation s'écrit alors :

$$V^* = k_B T \chi_{\text{irr}} / M_S S \quad (\text{Equation I.43})$$

Pour une distribution carrée des énergies de barrière, la dépendance de la viscosité en température en dessous de la température de blocage est linéaire:  $S = 2k_B T P(0) M_S$ , avec  $P(0)$  la valeur maximale de la distribution de l'énergie de barrière, dans le cas où elle est rectangulaire [SCHIO2013].

Expérimentalement, la valeur de  $\chi_{\text{irr}}$  dérive de cycles mineurs, en mesurant l'aimantation rémanente dans la branche démagnétisante  $M_r^d(H)$  en fonction du champ  $H$  appliqué après saturation. En général, les valeurs de  $S$  et  $\chi_{\text{irr}}$  sont maximales autour du champ coercitif [SELLMYER2001]. Ainsi, le volume effectif est déterminé à cette valeur de champ où le retournement de l'aimantation est le plus dynamique.

Les mesures de viscosité doivent donc permettre de répondre à la question récurrente du mode de retournement, en particulier la localisation ou non du retournement. Ainsi, les mesures de viscosité ont permis d'identifier l'effet de localisation du retournement dans des NFs de Co polycristallin [VIDAL2012]. Ils interprètent cet effet par la structure cristallographique des fils qui est constituée de domaines de Co hcp et cfc, ce qui favorise la localisation du renversement du fait de variations locales d'anisotropie. Sellmyer et al. [SELLMYER2001] et Zeng et al. [ZENG2002, ZENG2000] déterminent également des volumes effectifs dans des NFs de Co, Fe et Ni par des mesures de viscosité magnétique, particulièrement en fonction du diamètre (entre 5.5 et 40 nm) et de la longueur des fils. La structure poly-cristalline du Co est le principal argument pour interpréter la localisation du retournement.

Enfin, les mesures expérimentales de  $S$  et  $\chi_{\text{irr}}$  permettent d'atteindre directement le volume d'activation et leur combinaison avec les mesures de champ coercitif permet donc d'atteindre la valeur de l'anisotropie magnétique associée [DOVA1999].

### III. Elaboration de réseaux de nanofils magnétiques sur substrat

Il existe plusieurs méthodes et techniques pour la fabrication de structures magnétiques à l'échelle nanométrique. Celles-ci ont été décrites dans plusieurs revues [SCHLORB2010, CAO2008, TERRIS2005, MARTIN2003]. Ces techniques sont présentées succinctement ici en se focalisant particulièrement sur les méthodes aboutissant à des réseaux 2D de nanostructures magnétiques à anisotropie perpendiculaire. Les procédés d'élaboration se distinguent en deux catégories : les procédés « top-down » qui consistent à graver une couche mince magnétique continue par des techniques de lithographie ou déposer une couche magnétique sur un substrat préalablement gravé, et les procédés « bottom-up » qui mettent à profit des méthodes d'auto-organisation sur substrats que ce soient des nanostructures magnétiques elles-mêmes ou de moules (« templates ») dans ou sur lequel est ensuite déposé le matériau magnétique.

On peut finalement différencier les techniques d'élaboration en trois grandes catégories : les méthodes reposant sur la lithographie, les méthodes consistant à remplir des « templates » préfabriqués et finalement des méthodes de croissance directe de nanostructures sur substrats.

#### III.1. Croissance colonnaire et PVD (Physical Vapor Deposition)

Dans l'élaboration des films minces granulaires pour l'enregistrement magnétique perpendiculaire, il a été montré qu'une couche mince structurée intermédiaire de Ru-Oxyde constitue un substrat idéal pour favoriser une croissance colonnaire (en forme de colonne) des nanoparticules magnétiques. En effet, Yuan *et al.* réalisent la structure représentée sur la figure I.28 par pulvérisation cathodique à température ambiante [YUAN2008JAP, YUAN2008APL].

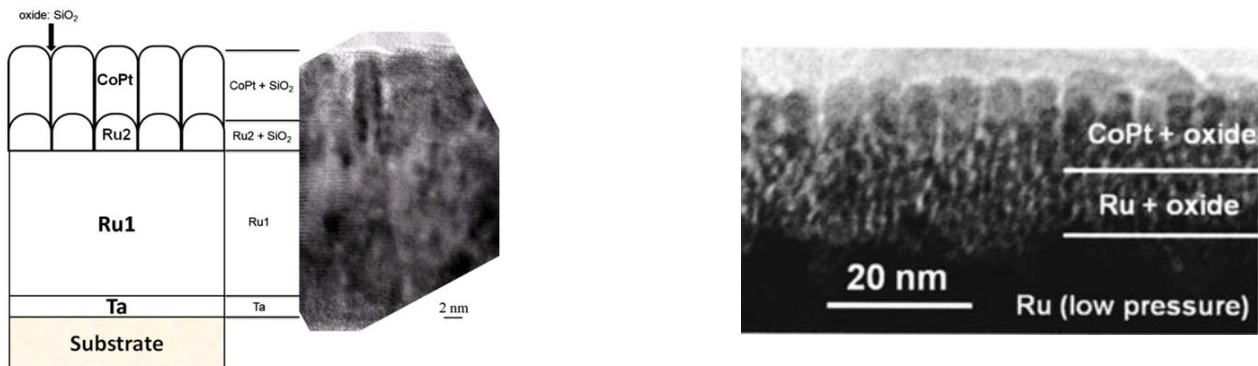


Figure I.28. Illustration de l'empilement réalisé par Yuan *et al.* [YUAN2008APL] et cliché d'observation TEM de la coupe transverse de la structure final obtenue [YUAN2008JAP].

Sur le substrat de Si, une couche d'adhésion de Ta est déposée, suivie du dépôt d'une couche de Ru (1) faisant 15 nm. Cette dernière est rendue rugueuse par un bombardement d'ions d'Ar. Une deuxième couche de Ru (2) avec du SiO<sub>2</sub> de 3 nm d'épaisseur est ensuite déposée. L'ajout du SiO<sub>2</sub> au cours du dépôt du Ru (2) favorise la séparation des grains obtenus et permet le contrôle de leur taille (~2 nm). Ensuite la couche magnétique de CoPt est déposée avec du SiO<sub>2</sub>, qui croit de manière colonnaire sur les grains du Ru. Les grains magnétiques obtenus ont un diamètre de ~5.8 nm.

D'autres types d'oxydes ont été aussi utilisés tel que le WO<sub>3</sub> et le TiO<sub>2</sub> au cours du dépôt de la couche de Ru(2). Il a été montré qu'en changeant le type d'oxyde utilisé, les propriétés magnétiques du substrat final sont modifiées. Sur de telles structures, des champs coercitifs jusqu'à 9 kOe, et des aimantations à la rémanence  $M_R/M_S = 1$  ont été obtenus.

Suivant la méthode décrite ci-dessus, Tang et *al.* réalisent une croissance colonnaire de CoPt + SiO<sub>2</sub> sur une couche intermédiaire de Ru/Ru + SiO<sub>2</sub> [TANG2010]. Ils étudient l'influence des conditions d'élaboration (pression, pourcentage volumique en oxyde) sur la taille des grains allant de 4 à 8 nm et sur les propriétés magnétiques du réseau obtenu, montrant des champs coercitifs inférieurs à 2.5 kOe.

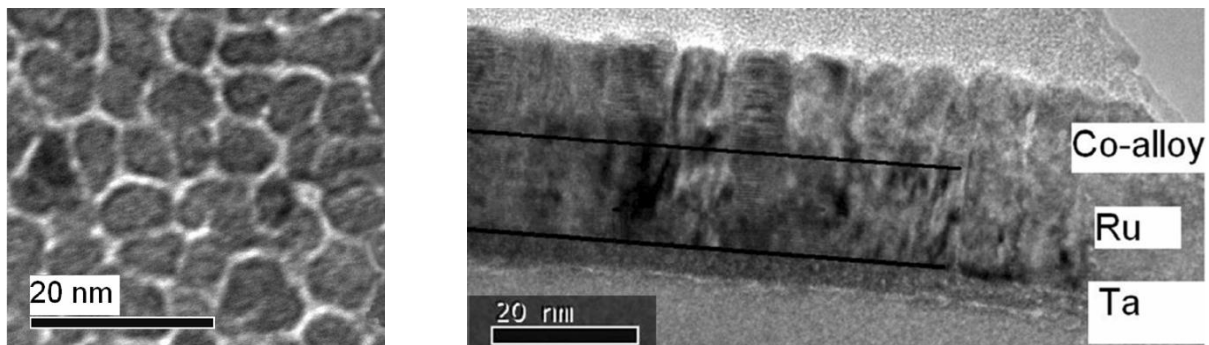


Figure I.29. Vue plane (à gauche) et coupe transverse (à droite) de la croissance des grains de CoCrPt [PIRAMANAYAGAM2009].

En utilisant une couche intermédiaire de Ru, Piramanayagam et *al.* obtiennent une couche magnétique granulaire de CoCrPt + SiO<sub>2</sub> [PIRAMANAYAGAM2009, SRINIVASAN2010]. Dans ce cas aussi, les dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique à température ambiante. Une vue plane et un cliché d'observation TEM en coupe transverse de la structure obtenue est présenté dans la figure I.29. Le diamètre des grains obtenus est autour de 6.5 nm. Les champs coercitifs mesurés sont inférieurs à 4.5 kOe, avec des valeurs de rémanence  $M_R/M_S$  de 1.

L'inconvénient de cette méthode reste l'absence d'organisation des grains magnétiques, nécessaire dans les applications de l'enregistrement magnétique à très haute densité.

De nouvelles approches basées sur l'utilisation de méthodes physique telle que le dépôt par épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou bien le dépôt laser pulsé (PLD) combiné à des techniques

de traitement (réduction / oxydation) sélectives ont récemment été démontrées. Voici quelques exemples représentatifs :

# *Croissance de bâtonnets de  $\text{LaSrMnO}_3$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$*  par PLD (Pulsed Laser Deposition) [JIA2004]. Les diamètres obtenus sont supérieurs à 20 nm.

# *Bâtonnets de Fer dans une matrice de  $\text{LaSrFeO}_4$* . Pour cela, une couche mince de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$  est déposée par PLD sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ . Celle-ci est ensuite recuite à des températures entre 560°C et 840°C sous atmosphère réductrice. Si la taille peut être modulée par les conditions de recuit (les diamètres obtenus sont compris entre 6 et 40 nm), la densité et la nature de la matrice ne peuvent être changées (Figure I.30) [MOHADDES2004].

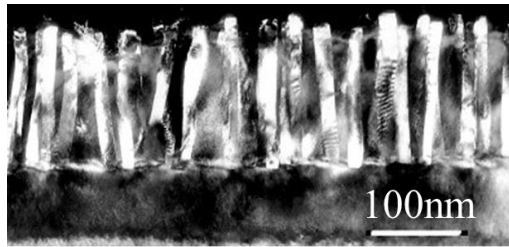


Figure I.30. Réseau des NFs de Fe [MOHADDES2004].

# *Nano-colonnes de  $\text{GeMn}$  dans une matrice de Ge* par MBE [DEVILLERS2007, TARDIF2010]. Les diamètres obtenus sont autour de 3 nm avec un espacement inter-nano-colonnes de 6-7 nm. Les champs coercitifs mesurés restent inférieurs à 100 Oe.

# *Nanofils de Co dans une matrice de  $\text{CeO}_2$*  [VIDAL2009, VIDAL2012, SCHIO2010, SCHIO2013]. Sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , un dépôt séquentiel de  $\text{CoO}$  et de  $\text{CeO}_2$  par PLD est réalisé à 650°C. Au fur et à mesure du dépôt, le  $\text{CoO}$  est réduit par le  $\text{CeO}_{2-\delta}$  ce qui aboutit à l'agrégation des particules métalliques et à la formation de NFs de Co dans une matrice de  $\text{CeO}_2$  (Figure I.31).

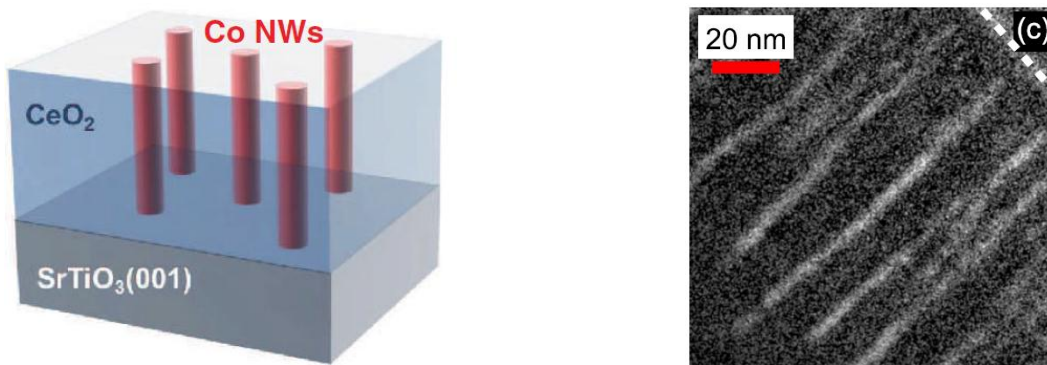


Figure I.31. Schéma de NFs de Co dans une matrice de  $\text{CeO}_2$  obtenus par PLD et observation EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) en coupe transverse [VIDAL2009, VIDAL2012].

Les NFs de Co obtenus sont polycristallins avec des diamètres entre 3 et 5 nm. Aucune organisation ou arrangement préférentiel des NFs n'est observé. Les auteurs observent des grains de Co hcp avec l'axe c à  $54.7^\circ$  par rapport à l'axe des NFs. Ainsi, l'anisotropie résulte de la compétition entre l'anisotropie magnétocristalline (suivant l'axe c du Co hcp) d'une part et l'anisotropie de forme (suivant l'axe du NF) d'autre part. En conséquence, le champ coercitif mesuré en appliquant le champ parallèlement à l'axe de NF est autour de 200 Oe à température ambiante, et 5500 Oe à 20 K. Les propriétés magnétiques sont résumées dans le tableau de la partie IV.

### III.2. Techniques de gravure par lithographie

Des couches structurées en réseau de nano-objets peuvent être élaborées par plusieurs types de lithographie : électronique, optique, ionique... Ces réseaux de nanostructures sont très bien organisés et les objets homogènes en taille, ce qui constitue un de leurs principaux avantages pour des applications telles que l'enregistrement magnétique, avec cependant le désavantage de la lenteur et du coût de ces méthodes d'élaboration.

Ci-après, je présente quelques exemples de réalisation illustrant les différentes techniques de lithographie.

**# Structures élaborées par lithographie en utilisant des rayons X, de longueur d'onde entre 1 et 10 nm.** Cela a permis par exemple la réalisation d'un réseau d'ilots de Co (de taille autour de 200 nm) [ROUSSEAU1995] via l'utilisation d'un masque sélectionnant les zones d'exposition et déterminant ainsi la géométrie souhaitée.

**# Technique de lithographie électronique.** Celles-ci combinent haute résolution et un coût modéré. Elles permettent de définir des nanostructures jusqu'à 10 nm [YANG2007(1)]. La résolution obtenue est contrôlée par la taille du faisceau électronique et par les caractéristiques d'exposition et de développement de la résine électro-sensible.

**# Technique Ion Beam Proximity Lithography – IBPL.** L'irradiation aux ions  $\text{He}^+$  au travers d'un masque d'une résine déposée sur une multicouche Co/Pd permet d'obtenir des plots de diamètres autour de 220 nm à anisotropie perpendiculaire au substrat [SMITH2009]. Ces systèmes ont permis l'étude de la distribution de champ de retournement (SFD, Switching Field Distribution) en fonction de la taille de nanoparticules.

**# Technique de la lithographie optique à interférences (Figure I.32).** Parmi les méthodes de lithographie optiques, les motifs définis par celle-ci présentent divers avantages. Basée sur l'interférence de deux rayons laser, elle ne nécessite pas de masque et présente une très bonne résolution. Elle permet d'obtenir des réseaux de nanoparticules de Co de  $90 \times 200$  nm organisées à l'échelle centimétrique (Figure I.33) [HAO2002]. Dans les réseaux obtenus, les particules

interagissent faiblement entre elles. Les mesures magnétiques (VSM) montrent une distribution large des champs de retournement que les auteurs associent à la distribution de l'orientation cristallographique au sein des particules.

Par cette technique, Fernandez et al. [FERNANDEZ1996] sont parvenus à élaborer un réseau de particules de Co de 70-100 nm en diamètre et 40-100 nm en épaisseur. Ils concluent que leurs particules sont mono-domaines avec un moment magnétique planaire ou perpendiculaire au plan suivant la géométrie du système.

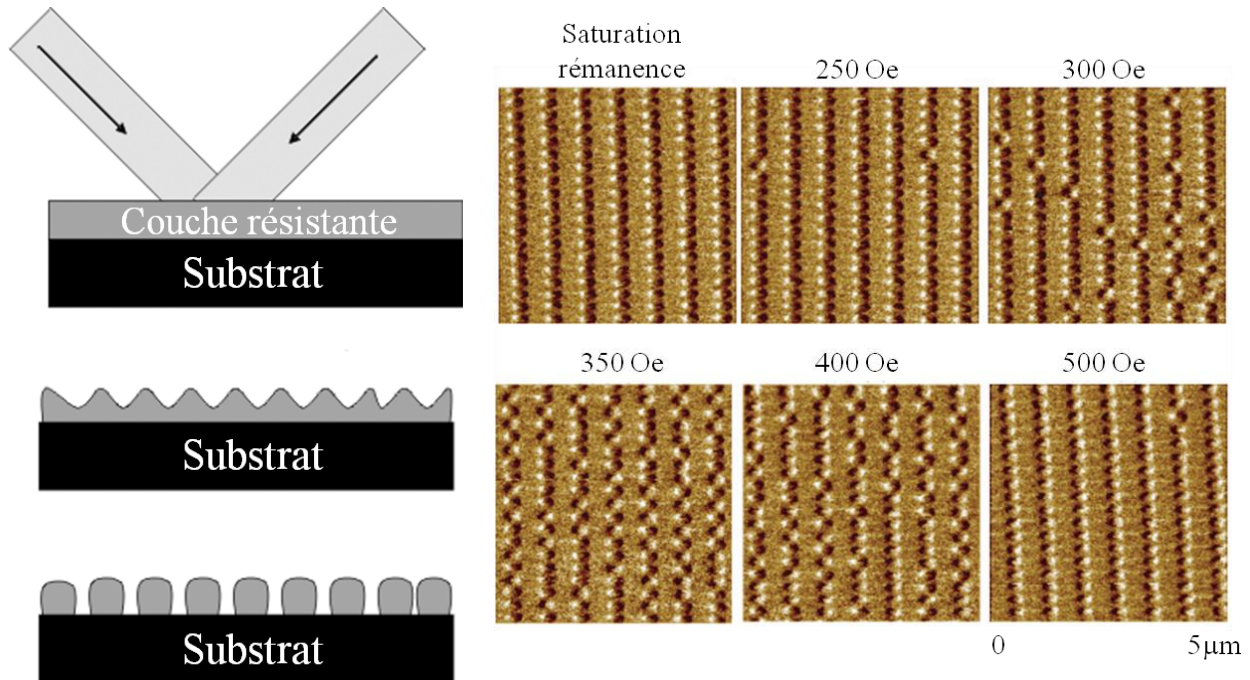


Figure I.32. Représentation schématique des étapes essentielles durant une lithographie à interférences [TERRIS2005].

Figure I.33. Séquences d'images MFM (Magnetic Force Microscopy) sur un réseau de particules de Co obtenues par lithographie à interférences [HAO2002].

# « *nano-impression* » : la méthode de lithographie « nano-imprint » est basé sur l'impression directe du motif dans une résine. Un premier modèle patterné par lithographie peut ainsi être répliqué. A ce jour, la taille des objets est supérieure à 12 nm, ce qui donne lieu à des densités inférieures à 4.5 Tilot/in<sup>2</sup> [YANG2007(2)].

### III.3. Méthodes « template assisted »

Face aux limites des techniques de lithographie et à leur couts élevés pour atteindre les meilleures résolutions, les techniques d'auto-assemblage peuvent apporter une nouvelle alternative.



Plusieurs techniques basées sur l'auto-assemblage sont utilisées pour obtenir des réseaux de nanoparticules métalliques, et plus précisément, des NFs magnétiques [MASUDA1995, ROSS2002, FARRELL2010]. La méthode la plus commune et parmi les plus étudiées est l'électrodéposition dans des membranes mésoporeuses d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure I.34-35).

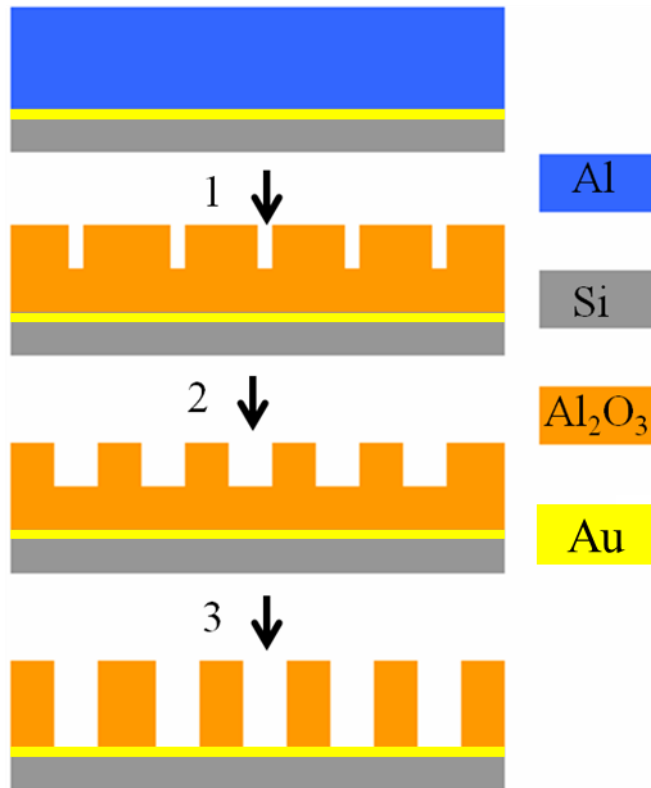


Figure I.34. Procédé d'élaboration de membranes poreuses d'alumine

1: Anodisation de la couche d'aluminium avec de l'acide oxalique.

2 : Gravure par l'acide chromique.

3 : 2<sup>ème</sup> étape d'anodisation avec de l'acide oxalique pour atteindre la surface d'or qui jouera le rôle de cathode pour l'électrodéposition.

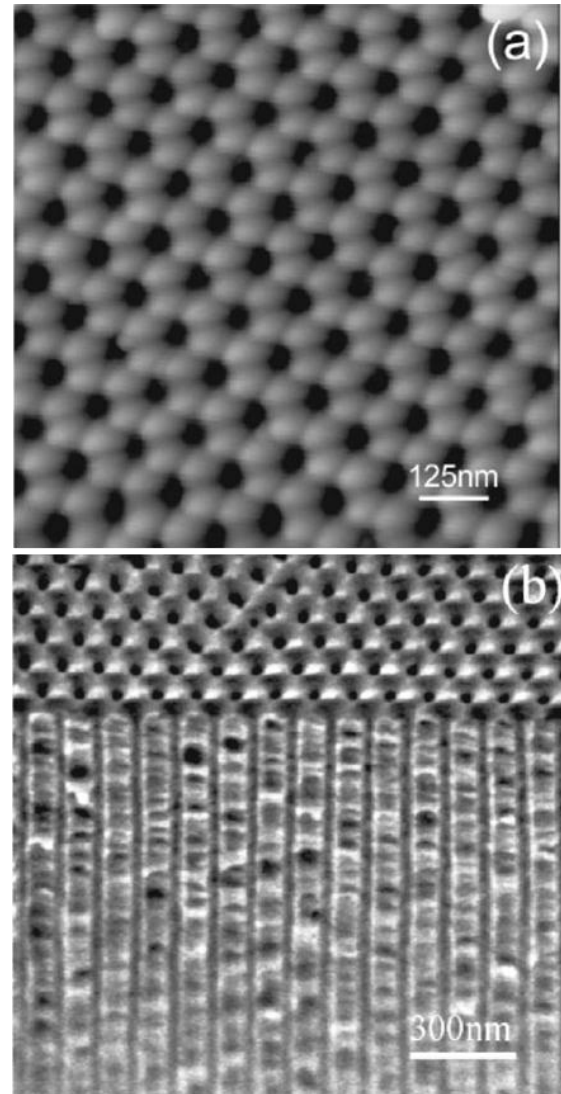


Figure I.35. (a) Observation AFM d'une membrane d'alumine montrant un arrangement triangulaire de pores de 50 nm de diamètre, et (b) observation AFM de sa coupe transverse [YIN2001].

Le réseau de pores obtenu peut être triangulaire avec une longueur de corrélation des structures jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  [TERRIS2005], encore insuffisant pour l'utilisation en enregistrement magnétique. Les diamètres et les distances inter-pores peuvent être contrôlés par les conditions d'anodisation de l'aluminium, tel que la tension, la densité du courant et le pH de la solution. Les NFs électrodéposés sont majoritairement polycristallins et les paramètres d'électrodéposition (pH de la solution, densité du courant, mode pulsé...) sont les paramètres qui permettent dans une certaine mesure de contrôler la structure cristalline (tailles et orientation des grains, réseaux cristallins). Les diamètres de fils sont généralement supérieurs à 15 nm avec des tailles minimales de 5,5 nm par Zeng *et al.* [ZENG2002]. Les figures I.36-37-38-39 présentent quelques observations de réseaux de NFs de Co obtenus par électrodéposition dans des membranes d'alumine. (D : diamètre, L : longueur, PC : polycristallin, RA : rapport d'aspect).

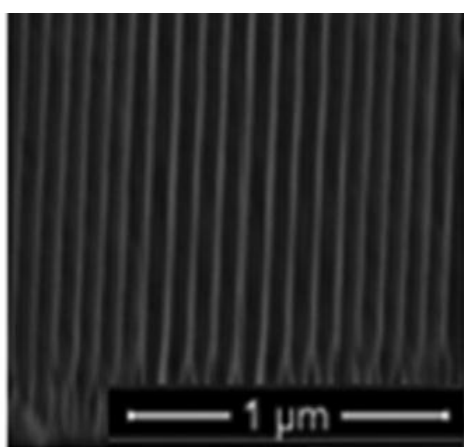


Figure I.36. Réseau de NFs de Co [VIVAS2011] D: 35 nm, L: 120-1000 nm, PC.

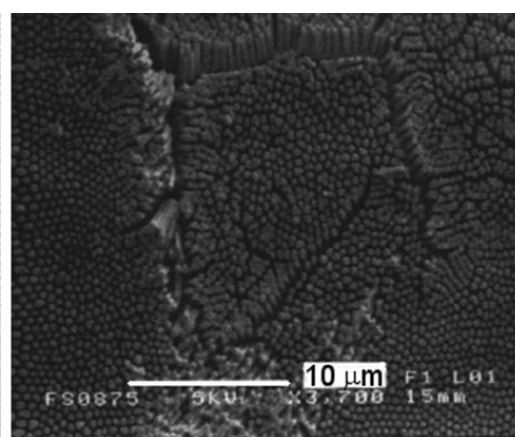


Figure I.37. Réseau de NFs de Co [PIROTA2011] D: 35 nm, L: 1125-2250 nm, PC.

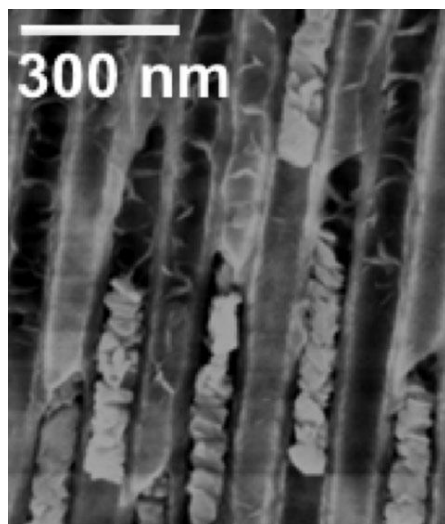


Figure I.38. Réseau de NFs de Co [SCHLORB2010] RA=150, PC.

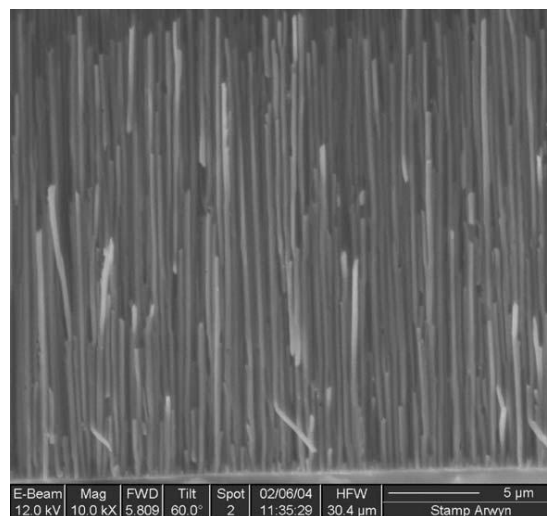


Figure I.39. Réseau de NFs de Co [CHAURE2005] D: 100 nm, L: 20-25 $\mu\text{m}$ , PC.



En lieu et place des membranes, les blocks copolymères ont été utilisés comme « template » pour l'électrodéposition ou en tant que masque pour des dépôts de films magnétiques. Un block copolymère est constitué d'une chaîne polymère constituée de 2 monomères A et B, de longueurs respectives  $n$  et  $m$ , liés entre eux pour former le copolymère  $A_n-B_m$ . A et B sont non miscibles si bien qu'une fois déposé sur un substrat, une structure périodique alternée A/B (de période 10-200 nm) est obtenue. La géométrie de la structure finale obtenue dépend du rapport  $n/m$  et de l'énergie de surface du substrat. En particulier si  $n \ll m$ , des sphères de  $A_n$  se formeront dans une matrice de  $B_m$ . Un exemple de réalisation pour la structuration de réseaux de particules magnétiques est présenté par [THURN-ALBRECHT2000]. Le block copolymère comprend le PS/PMMA (polystyrène/polyméthacrylate de méthyle). L'application d'une différence de potentiel aux extrémités de la matrice permet la mise en forme du PMMA en cylindres perpendiculaires au substrat de 14 nm de diamètre dans la matrice de PS, (figure I.40.a). Après exposition aux rayons UV, les chaînes polymères sont dégradées et dissoutes à l'aide de l'acide acétique (figure I.40.b). Les pores nanométriques sont ensuite remplis par électrodéposition, et dans ce cas, des NFs de diamètre 14 nm et longueur 500 nm sont obtenus (figure I.40.c).

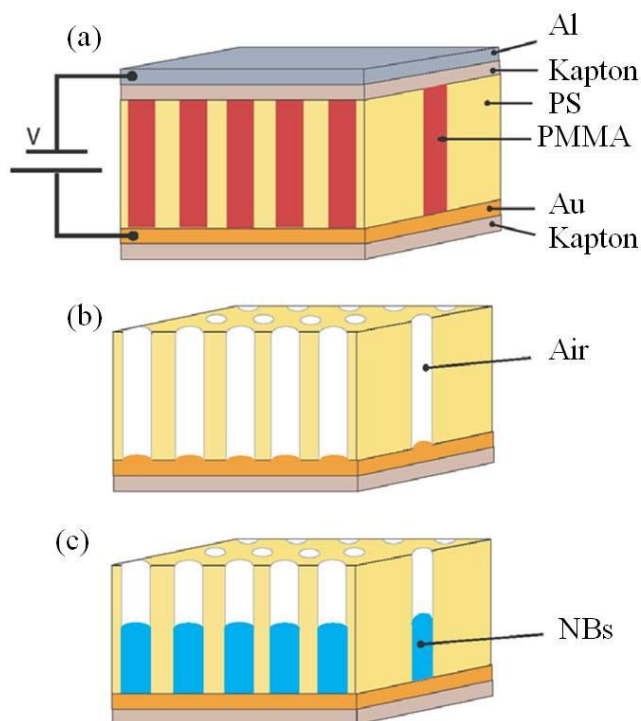


Figure I.40. Représentation schématique de la fabrication de NBs ferromagnétiques dans une matrice copolymère. (a) Formation d'un réseau triangulaire de cylindres de PMMA dans la matrice de PS sous l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes supérieures et inférieures. (b) Les pores cylindriques sont obtenus après dissolution du PMMA. (c) Les NBs sont formés en remplissant les pores par électrodéposition [THURN-ALBRECHT2000].

Cheng *et al.* obtiennent un réseau de nanoparticules de Co par lithographie block copolymère. Pour ce faire, un des deux polymères est dissout par RIE (Reactive Ion Etching) et ce polymère poreux joue alors le rôle de masque de gravure d'un film de Co pré-déposée [CHENG2001]. Plus précisément, des sphères de polyferrocenyldimethylsilane (PFS) de 25 nm de diamètre et 50 nm de périodicité sont formées dans une matrice de polystyrène (PS) et permettent d'élaborer des

nanoparticules de Co de 20 nm de diamètre, sur un wafer de près de 10 cm de diamètre (Figure I.41).

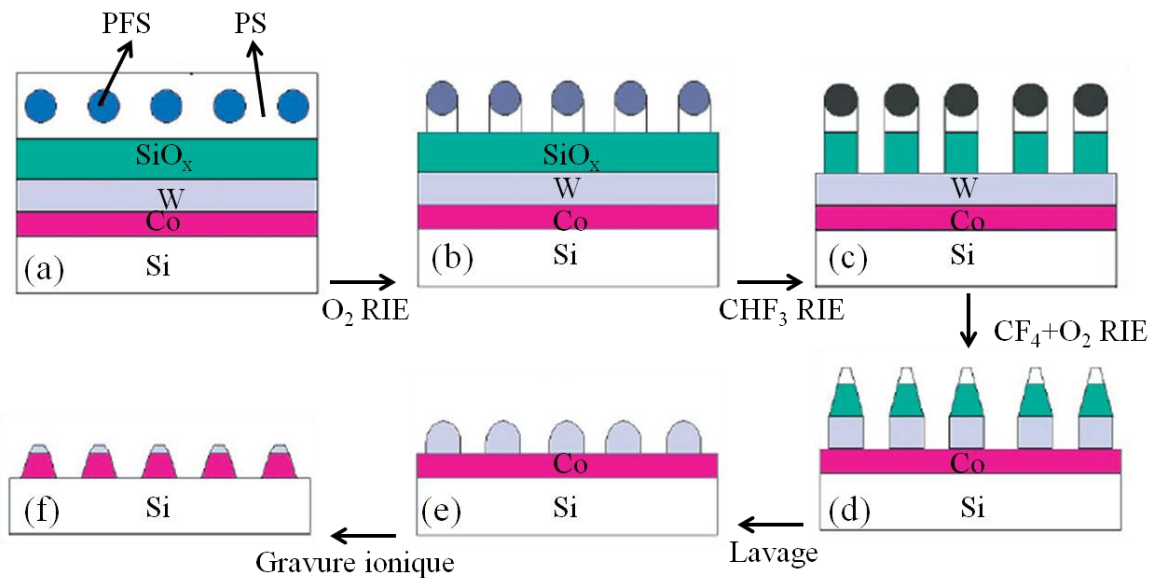


Figure I.41. Etapes de fabrication de réseau de nanoparticules de Co par lithographie block copolymère. (a) une couche du block copolymère (PS/PFS) est déposée sur un substrat  $\text{SiO}_x/\text{W}/\text{Co}/\text{Si}$ . (b) Formation du masque block copolymère par RIE  $\text{O}_2$  (Reactive Ion Etching, ou gravure ionique réactive). (c) Gravure de  $\text{SiO}_x$  par RIE  $\text{CHF}_3$ . (d) Gravure du tungstène par RIE  $\text{CF}_4+\text{O}_2$ . (e) Nettoyage de  $\text{SiO}_x$  et des polymères résiduels. (f) Le réseau de nanoparticules de Co est obtenu après gravure ionique [CHENG2001].

La technique des blocks copolymères a été utilisée par le département enregistrement d'Hitachi (Hitachi Global Storage Technologies (HGST)) [RUIZ2008, RUIZ2011, hgst.com]. Des réseaux de plots de CoCrPt de densité de  $1 \text{ Tbit/in}^2$  ont été obtenus et adressés par Albrecht *et al.* [ALBRECHT2013]. Ils utilisent un moule de structures cylindriques obtenu grâce au copolymère PS/PMMA, qui est ensuite répliqué sur Si puis sur quartz, afin de l'imprimer par nanoimprint sur une résine elle-même déposée sur un disque. Finalement le réseau de nanostructures magnétiques est obtenu par un dépôt PVD de multicouches CoCrPt sur le motif de la résine. Cette voie est particulièrement intéressante puisque Park *et al.* [PARK2009] ont réussi à obtenir des pores auto-organisés de 3 nm de diamètre dans des matrices de block copolymères sans toutefois réaliser de dépôt magnétique. Avec de telles dimensions, une densité de l'ordre de  $10 \text{ Tbit/in}^2$  pourrait être atteinte, à condition d'utiliser un matériau à très forte anisotropie (type FePt).

Pour conclure, jusqu'à présent, les méthodes de croissance de NFs de Co sur substrats ont essentiellement abouties à des structures poly-cristallines. L'anisotropie magnétocristalline du Co cfc est faible si bien dans le cas de NFs poly-cristallin cfc, l'anisotropie magnétique de forme sera la contribution prépondérante et l'axe facile sera parallèle à l'axe des NFs. Dans le cas d'un mélange de cristallites cfc/hcp, l'orientation des cristallites Co hcp au sein du NF détermine

l'anisotropie du système : soit l'anisotropie magnétocristalline se conjugue à l'anisotropie de forme du NF si les axes  $c$  des cristallites hcp sont majoritairement parallèles à l'axe du NF, soit ces deux contributions à l'anisotropie sont en compétition dans le cas où l'axe  $c$  des cristallites hcp est perpendiculaire à l'axe du NF. Dans certains cas [HUANG2012, CATTANEO2012], l'axe  $c$  de la structure hcp prend une direction intermédiaire, ni parallèle ni perpendiculaire au NF. Plus l'axe  $c$  est proche de la direction de croissance des NFs, plus la contribution de l'anisotropie magnétocristalline renforce l'anisotropie de forme des NFs. Augmenter l'anisotropie des NFs de Co dans la direction du NF nécessite alors une orientation préférentielle parallèle au fil des cristallites hcp. Plusieurs études récentes traitent cette problématique notamment en étudiant l'influence des paramètres de synthèse et de la géométrie du NF sur sa structure cristalline et l'orientation de l'axe  $c$  du Co hcp : [HUANG2012, CATTANEO2012, RAMAZANI2012, VIVAS2012, VIVAS2013]. Les auteurs montrent la possibilité d'orienter une grande partie des grains hcp suivant l'axe des NFs. Cela aboutit à une augmentation de l'anisotropie magnétique et donc du champ coercitif et de la rémanence dans les cycles  $M(H)$ , mais la structure obtenue reste poly-cristalline.

### III.4. CVD (Chemical Vapor Deposition) et techniques dérivées

Les techniques CVD et ses dérivées (telles MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition) ont été adaptées pour la croissance de NFs de Pt de diamètres supérieurs à 60 nm sur différents types de substrat [LONIGRO2007]. D'autres études montrent la possibilité d'adaptation de ces méthodes pour la croissance de NFs de Cu, Ag et Au monocristallins sur différents substrats [CHOI2008] mais toujours avec des diamètres largement supérieurs à 10 nm.

Chan *et al.* [CHAN2012] utilisent l'approche CVD pour faire croître selon différentes directions de croissance des NFs de Ni sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Un précurseur de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O est utilisé comme source, et les NFs obtenus sont monocristallins cfc, avec l'axe [001] parallèle à l'axe de croissance (Figure I.42). Le diamètre des NFs micrométriques est compris entre 50 et 250 nm et aucune organisation des NFs n'est obtenue sur le substrat.

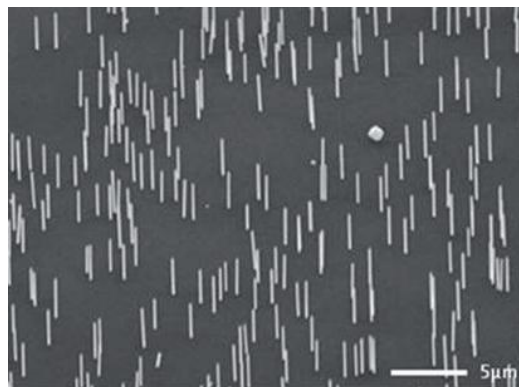


Figure I.42. Réseau des NFs de Ni [CHAN2012].

### III.5. Vapor-liquid-solid (VLS) et Solution-liquid-solid (SLS)

Ces techniques sont essentiellement adaptées pour la croissance de NFs semi-conducteurs. Leur principe général comprend deux étapes : le dépôt de nanoparticules métalliques (première phase), principalement Au, sur le substrat, qui feront office de catalyseur à la décomposition de précurseurs en phase liquide en solution (SLS) ou gazeuse (VLS) (deuxième phase) (figure I.43) [KIM2011, DAYEH2011, DUBROVSKII2011, BOULANGER2011, HUANG2011, PARK2011, HETZEL2011].

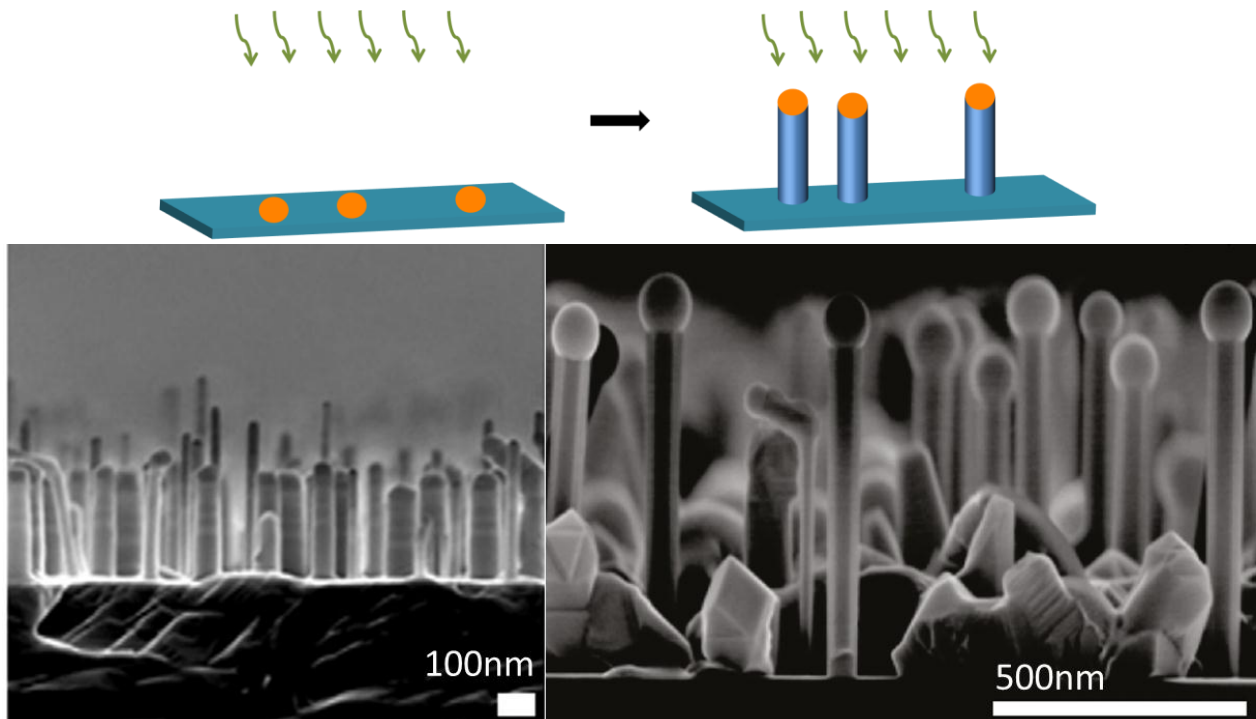


Figure I.43. Haut: représentation schématique des techniques VLS/SLS illustrant la croissance de NFs à partir de nanoparticules catalyseurs sur substrat. Bas : réseaux de NFs de GaAs obtenus par VLS par J.P. Boulanger et al. [BOULANGER2011] (à gauche) et V.G. Dubrovskii et al. [DUBROVSKII2011] (à droite).

Les NFs obtenus, en général des oxydes et des semi-conducteurs, ont une structure cristallographique monocristalline, des diamètres compris entre 10 et 200 nm et des longueurs jusqu'à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  [DUBROVSKII2011]. Récemment, ces méthodes de fabrication de NFs ont été utilisées pour l'élaboration de structures magnétiques. Beaucoup d'efforts sont investis pour l'élaboration de fils semi-conducteurs ferromagnétiques par dopage. Hiles *et al.* [HILSE2009] obtiennent des NFs de GaAs enrobés d'une couche de MnAs par la technique VLS sur un substrat de GaAs(111). En effet, après l'obtention du réseau des NFs de GaAs, une couche d' Au est déposée et formera des sites de nucléations sur les extrémités des NFs et servira comme

catalyseur pour l'enrobage par MnAs. Les NFs résultants ont une structure cœur/coquille avec une épaisseur modifiable de la couche de MnAs. Les propriétés magnétiques de ces structures ne sont pas très développées mais on observe une anisotropie planaire à 10 K, attribuée à l'orientation cristalline du MnAs. Rudolph *et al.* [RUDOLPH2009] élaborent un système similaire cœur/coquille avec des NFs obtenus par VLS et enrobés de GaMnAs. Dans ce cas l'anisotropie magnétique est perpendiculaire au plan du substrat, mais la température de Curie est inférieure à 20 K.

### III.6. Auto-organisation de nanoparticules magnétiques

La capacité d'auto-assemblage de particules magnétiques ayant une forte anisotropie magnétique a constitué le centre d'intérêt de plusieurs études, notamment pour leur potentielle application pour les médias d'enregistrement magnétique. Un matériau de choix est le FePt L1<sub>0</sub>, qui possède une forte anisotropie magnétocristalline uni-axiale de  $7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> [SUN2000]. Plusieurs études de synthèses par voie chimique [HARRELL2001, SRIVASTAVA2007JAP, KONG2013] ont été focalisées sur l'optimisation d'assemblés de nanoparticules de FePt obtenues par des dépôts de la solution sur les grilles d'observations microscopiques, après l'évaporation du solvant.

L'un des meilleurs résultats reporté a été obtenu par Sun *et al.* [SUN2000]. L'optimisation de la synthèse et du dépôt a conduit à des assemblés de nanoparticules de FePt L1<sub>0</sub> auto-organisées en réseaux de structure triangulaire ou cubique suivant les ligands utilisés pendant la synthèse (Figure I.44). Une taille de particules entre 4 et 6 nm est obtenue avec une faible dispersion (<5%) et un espacement de 1 à 4 nm entre particules. A température ambiante, les nanoparticules obtenues sont superparamagnétiques, et un recuit du réseau à 600°C permet d'induire la transition vers la phase ordonnée L1<sub>0</sub> du FePt à forte anisotropie. Cela se traduit par un comportement bloqué à température ambiante avec un champ coercitif de 6.5 kOe.

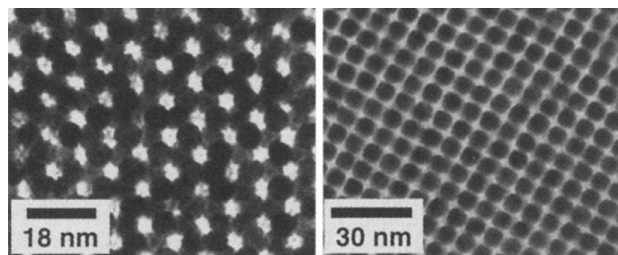


Figure I.44. Réseau triangulaire de nanoparticules de Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> (à gauche) et réseau cubique de nanoparticules de Fe<sub>52</sub>Pt<sub>48</sub> (à droite) obtenus par Sun *et al.* [SUN2000].

A l'aide d'une tête d'écriture/lecture statique, les auteurs réalisent un premier test d'enregistrement magnétique sur un réseau de nanoparticules de Fe<sub>48</sub>Pt<sub>52</sub> de 4 nm et présentant

une coercitivité planaire de  $H_C = 1800$  Oe. A température ambiante, ils montrent que l'aimantation au sein des nanoparticules est stable.

Au-delà de cette preuve de concept, le passage aux très hautes densités impose deux contraintes :

- des particules dans la phase ordonnée  $L1_0$  du FePt à forte anisotropie magnétocristalline [TERRIS2005]. Pour cela, un recuit à des températures  $> 600^\circ\text{C}$  serait nécessaire, difficile à contrôler du fait de la coalescence des grains.

- une orientation contrôlée de l'axe de facile aimantation qui doit être perpendiculaire, condition non établie au sein du réseau des nanoparticules de FePt  $L1_0$  obtenu par Sun *et al.*

Pour ces raisons, peu de réalisations ont réellement abouti.

### III.7. Techniques de croissance sur substrat en solution par décomposition d'un précurseur

Ces méthodes concernent principalement des nanofils d'oxydes semi-conducteurs. En général ceux-ci présentent des diamètres supérieurs à 10 nm. Vayssieres *et al.* [VAYSSIERES2003] font croître des NFs de ZnO monocristallins hcp de diamètres supérieurs à 10 nm et de quelques  $\mu\text{m}$  de longueur, sur différentes surfaces (Si, ZnO) par décomposition d'un précurseur de  $\text{Zn}^{II}$  en milieu aqueux (Figure I.45). Cette méthode permet de couvrir en une seule étape une grande surface avec la possibilité de croissance épitaxiale quand le substrat est adapté.

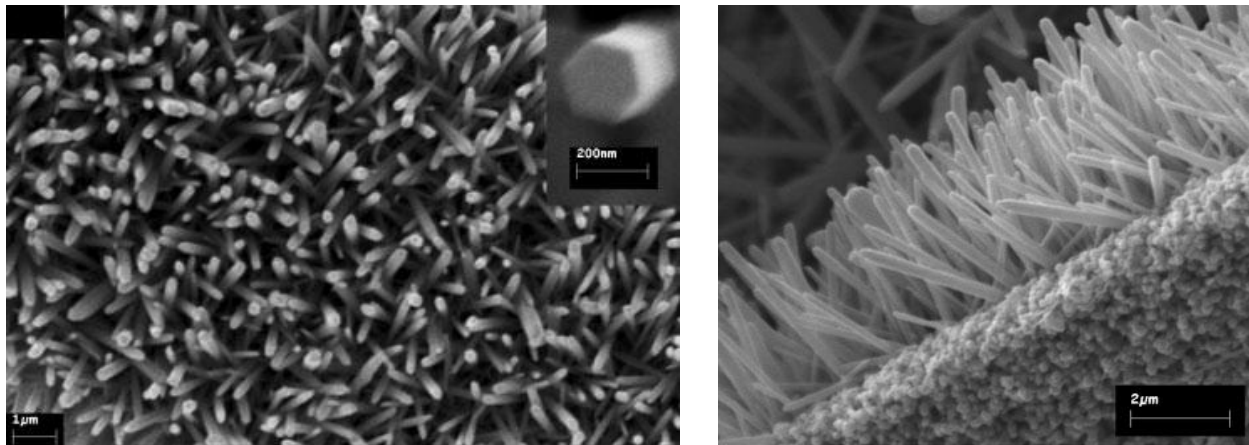


Figure I.45. Réseau de NFs de ZnO obtenu par décomposition d'un précurseur de  $\text{Zn}^{II}$  [VAYSSIERES2003].

Pour les matériaux magnétiques, à ce jour, le seul exemple rapporté concerne la synthèse d'un réseau de NFs d'oxyde de Fer par synthèse en milieu aqueux. La réduction sous  $\text{H}_2$  permet



d'obtenir un réseau de nanofils de Fe (Figure I.46). Ces NFs sont polycristallins et présentent des diamètres de 30 à 40 nm (Figure I.47) [VAYSSIERES2002].

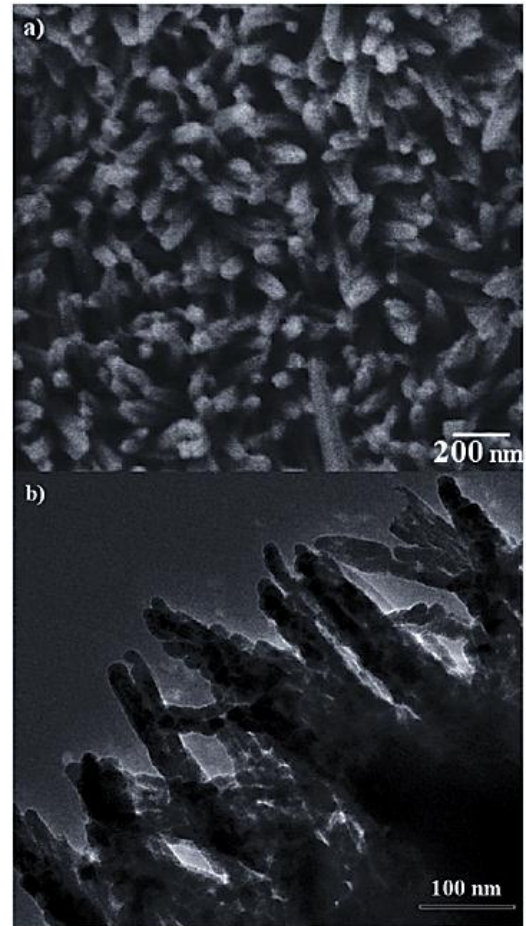
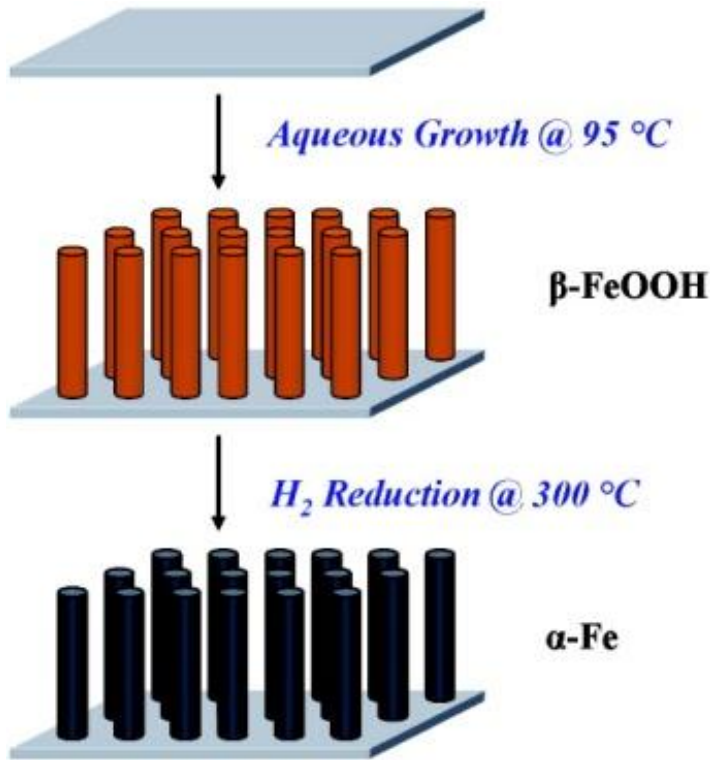


Figure I.46. Schéma du processus pour l'obtention des NFs de Fe [VAY2002].

Figure I.47. Observations MEB (a) et MET (b) d'une coupe transverse de NFs de Fe sur substrat [VAY2002].

Dans les méthodes de croissance PLD, CVD, VLS, SLS et sur substrat en solution décrites ci-dessus, la croissance s'initie en des points aléatoires du substrat. Les réseaux de NFs alors obtenus ne sont pas ordonnés. Les diamètres des NFs sont supérieurs à 10 nm (hormis ceux obtenus par Vidal *et al.*), ce qui conduit à des densités surfaciques modestes. D'autre part, aucune de ces méthodes de croissance de NFs (magnétique ou non) n'a abouti à des structures monocristallines. Cela se reflète négativement sur leurs propriétés magnétiques, avec une anisotropie magnétique largement inférieure à celle des structures monocristallines.

## IV. Tableau Synthétique

Le tableau ci-dessous regroupe une grande partie des travaux réalisés jusqu'à présent pour l'élaboration des réseaux de NFs de Co sur substrats, essentiellement en utilisant la méthode d'électrodéposition dans les membranes d'alumine. On présente la dimension des NFs obtenus, avec D : diamètre, C-C : distance entre les centres des plus proches voisins, et L : longueur. On présente également la cristallinité de structures obtenues (PC : Poly-Cristallin). L'axe de facile aimantation obtenu est également indiqué. Les champs coercitifs et les rémanences sont indiqués par rapport à l'axe de croissance des NFs.

Publication	Méthode d'élaboration	Dimensions	Cristallinité	Direction de l'axe de facile d'aimantation	$H_C$ (Oe) et $M_R/M_S$ (300K)
[GARCIA1999]	Electrodéposition	D: 170 à 220nm L : 60 $\mu$ m	PC	Axe facile // NFs	$H_C$ // : 80 $H_C \perp$ : 200 $M_R/M_S$ // : 0.1 $M_R/M_S \perp$ : 0.1
[STRIJKERS1999]	Electrodéposition	D: 20 et 100 nm L: 40 $\mu$ m	PC cfc-hcp Axe c hcp $\perp$ NFs	D 100nm: axe facile $\perp$ NFs D 20nm: Pas d'axe facile préférentiel L 40 $\mu$ m: axe facile $\perp$ NFs L 0.5 $\mu$ m: axe facile // NFs	$H_C$ // < 500 $H_C \perp$ < 500 $M_R/M_S$ // < 0.1 $M_R/M_S \perp$ < 0.1
[ALBRECHT2000]	Block Copolymère	D: 14nm L: 500nm	-	Pas d'axe facile clair.	$H_C$ // : 800 $H_C \perp$ : 700 $M_R/M_S$ // : 0.3 $M_R/M_S \perp$ : 0.5 <u>À 5K :</u> $H_C$ // : 3000 $H_C \perp$ : 2000 $M_R/M_S$ // : 0.4 $M_R/M_S \perp$ : 0.5
[ZENG2000(1)]	Electrodéposition	D: 10 à 20nm C-C 35nm L: 10 à 1000nm	PC hcp Orientation de l'axe c aléatoire	Axe facile // NFs	$H_C$ // : 2600 $H_C \perp$ : 500 $M_R/M_S$ // : 0.9 $M_R/M_S \perp$ : 0.12
[SKOMSKY2000]	Electrodéposition	D: 9 nm L: 10 à 1000nm	PC	-	$H_C$ // : 2200
[HENRY2001]	Electrodéposition	D: 30 à 450nm L: 10 et 20 $\mu$ m	PC hcp D < 50nm : Axe c hcp //NFs D > 50nm : Axe c hcp $\perp$ NFs	Axe facile // NFs	$H_C$ // : 3000 $H_C \perp$ : 500 $M_R/M_S$ // : 1 $M_R/M_S \perp$ : 0.05
[SHIBAUCHI 2001]	Electrodéposition dans un moule de diblock copolymère	D: 14nm C-C: 24nm L: 500nm	-	Légère différence entre // et $\perp$ . Axe facile $\perp$ NFs associé aux interactions dipolaires	$H_C$ // : 800 $H_C \perp$ : 800 $M_R/M_S$ // : 0.3 $M_R/M_S \perp$ : 0.5 <u>À 5K :</u> $H_C$ // : 2700 $H_C \perp$ : 2000 $M_R/M_S$ // : 0.5 $M_R/M_S \perp$ : 0.5



[BANTU2001]	Electrodéposition	D: 100 à 400nm L ≤ 6μm AR = 10	PC Une tendance hcp, axe c ⊥ NF.	En augmentant L, axe facile passe de // à ⊥ aux NFs	H <sub>C</sub> // : 200 H <sub>C</sub> ⊥ : 300 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.12 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.06
[ZENG2002]	Electrodéposition	D: 5 à 40nm L: 1 à 5μm	PC cfc-hcp Orientation de l'axe c aléatoire	Axe facile // NFs	H <sub>C</sub> // : 2200 <u>À 2K :</u> H <sub>C</sub> // : 2800
[ROSS2002]	Electrodéposition	D: 57 à 180nm L: 66 à 400nm	PC	AR ≈ 1 : axe facile ⊥ NFs AR ≈ 5 : axe facile // NF	H <sub>C</sub> // : 200 H <sub>C</sub> ⊥ : 100 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.12 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.08
[CHAURE2005]	Electrodéposition	D: 100nm L: 20 à 25μm	PC hcp Axe c hcp ⊥ NFs	-	H <sub>C</sub> // : 160 H <sub>C</sub> ⊥ : 160 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.05 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.05
[SRIVASTAVA 2007]	Réduction borohydrure d'un sel de Co dans une membrane	D: 35 et 200 nm L: 30 et 65μm Respect.	PC hcp	Comportement quasi similaire pour les hystérésis avec H // ou ⊥ NFs.	H <sub>C</sub> // : 500 H <sub>C</sub> ⊥ : 500 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.25 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.20
[LIU2008]	Electrodéposition	D: 90nm L : 10μm	PC hcp Axe c hcp ⊥ NFs	Axe facile // NFs	H <sub>C</sub> // : 1100 H <sub>C</sub> ⊥ : 15 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.7 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.02
[WANG2008]	Electrodéposition	D: 30nm C-C: 100nm AR = 10	-	-	H <sub>C</sub> // : 2000 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.7
[SANCHEZ2009]	Electrodéposition	D: 30 et 50nm L : 1 à 6μm	D 30nm : PC cfc D 50nm : PC cfc-hcp, axe c hcp ⊥ NFs	D 30nm: axe facile // NFs D 50nm: Pas d'axe facile préférentiel	H <sub>C</sub> // : 1000 H <sub>C</sub> ⊥ : 500 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.45 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.2 <u>À 5K :</u> H <sub>C</sub> // : 700 H <sub>C</sub> ⊥ : 400 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.25 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.15
[SCHLORB2010]	Electrodéposition	AR = 150	PC hcp-cfc Axe c hcp ⊥ NFs	cfc : axe facile // NFs hcp : pas d'axe facile privilégié	H <sub>C</sub> // : 1000 H <sub>C</sub> ⊥ : 300 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.44 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.10 <u>À 5K :</u> H <sub>C</sub> // : 1000 H <sub>C</sub> ⊥ : 400 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.3 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.1
[SCHIO2010]	PLD	D: 3 et 5nm L: 100nm	PC cfc-hcp	Axe facile // NFs	D = 3nm H <sub>C</sub> // : 300 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.36 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.04 à 20 K H <sub>C</sub> // : 4680 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> // : 0.92 M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub> ⊥ : 0.13

					$D = 5 \text{ nm}$ $H_C // : 1310$ $M_R/M_S // : 0.80$ $M_R/M_S \perp : 0.15$ <u>A 20 K :</u> $H_C // : 2380$ $M_R/M_S // : 0.80$ $M_R/M_S \perp : 0.31$
[PIROTA2011]	Electrodéposition	D: 35nm C-C: 140nm L: 1125 à 2250 nm.	PC hcp-cfc Axe c hcp $\perp$ NFs	Axe facile // NFs	$H_C // : 1000$ $H_C \perp : 700$ $M_R/M_S // : 0.35$ $M_R/M_S \perp : 0.20$
[AHMAD2011]	Electrodéposition	D: 50nm L: 10 $\mu$ m	PC cfc-hcp Axe c hcp $\perp$ NFs	Axe facile // NFs	$H_C // : 190$ $H_C \perp : 130$ $M_R/M_S // : 0.3$ $M_R/M_S \perp : 0.2$
[SHIMIZU2011]	Electrodéposition	D: 15nm L: 200nm	PC hcp Orientation de l'axe c aléatoire	Axe facile // NFs	$H_C // : 1500$ $H_C \perp : 200$ $M_R/M_S // : 0.4$ $M_R/M_S \perp : 0.4$
[VIVAS2011]	Electrodéposition	D: 35nm L: 120 à 1000nm C-C: 105nm	PC cfc-hcp	-	$H_C // : 2000$ $M_R/M_S // : 0.7$
[VAZQUEZ2011]	Electrodéposition	D: 35 nm C-C : 140	PC cfc-hcp	-	$H_C // : 1700$ $H_C \perp : 600$ $M_R/M_S // : 0.2$ $M_R/M_S \perp : 0.3$
[FAN2012]	Electrodéposition	D: 40nm C-C: 100nm L > 500nm	PC hcp axe c $\perp$ NFs ou PC cfc	hcp : pas d'axe facile privilégié : cfc : axe facile // NFs	$H_C // : 1200$ $H_C \perp : 300$ $M_R/M_S // : 0.6$ $M_R/M_S \perp : 0.2$
[LAVIN2012]	Electrodéposition	D: 50nm C-C : 100nm L: 5 $\mu$ m	-	-	$(H_C //)/(H_C //)=1$ $(H_C \perp)/(H_C //)$ $=0.2$ $M_R/M_S // : 0.95$ $M_R/M_S \perp : 0.1$
[VIDAL2012]	PLD	D: 3 nm L: 100nm	PC cfc-hcp Axe c hcp à 54.7° de l'axe des NFs	Axe facile // NFs	$H_C // : 200$ <u>A 20K :</u> $H_C // : 5500$
[CATTANEO2012]	Electrodéposition	D: 27-50-250nm L: 13.6-14.4-9.3 $\mu$ m	PC hcp Axe c hcp // NFs	Axe facile // NFs	$H_C // : 2620$ $H_C \perp : 1600$ $M_R/M_S // : 0.87$ $M_R/M_S \perp : 0.29$
[DAS2012]	Electrodéposition	D: 50 et 150nm C-C : 250 et 185nm L: 200nm à 20 $\mu$ m	PC hcp Axe c hcp $\perp$ NFs	En augmentant L l'axe facile se retourne de // à $\perp$ aux NFs.	$60 < H_C < 540$ $0.04 < M_R/M_S < 0.45$
[HUANG2012]	Electrodéposition	D: 55 et 100 et 150nm L: ~30 $\mu$ m	PC hcp	La cristallinité du Co est modifiable par la densité du courant au cours de l'électrodéposition, et par leurs diamètres	$H_C // : 800$ $H_C \perp : 100$ $M_R/M_S // : 0.2$ $M_R/M_S \perp : 0.2$

[RAMAZANI2012]	Electrodéposition	D: 30nm C-C : 130nm L: ~5µm	PC hcp Axe c hcp // NFs	Axe facile // NFs	$H_C //$ : 3500 $H_C \perp$ : 1500 $M_R/M_S //$ : 0.95 $M_R/M_S \perp$ : 0.17
[VIVAS2012APL]	Electrodéposition	D: 50nm C-C : 155nm L: 3µm à 30µm	PC hcp	Axe facile // NFs	$H_C //$ : 2000 $H_C \perp$ : 100 $M_R/M_S //$ : 0.75 $M_R/M_S \perp$ : 0.05
[VIVAS2012JAP]	Electrodéposition	D: 35nm C-C : 140nm L: 300nm à 40µm	PC cfc-hcp Axe c hcp $\perp$ NFs	Transition cfc à hcp en augmentant la longueur.	$H_C //$ : 450 <u><math>\Delta</math> 50K :</u> $H_C //$ : 140
[VIV2012PRB]	Electrodéposition	D: 35nm L: 2.5µm	PC hcp	Axe facile // NFs	$H_C //$ : 620 $H_C \perp$ : 420 $M_R/M_S //$ : 0.38 $M_R/M_S \perp$ : 0.23
[VIVAS2013]	Electrodéposition	D: 35 à 75nm C-C : 140 à 180nm L: 120nm	PC cfc-hcp	Axe facile // NFs	$H_C //$ : 1700 $H_C \perp$ : 200 $M_R/M_S //$ : 0.73 $M_R/M_S \perp$ : 0.02
[SCHIO2013]	PLD	D: 3 et 5nm L: 100nm	PC cfc-hcp Axe c hcp à 54.7° de l'axe des NFs	Axe facile // NFs	D = 3 nm $H_C //$ : 200 <u><math>\Delta</math> 20K :</u> $H_C //$ : 5500  D = 5 nm $H_C //$ : 1500 <u><math>\Delta</math> 20K :</u> $H_C //$ : 2500
[PROENCA2013]	Electrodéposition	D: 40-50-65 nm AR > 20	PC	Axe facile // NFs	$H_C //$ : 1500 $H_C \perp$ : 600 $M_R/M_S //$ : 0.7 $M_R/M_S \perp$ : 0.2
[RAMAZANI2014]	Electrodéposition	D: 25 nm C-C : 90 nm L = 0.2 – 3 µm	PC ou monocristallin hcp (axe c hcp // NFs) après corrosion de la partie inférieur du réseau.	Axe facile // NFs	$H_C //$ : 4800 $H_C \perp$ : 500 $M_R/M_S //$ : 1 $M_R/M_S \perp$ : 0.09

## V. Conclusion

Dans ce premier chapitre, j'ai présenté les diverses techniques d'élaboration des réseaux de nanoparticules magnétiques sur substrat, en particuliers les réseaux de NFs et leurs propriétés structurales et magnétiques.

Dans la vision de son intégration dans les dispositifs macroscopiques, un réseau de NFs magnétiques idéal doit réunir de bonnes propriétés magnétiques (forte anisotropie, faible distribution de champ de retournement...) et structurales (faible taille latérale pour de fortes densité, cristallographie hcp, ...). Ainsi, pour des applications dans les médias d'enregistrement magnétique, les NFs de Co doivent posséder une forte énergie d'anisotropie magnétique  $K_{\text{eff}} \times V$ . Cela est nécessaire pour stabiliser l'aimantation au sein des NFs et vaincre l'énergie thermique provoquant sa relaxation. Réduire le volume de la particule (ou sa surface latérale sur le substrat) pour obtenir les fortes densités requises dans les disques durs, nécessite une forte anisotropie magnétique, pour assurer une énergie  $K_{\text{eff}} \times V \geq 40 k_B T$  (et une stabilité d'aimantation  $> 10$  ans). En plus, de manière à pouvoir synchroniser la position de la tête d'écriture/lecture du dispositif avec la position de la particule à adresser, un réseau de faible rugosité de particules organisées à très large échelle serait indispensable, et dont la surface doit être protégée contre la corrosion.

Remplir le cahier de charge présenté ci-dessus représente un grand défi vu les limites, en terme de densité de particules obtenue, des méthodes « classiques » d'élaboration des réseaux de NFs magnétiques sur les substrats (1 Tbit/in<sup>2</sup>). Une méthode de croissance des particules par voie chimique purement bottom-up, avec des étapes de travail limitées, serait bien souhaité.

Au sein de l'équipe 'Nanostructures et Chimie Organométallique' au LPCNO, K. Soulantica *et al.* ont développé une technique de croissance de NBs de Co en solution reposant sur la décomposition organométallique d'un précurseur de Co en présence de ligands organiques. Dans le Chapitre 2, cette méthode de croissance est présentée. Celle-ci est adaptée pour l'obtention d'un réseau de NBs/NFs de Co directement sur différentes surfaces métalliques 2D. Une étude structurale et magnétique détaillée suivra pour une caractérisation approfondie des structures obtenues.

## VI. Références

- [ABO2013] G. S. Abo, Y. K. Hong, J. Park, J. Lee, W. Lee, and B. C. Choi, IEEE Transactions on Magnetics 49, 4937 (2013).
- [AHARONI1997] A. Aharoni, Journal of Applied Physics 82, 1281 (1997).
- [AHMAD2011] N. Ahmad, J. Y. Chen, J. Iqbal, W. X. Wang, W. P. Zhou, and X. F. Han, Journal of Applied Physics 109, 07A331 (2011).
- [ALBRECHT2000] T. Thurn-Albrecht, Science 290, 2126 (2000).
- [ALBRECHT2009] Nanoscale Magnetic Materials and Applications – Springer (2009).
- [ALBRECHT2013] T. R. Albrecht, D. Bedau, E. Dobisz, H. Gao, M. Grobis, O. Hellwig, D. Kercher, J. Lille, E. Marinero, K. Patel, R. Ruiz, M. E. Schabes, L. Wan, and D. Weller, IEEE Transactions on Magnetics 49, 773 (2013).
- [ALPHANDERY2011] E. Alphandéry, S. Faure, O. Seksek, F. Guyot, and I. Chebbi, ACS Nano 5, 6279 (2011).

- [BANTU2001] A. K. M. Bantu, J. Rivas, G. Zaragoza, M. A. López-Quintela, and M. C. Blanco, *Journal of Applied Physics* 89, 3393 (2001).
- [BERGER2005] A. Berger, Y. Xu, and B. Lengsfeld, *IEEE Transactions on Magnetics* 41, 3178 (2005).
- [BLACK2000] A. C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* 290, 1131 (2014).
- [BODKER1994] S. L. F. Bodker, S. Morup, *Physical Review Letters* 72, 282 (1994).
- [BOULANGER2011] J. P. Boulanger and R. R. LaPierre, *Journal of Crystal Growth* 332, 21 (2011).
- [BROWN1963] W. F. Brown, *Physical Review* 130, 1677 (1963).
- [BRUNO1988] C. Chappert and P. Bruno, *Journal of Applied Physics* 64, 5736 (1988).
- [CAO2008] G. Cao and D. Liu, *Advances in Colloid and Interface Science* 136, 45 (2008).
- [CATTANEO2012] L. Cattaneo, S. Franz, F. Albertini, P. Ranzieri, A. Vicenzo, M. Bestetti, and P. L. Cavallotti, *Electrochimica Acta* 85, 57 (2012).
- [CHAN2012] K. T. Chan, J. J. Kan, C. Doran, L. Ouyang, D. J. Smith, and E. E. Fullerton, *Philosophical Magazine* 92, 2173 (2012).
- [CHARRAP1997] S. Charap, P. Lu, and Y. He, *IEEE Transactions On Magnetics* 33, 978 (1997).
- [CHAURE2005] N. B. Chaure, P. Stamenov, F. M. F. Rhen, and J. M. D. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290, 1210 (2005).
- [CHENG2001] J. Cheng, C. Ross, and V. Chan, *Advanced Materials* 1174 (2001).
- [CHOI2008] H. Choi and K. Kim, *Metallic nanostructures US 2008/0206555*.
- [COEY2002] J.M.D. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 248, 441 (2002).
- [CULLITY] *Introduction to magnetic materials*, Wiley, IEEE Press.
- [DAS2012] B. Das, K. Mandal, P. Sen, A. Bakshi, and P. Das, *Physica B: Condensed Matter* 407, 3767 (2012).
- [DAYEH2011] S. Dayeh, J. Wang, N. Li, J. Y. Huang, A. V. Gin, and S. T. Picraux, *Nano Letters* 11, 4200 (2011).
- [DEVILLERS2007] T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, *Physica Status Solidi* 204, 130 (2007).
- [DORMANN1981] J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.* 16, 275 (1981).
- [DOVA1999] P. Dova, H. Laidler, K. O'Grady, *Journal of Applied Physics* 85, 2775 (1999).
- [DUBROVSKII2011] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, N. V. Sibirev, F. Jabeen, J. C. Harmand, and P. Werner, *Nano Letters* 11, 1247 (2011).
- [ENCINAS2001] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, and U. Ebels, *Physical Review B* 63, 104415 (2001).
- [FAN2012] X. Fan, H. N. Hu, S. M. Zhou, M. Yang, J. Du, and Z. Shi, *Chinese Physics Letters* 29, 077802 (2012).
- [FARRELL2010] R. Farrell, N. Petkov, M. A. Morris, and J. D. Holmes, *Journal of Colloid and Interface Science* 349, 449 (2010).
- [FERNANDEZ1996] A. Fernandez and P. Bedrossian, *IEEE Transactions on Magnetics* 32, 4412 (1996).
- [FREI1957] E. Frei, S. Shtrikman, and D. Treves, *Physical Review* 106, 446 (1957).
- [GARCIA1998] J. Garcia-Otero, A. Garcia-Bastida, and J. Rivas, *Journal of Magnetism and Magnetic Material* 189, 377 (1998).
- [GARCIA1999] J. M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Applied Physics* 85, 5480 (1999).
- [GAUNT1986] P. Gaunt, *Journal of Applied Physics* 59, 4129 (1986).
- [GHADDAR2011] A. Ghaddar, F. Gloaguen, J. Gieraltowski, and C. Tannous, *Physica B: Condensed Matter* 406, 2046 (2011).

[GREAVES2008] S. J. Greaves, Y. Kanai, and H. Muraoka, *IEEE Transactions on Magnetics* 44, 3430 (2008).

[GRIMSDITCH1998] M. Grimsditch, Y. Jaccard, and I. Schuller, *Physical Review B* 58, 11539 (1998).

[HAMLEY2003] I. Hamley, *Nanotechnology* 14, R39, (2003).

[HAN2003] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo, and Y. H. Wu, *Journal of Applied Physics* 93, 9202 (2003).

[HAO2002] Y. Hao, F. J. Castaño, C. A. Ross, B. Vögeli, M. E. Walsh, and H. I. Smith, *Journal of Applied Physics* 91, 7989 (2002).

[HARRELL2007] J. W. Harrell, S. Wang, D. E. Nikles, and M. Chen, *Applied Physics Letters* 79, 4393 (2001).

[HELLWIG2010] O. Hellwig, J. K. Bosworth, E. Dobisz, D. Kercher, T. Hauet, G. Zeltzer, J. D. Risner-Jamtegaard, D. Yaney, and R. Ruiz, *Applied Physics Letters* 96, 052511 (2010).

[HENRY2001] Y. Henry, K. Ounadjela, and L. Piraux, *The European Physical* 54, 35 (2001).

[HETZEL2011] M. Hetzel, A. Lugstein, C. Zeiner, T. Wójcik, P. Pongratz, and E. Bertagnolli, *Nanotechnology* 22, 395601 (2011).

[HILSE2009] M. Hilse, Y. Takagaki, J. Herfort, M. Ramsteiner, C. Herrmann, S. Breuer, L. Geelhaar, and H. Riechert, *Applied Physics Letters* 95, 133126 (2009).

[HUANG2011] S. Huang, Y. Wu, X. Zhu, L. Li, Z. Wang, L. Wang, and G. Lu, *Journal of Applied Physics* 109, 084328 (2011).

[HUANG2012] G.F. Huang, W.Q. Huang, L.L. Wang, B. S. Zou, and A. Pan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 4043 (2012).

[IWASAKI1975] S. Iwasaki and K. Takemura, *Magnetics, IEEE Transactions On Magnetics*, 1173 (1975).

[IWASAKI1978] S. Iwasaki and Y. Nakamura, *Magnetics, IEEE Transactions On Magnetics*, 436 (1978).

[IWASAKI1979] S. Iwasaki, *Magnetics, IEEE Transactions On Magnetics*, 1456 (1979).

[JIANG2004] J. C. Jiang, L. L. Henry, K. I. Gnanasekar, C. L. Chen, and E. I. Meletis, *Nano Letters* 4, 741 (2004).

[JOHNSON1996] M. T. Johnson, P.J.H. Bloemen, F.J.A. den Broeder, and J.J. de Vries. *Rep. Prog. Phys.*, 59, 1409, (1996).

[KIM2011] H. Kim, Y. H. Park, I. Kim, J. Kim, H. J. Choi, and W. Kim, *Applied Physics A* 104, 23 (2011).

[KONG2013] J. Z. Kong, A. D. Li, M. Y. Gao, Q. Y. Yan, and D. Wu, *Acta Physica Polonica A* 123, 173 (2013).

[LAVIN2012] R. Lavín, C. Gallardo, J. L. Palma, J. Escrig, and J. C. Denardin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 2360 (2012).

[LEDERMAN1995] M. Lederman, R. O'Barr, and S. Schultz, *IEEE Transactions On Magnetics* 31, 3793 (1995).

[LIU2008] Z. Liu, P. C. Chang, C. C. Chang, E. Galaktionov, G. Bergmann, and J. G. Lu, *Advanced Functional Materials* 18, 1573 (2008).

[LONIGRO2007] L. Nigro, G. Malandrino *ACS Nano*, Oct;1(3) 183-90 (2007).

[LUIS2002] F. Luis, J. Torres, L. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J. L. Maurice, and A. Vaurès, *Physical Review B* 65, 094409 (2002).

[MARTIN2003] J. Martin, J. Nogues, and K. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 256 256, 449 (2003).

[MARTINEZ2013] J. M. Martínez-Huerta, J. De La Torre Medina, L. Piraux, and a Encinas, *Journal of Physics : Condensed Matter* 25, 226003 (2013).

[MASUDA1995] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* 268, 1466 (1995).

[MCDANIEL2005] T. W. McDaniel, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, R315 (2005).

[MOHADDES2004] L. Mohaddes-Ardabili, *Nature Materials* 3, 533 (2004).

[NEEL1951] L. Néel, *J. Phys. Radium* 12, 339 (1951).

[NIELSH2001] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer, and H. Kronmüller, *Applied Physics Letters* 79, 1360 (2001).

[OBARR1997] R. O'Barr and S. Schultz, *Journal of Applied Physics* 81, 5458 (1997).

[OLIVEIRA2008] A. Oliveira, S. Rezende, and a. Azevedo, *Physical Review B* 78, 024423 (2008).

[OLIVEIRA2010] A. B. De Oliveira, G. L. Da Silva, S. M. Rezende, and A. Azevedo, *Journal of Physics: Conference Series* 200, 072023 (2010).

[ONO1989] F. Ono and H. Maeta, *Physica B: Condensed Matter* 161, 134 (1989).

[PARK2009] S. Park, D. H. Lee, J. Xu, B. Kim, S. W. Hong, U. Jeong, T. Xu, and T. P. Russell, *Science* 323, 1030 (2009).

[PARK2011] Y.H. Park, J. Kim, H. Kim, I. Kim, K.Y. Lee, D. Seo, H.J. Choi, and W. Kim, *Applied Physics A* 104, 7 (2011).

[PIRAMANAYAGAM2009] S. N. Piramanayagam, K. Srinivasan, H. K. Tan, B. C. Lim, and S. K. Wong, *IEEE Transactions on Magnetics* 45, 793 (2009).

[PIROTA2011] K. R. Pirola, F. Béron, D. Zanchet, T. C. R. Rocha, D. Navas, J. Torrejón, M. Vazquez, and M. Knobel, *Journal of Applied Physics* 109, 083919 (2011).

[PIROTA2011] K. R. Pirola, F. Béron, D. Zanchet, T. C. R. Rocha, D. Navas, J. Torrejón, M. Vazquez, and M. Knobel, *Journal of Applied Physics* 109, 083919 (2011).

[RAMAZANI2012] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, and G. Seyedi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 1826 (2012).

[RAMAZANI2014] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, and a. H. Montazer, *Journal of Applied Physics* 115, 113902 (2014).

[RESPAUD1998] M. Respaud, J. Broto, H. Rakoto, A. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, a. Mosset, J. Osuna, T. Ely, C. Amiens, and B. Chaudret, *Physical Review B* 57, 2925 (1998).

[RICHTER2007] H. J. Richter, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, R149 (2007).

[ROSS2002] C. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Cheng, M. Farhoud, T. Savas, H. Smith, W. Schwarzacher, F. Ross, M. Redjda, and F. Humphrey, *Physical Review B* 65, 144417 (2002).

[ROUSSEAUX1995] F. Rousseaux, E. Cambril, M.F. Rayet, C. Chappert, N. Bardou, B. Bartenlian, P. Veillet. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 13, 2787 (1995).

[RUDOLPH2009] A. Rudolph, M. Soda, M. Kiessling, T. Wojtowicz, D. Schuh, W. Wegscheider, J. Zweck, C. Back, and E. Reiger, *Nano Letters* 9, 3860 (2009).

[RUIZ2008] R. Ruiz, H. Kang, F. a Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Science* 321, 936 (2008).

[RUIZ2011] R. Ruiz, E. Dobisz, and T. R. Albrecht, *ACS Nano* 5, 79 (2011).

[SANCHEZ2009] J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M. Multigner, P. Marin, A. Hernando, and G. Rivero, *Physical Review B* 80, 184424 (2009).

[SCHIO2010] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, and V. H. Etgens, *Physical Review B* 82, 094436 (2010).

[SCHIO2013] P. Schio, F. J. Bonilla, Y. Zheng, D. Demaille, J. Milano, A. J. A. de Oliveira, and F. Vidal, *Journal of Physics. Condensed Matter*, 25, 056002 (2013).

[SCHLORB2010] H. Schlörb, V. Haehnel, M. S. Khatri, A. Srivastav, A. Kumar, L. Schultz, and S. Fähler, *Physica Status Solidi (B)* 247, 2364 (2010).

[SELLMYER2001] D. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 433, (2001).

[SERLETIS2012] C. Serletis and K. G. Efthimiadis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 2547 (2012).

[SHABES2008] M. E. Schabes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 2880 (2008).

[SHIBAUSHI2001] T. Shibauchi and L. Krusin-Elbaum, *Journal of Magnetism and magnetic materials* 230, 1553 (2001).

[SHIMIZU2011] T. Shimizu, K. Aoki, Y. Tanaka, T. Terui, and S. Shingubara, *Japanese Journal of Applied Physics* 50, 06GE01 (2011).

[SHIROISHI2009] Y. Shiroishi, K. Fukuda, I. Tagawa, H. Iwasaki, S. Takenoiri, H. Tanaka, H. Mutoh, and N. Yoshikawa, *IEEE Transactions on Magnetics* 45, 3816 (2009).

[SHYLES2010] S. Shylesh, V. Schünemann, and W. R. Thiel, *Angewandte Chemie* 49, 3428 (2010).

[SKOMSKI2000] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng, and D. Sellmyer, *Physical Review B* 62, 3900 (2000).

[SKOMSKI2003] R. Skomski *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, 841 (2003).

[SMITH2009] D. T. Smith, J. O. Rantschler, V. Kalatsky, P. Ruchhoeft, S. Khizroev, and D. Litvinov, *IEEE Transactions on Magnetics* 45, 3554 (2009).

[SRINIVASAN2010] K. Srinivasan, S. N. Piramanayagam, and Y. S. Kay, *Journal of Applied Physics* 107, 033901 (2010).

[SRIVASTAVA2007JAP] C. Srivastava, J. Balasubramanian, C. H. Turner, J. M. Wiest, H. G. Bagaria, and G. B. Thompson, *Journal of Applied Physics* 102, 104310 (2007).

[SRIVASTAVA2007MMT] A. K. Srivastava, R. S. Singh, K. E. Sampson, V. P. Singh, and R. V. Ramanujan, *Metallurgical and Materials Transactions A* 38, 717 (2007).

[STONER1948] A. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 240, 599 (1948).

[STREET1949] R. Street and J. Woolley, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 562, (1949).

[STRIJKERS1999] G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, M. a. a. Broeksteeg, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, *Journal of Applied Physics* 86, 5141 (1999).

[SUN2000] S. Sun, C. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* 287, 1989 (2000).

[SUN2005] L. Sun, Y. Hao, C.L. Chien, and P. C. Searson, *IBM Journal of Research and Development* 49, 79 (2005).

[TAGAWA1991] I. Tagawa and Y. Nakamura, *IEEE Transactions on Magnetics* 27, 4975 (1991).

[TANG2010] R. Tang, P. Ho, and B. C. Lim, *Thin Solid Films* 518, 5813 (2010).

[TARDIF2010] S. Tardif, S. Cherifi, M. Jamet, *Applied Physics Letters* 97, 062501 (2010).

[TERRIS2005] B. D. Terris and T. Thomson, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, R199 (2005).

[TERRIS2009] B. D. Terris, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 512 (2009).

[THURN-ALBRECHT2000] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science* 290, 2126 (2000).



[ULBRICH2010] T. C. Ulbrich, C. Bran, D. Makarov, O. Hellwig, J. D. Risner-Jamtgaard, D. Yaney, H. Rohrmann, V. Neu, and M. Albrecht, *Physical Review B* 81, 054421 (2010).

[VAZQUEZ2004] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirota, a. Asenjo, D. Navas, J. Velázquez, P. Vargas, and C. Ramos, *The European Physical Journal B* 40, 489 (2004).

[VAZQUEZ2011] M. Vázquez and L. G. Vivas, *Physica Status Solidi (B)* 248, 2368 (2011).

[VAYSSIERES2002] L. Vayssieres, L. Rabenberg, A. Manthiram, *Nanoletters* 2, 1393 (2002).

[VAYSSIERES2003] L. Vayssieres, *Advanced Materials* 15, 464 (2003).

[VICTORA1989] R. Victora, *Physical Review Letters* 63, 457 (1989).

[VIDAL2009] F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, D. Demaille, P. Schio, E. Fonda, and B. Vodungbo, *Applied Physics Letters* 95, 152510 (2009).

[VIDAL2012] F. Vidal, Y. Zheng, P. Schio, F. J. Bonilla, M. Barturen, J. Milano, D. Demaille, E. Fonda, J. A. de Oliveira, and V. H. Etgens, *Physical Review Letters* 109, 117205 (2012).

[VIVAS2011] L. G. Vivas, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vazquez, *Applied Physics Letters* 98, 232507 (2011).

[VIVAS2012APL] L. G. Vivas, J. Escrig, D. G. Trabada, G. a. Badini-Confalonieri, and M. Vázquez, *Applied Physics Letters* 100, 252405 (2012).

[VIVAS2012PRB] L. G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. C. Leitao, and J. P. Araujo, *Physical Review B* 85, 035439 (2012).

[VIVAS2012JAP] L. G. Vivas, M. Vázquez, V. Vega, J. García, W. O. Rosa, R. P. del Real, and V. M. Prida, *Journal of Applied Physics* 111, 07A325 (2012).

[VIVAS2013] L. G. Vivas, Y. P. Ivanov, D. G. Trabada, M. P. Proenca, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vázquez, *Nanotechnology* 24, 105703 (2013).

[WANG2008] N. Wang, Y. Cai, and R. Q. Zhang, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 60, 1 (2008).

[WERNSDORFER1996] W. Wernsdorfer, B. Boudin, D. Mailly, *Physical Review Letters* 77, 1873 (1996).

[WOLTERS DORF2007] G. Woltersdorf and C. Back, *Physical Review Letters* 99, 227207 (2007).

[WOOD2009] R. Wood, M. Williams, A. Kavcic, and J. Miles, *IEEE Transactions on Magnetics* 45, 917 (2009).

[YANG2007(1)] J. K. W. Yang and K. K. Berggren, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25, 2025 (2007).

[YANG2007(2)] X. Yang, S. Xiao, W. Wu, Y. Xu, K. Mountfield, R. Rottmayer, K. Lee, D. Kuo, and D. Weller, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25, 2202 (2007).

[YIN2001] A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, and J. M. Xu, *Applied Physics Letters* 79, 1039 (2001).

[YUAN2008APL] H. Yuan and D. E. Laughlin, *Applied Physics Letters* 93, 102511 (2008).

[YUAN2008JAP] H. Yuan, D. E. Laughlin, X. Zhu, and B. Lu, *Journal of Applied Physics* 103, 07F513 (2008).

[ZENG2000(1)] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, *Journal of Applied Physics* 87, 4718 (2000).

[ZENG2000(2)] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun, *Nature* 420, 395 (2002).

[ZENG2002] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. Sellmyer, *Physical Review B* 65, 134426 (2002).

[ZHU2008] J.G. Zhu, X. Zhu, and Y. Tang, *IEEE Transactions on Magnetics* 44, 125 (2008).

## **CHAPITRE 2. CROISSANCE EPITAXIALE PAR VOIE CHIMIQUE DE NANOFILS DE Co SUR DES SURFACES METALLIQUES CRISTALLINES**



## I. Introduction

Les nanostructures magnétiques unidimensionnelles, comme les nano-bâtonnets (NBs), nano-fils (NFs) ou nanotubes peuvent être de bons candidats en enregistrement magnétique haute densité, pourvu que ces nanostructures soient organisées sur une surface 2D, et remplissant le cahier des charges discuté dans la conclusion du Chapitre 1. Par ailleurs, afin de maximiser la densité surfacique, il serait bon d'obtenir un réseau triangulaire et ce avec de grandes longueurs de corrélation afin de favoriser l'adressage individuel. En effet, dans la technologie BPM il serait nécessaire de synchroniser la tête d'écriture/lecture avec le motif du réseau BPM. Autre point indispensable, une faible rugosité de surface serait requise. Egalement, l'anisotropie magnétique de la structure (NB/NF dans notre cas) doit être perpendiculaire et élevée dans le but d'assurer une stabilité de son aimantation comme discuté dans la Chapitre 1.II.3.d.

La nouvelle méthode de croissance des NBs/NFs de Co présentées dans ce chapitre comprend deux étapes : (i) la croissance par voie physique d'une couche mince métallique monocristalline sur un substrat par pulvérisation cathodique, et (ii) une reprise de croissance par voie chimique en solution pour la croissance des nanostructures de Co (Figure II.1).

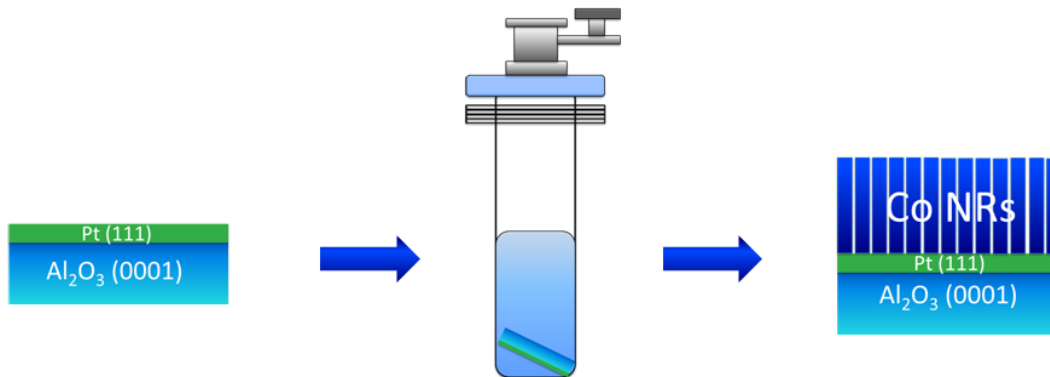


Figure II.1. Processus de d'élaboration de nanostructures de Co sur des surfaces métalliques.

Le bâti de dépôt des couches minces de l'équipe Nanomagnétisme du LPCNO est couplé à une boîte à gants sous Ar (figure II.2). Toutes les étapes de la synthèse se déroulent alors sous atmosphère contrôlée.

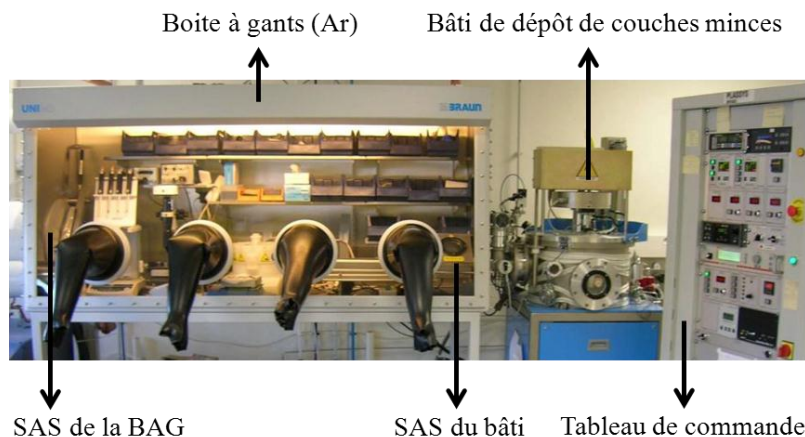


Figure II.2. Dispositif d'élaboration combinant un bâti de dépôt de couches minces à une boîte à gants.

Une représentation schématique du substrat final utilisé pour la croissance des NBs est présentée sur la figure II.3. Dans certains cas, une couche tampon sera introduite entre le substrat et le film métallique d'intérêt afin d'obtenir un meilleur mouillage et/ou l'épitaxie du film.

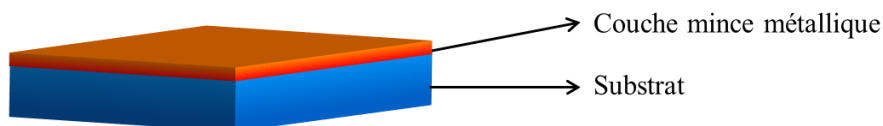


Figure II.3. Représentation schématique d'un substrat avec la couche métallique épitaxiée.

La synthèse chimique a été réalisée au sein de l'équipe « Nanostructures et Chimie Organométallique » par N. Liakakos, V. Vilar et B. Cormary sous la supervision de K. Soulantica. La croissance de NBs/NFs de Co présentée dans ce chapitre a été effectuée sur plusieurs types de surfaces métalliques. Cette croissance est obtenue par la réduction d'un complexe de coordination de Co, le  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ , comme précurseur, en présence d'acide laurique (LA) et d'hexadécylamine (HDA) dissous dans un solvant de toluène ou d'anisole, le tout sous une pression de 3 bars d'hydrogène. La réduction du cobalt peut être contrôlée en maîtrisant la température (entre  $100^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ ), le temps de la réaction (entre 16 et 168 heures), les concentrations des réactifs et le rapport Co/LA/HDA [LIAKAKOS2012].

La solution est préparée à l'abri de l'air (dans une boîte à gants, ou en utilisant un rampe à vide). Egalement, la propreté de la verrerie est indispensable pour la reproductibilité de la réaction.

L'acide laurique et l'hexadécylamine sont deux ligands organiques à longue chaîne dont les formules et les représentations sont données sur la figure II.4. L'utilisation de ces deux ligands a

montré une bonne reproductibilité de la croissance homogène de NBs de Co en solution [WETZ2007, SOULANTICA2009]. Seuls ces ligands seront utilisés durant notre étude.

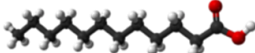
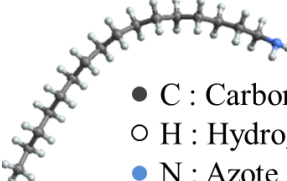
Acide Laurique (LA)	Hexadecylamine (HDA)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$
 <ul style="list-style-type: none"> <li>● C : Carbone</li> <li>○ H : Hydrogène</li> <li>● O : Oxygène</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>● C : Carbone</li> <li>○ H : Hydrogène</li> <li>● N : Azote</li> </ul>

Figure II.4. Représentations schématiques de l'acide laurique (à gauche) et de l'hexadecylamine (à droite).

Le substrat sur lequel on désire obtenir le réseau de NBs/NFs est introduit dans le réacteur contenant les trois réactifs de synthèse (précurseur, acide, amine) dispersés dans un solvant, et ce en boîte à gants. Une fois le réacteur *Fischer-Porter* fermé hermétiquement, il est sorti de la boîte à gant et pressurisé sous 3 bars d' $\text{H}_2$  à l'abri de l'air. Ensuite, le réacteur est immergé dans un bain d'huile pour contrôler la température durant la réaction (Figure II.5). Ce protocole est détaillé dans la partie III de l'annexe.

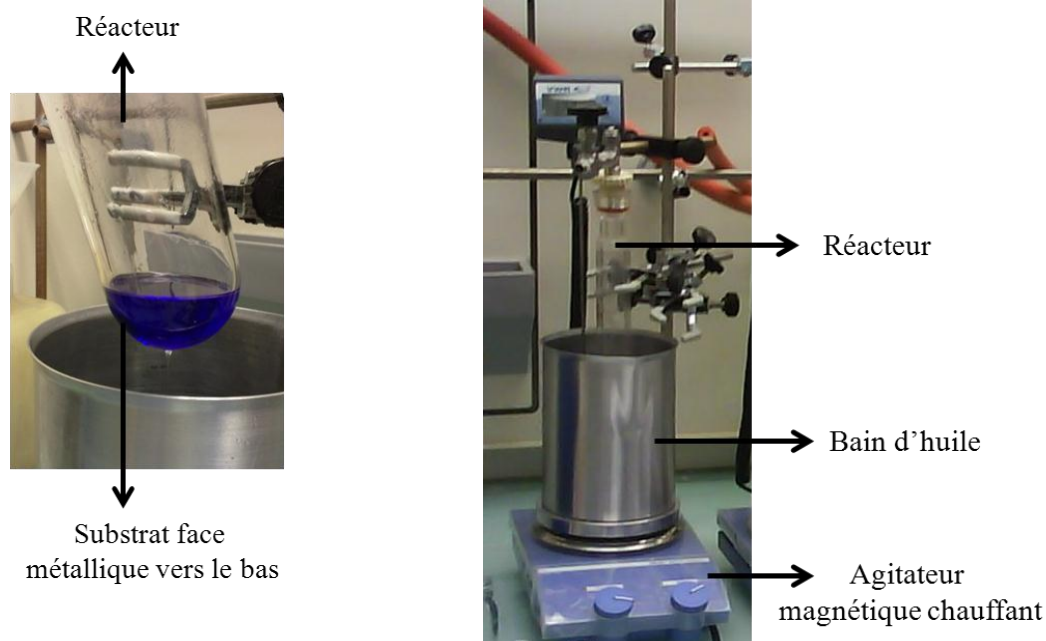


Figure II.5. Réacteur *Fischer-Porter* contenant la solution de synthèse de nano-objets (précurseur organométallique, acide, amine dilués dans un solvant) dans laquelle est plongé le substrat (à gauche). Réacteur *Fischer-Porter* pressurisé sous 3 bars de  $\text{H}_2$  et positionné dans le bain d'huile régulant la température de réaction (à droite).

Les réseaux de NBs/NFs obtenus sont caractérisés par des observations MEB et MET. Les observations MET/HRTEM des substrats ont été réalisées au CEMES-Toulouse (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) par B. Warot-Fonrose et T. Blon. L'étude structurale des nano-objets obtenus est complétée par des mesures de diffraction de rayons X et la caractérisation magnétique par des mesures magnétiques par SQUID au LCC-Toulouse (Laboratoire de Chimie de Coordination) ou par VSM au LPCNO.

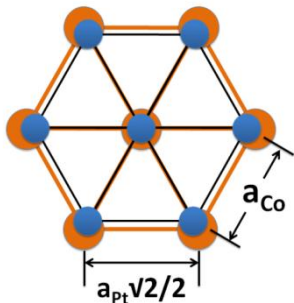
## II. Croissance de nanostructures de Co sur des surfaces cristallines de symétrie 6

Le plan basal de la structure du Co hcp possède une symétrie 6. Les fils élaborés en solution, i.e. sans substrats, présentent l'axe c de cette structure suivant l'axe du fil, c'est à dire que les plans basaux des fils sont de symétrie 6. Ainsi, afin de favoriser une croissance perpendiculaire des fils sur un substrat, il apparaît naturel d'introduire une surface cristalline de symétrie 6.

### II.1. Croissance de NBs de Co / Pt(111)

L'élaboration de films de Pt(111) a été réalisée sur des substrats commerciaux de saphir  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Le film de Pt(111) d'une épaisseur de 20 nm est epitaxié suivant la méthode présentée dans la partie II.A de l'annexe.

L'utilisation d'une surface de Pt(111) est justifiée par le fait que par dépôt PVD (Physical Vapor Deposition) le Co croît hcp avec les plans (0001) parallèles à Pt(111) [GRUTTER1994]. Le Co et le Pt présentent toutefois une différence de paramètres de maille non négligeable. Les paramètres de maille du Co hcp sont  $a = 0.2507$  nm et  $c = 0.4070$  nm, et celui du Pt cfc est  $a = 0.3924$  nm. Le désaccord de paramètre de maille est de -9.6% par rapport au Pt (figure II.6).



$$\eta = \frac{a_{Co} - a_{Pt} \frac{\sqrt{2}}{2}}{a_{Pt} \frac{\sqrt{2}}{2}} \times 100\% = -9.6\%$$

Figure II.6. Représentation schématique du désaccord des paramètres de maille théorique (et son calcul relativement au Pt) entre Co(0001) et Pt (111).

Pour synthétiser des NBs de Co en absence de substrat, le précurseur de Co ( $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ ) est ajouté dans une solution qui contient de l'HDA et de LA. La concentration en métal est de 50 mM et le rapport Co/LA/HDA est fixé à 1/1.2/1.2 (*i.e.* la concentration des ligands organiques est 20% supérieur à celle du précurseur de Co). La réduction d'une solution de cette composition pendant 24 h à 150°C aboutit à une croissance de NBs de Co en l'absence d'un substrat [LIAKAKOS2013].

En présence d'un substrat, et dans le but de favoriser la nucléation hétérogène, nous avons agi sur les conditions de la réaction afin d'éviter la formation de NBs dans la solution. Une diminution de la concentration en métal (à 2-5 mM), ou une baisse de la température de la réaction, donnent la possibilité de favoriser la croissance sur la surface du substrat. Le substrat est immergé dans la solution, face métallique vers le bas. Le tout est mis sous atmosphère de  $\text{H}_2$  (3 bars), et la solution est maintenue à 100°C. La réaction se déroule sans agitation, du fait de la présence du substrat dans le réacteur. A la fin de la réaction, le substrat est extrait de la solution en boîte à gants et sa surface est rincée au toluène, afin de nettoyer la surface des espèces moléculaires (complexes et/ou matière organique) provenant de la réaction. Le protocole décrit ci-dessus correspond à la procédure générale de synthèse utilisée dans ce chapitre.

Afin de mesurer les propriétés magnétiques de ces nanostructures et réduire la possibilité d'artefacts, l'oxydation du cobalt doit être évitée. Il est alors nécessaire de protéger le réseau de fils de Co obtenus par le dépôt d'une couche de protection. En pratique, deux substrats sont plongés dans la solution dans la Fischer Porter. Le premier d'une surface de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  sera utilisé pour les analyses structurales (XRD, MEB et TEM), et un deuxième plus petit de  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  pour les mesures magnétiques SQUID ou  $0.34 \times 0.34 \text{ cm}^2$  pour les mesures magnétiques VSM. Avant de sortir de la boîte à gants, l'échantillon dédié aux mesures magnétiques, nous déposons une couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sur le réseau de NBs. Typiquement, on dépose 100-500 nm d'alumine par dépôt RF sans  $\text{O}_2$  afin de ne pas oxyder l'échantillon. Ce processus est utilisé quel que soit les échantillons dont la protection vis-à-vis de l'oxydation est nécessaire.

Le temps de réaction est plutôt long du fait de la température modérée et des faibles concentrations. Le système est maintenu à 100°C pendant 110 heures, au terme desquelles la couleur de la solution devient très légèrement rosée et la surface métallique du substrat noircie. La transparence de la solution indique l'absence d'une nucléation homogène et le changement de couleur de la surface métallique du substrat confirme la présence d'un dépôt sur le film.

Des observations réalisées sur des grilles TEM obtenues par dépôts de gouttes du surnageant de la solution montrent peu d'objets formés en solution. Ces observations montrent quelques nanoparticules sphériques, peu de NBs et quelques objets ressemblant à des multipodes (Figure II.7).



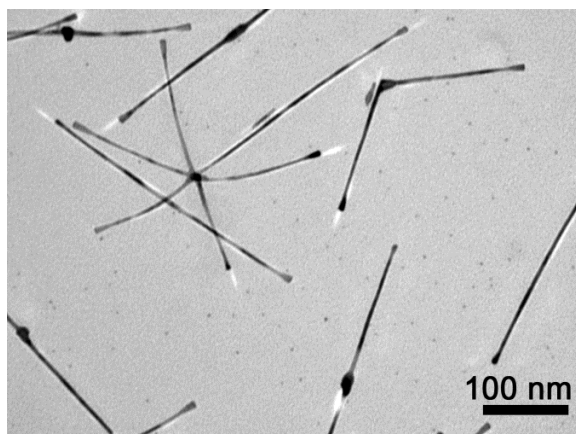


Figure II.7. Observation MET de la solution extraite du réacteur après la réaction (avec les rapports Co/LA/HDA=1/1.2/1.2, [Co]=2.1 mM, 100°C, sous 3 bars H<sub>2</sub>, 110 heures).

Les observations MEB du substrat lavé au toluène montrent que la couche de Pt est complètement couverte d'un réseau de NBs dense et homogène (Figure II.8). Quelques objets (NBs, multipodes, oursins...) apparaissent déposés sur le réseau. Cela indique que le rinçage de la surface du substrat au toluène après la réaction n'a pas complètement éliminé les objets parasites, *a priori* des objets ayant crû en solution et déposés sur le réseau.

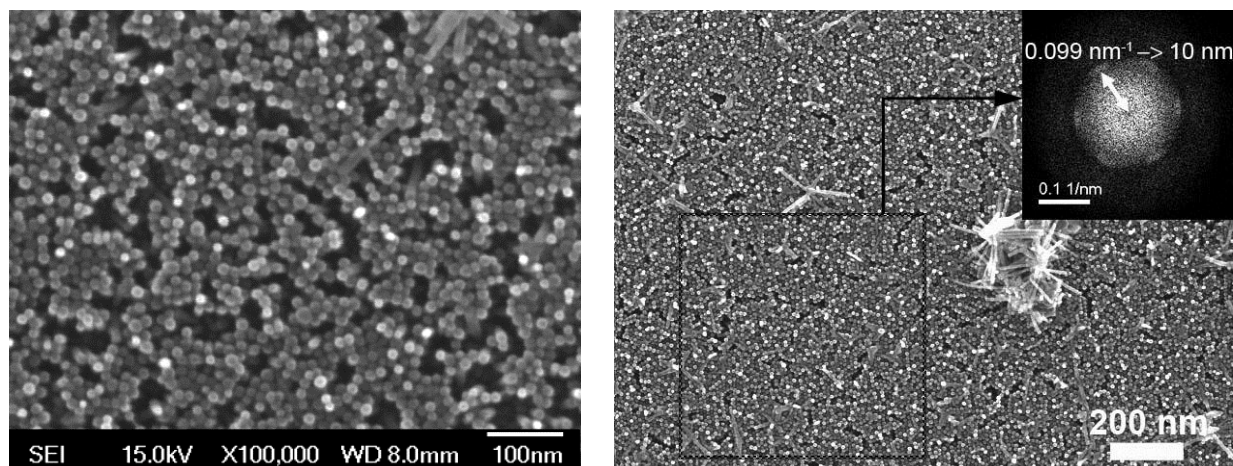


Figure II.8. Observations MEB d'un réseau de NBs de Co sur un substrat de Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) avec les rapports Co/LA/HDA=1/1.2/1.2, [Co]=2.1 mM, dans le toluène à 100°C pendant 110 h. Insert : transformée de Fourier sur une zone de l'image illustrant le réseau triangulaire et sa périodicité de 10 nm.

En réalisant des transformés de Fourier sur des zones micrométriques des images MEB, on déduit un arrangement triangulaire des NBs sur le substrat avec une périodicité de 10 nm (Figure II.8). Cela correspond à une densité de NBs de  $7 \times 10^{12}$  NBs/in<sup>2</sup> ( $1.1 \times 10^{12}$  NBs/cm<sup>2</sup>) (3 NBs / surface hexagonal d'arête 10 nm). Aucune croissance de NBs n'est observée dans la zone masquée du

substrat, zone où le substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  est à nu et non recouvert de Pt. En effet, cette zone correspond au support mécanique qui maintient le substrat de saphir pendant le dépôt de Pt (Annexe partie II). Cela met en évidence la sélectivité de la croissance de NBs qui s'opère exclusivement sur le platine. Le système substrat/NBs de Co est mécaniquement stable puisqu'une exposition dans un bain d'ultrasons pendant 1 minute, afin d'éliminer le plus grand nombre possible des objets déposés à la surface du réseau, n'induit aucune dégradation du réseau.

Les clichés d'observation MET des coupes transverses du substrat montrent que les NBs croissent perpendiculairement au substrat (Figure II.9). Le diamètre des NBs est estimé à 8 nm, la distance inter-NBs à environ 2 nm, et leur longueur à 140 nm. Ces dimensions (diamètre 8 nm + distance inter-NBs 2 nm) sont en parfait accord avec la périodicité de 10 nm du réseau triangulaire des NBs déterminée par analyse FFT des observations MEB (Figure II.8).

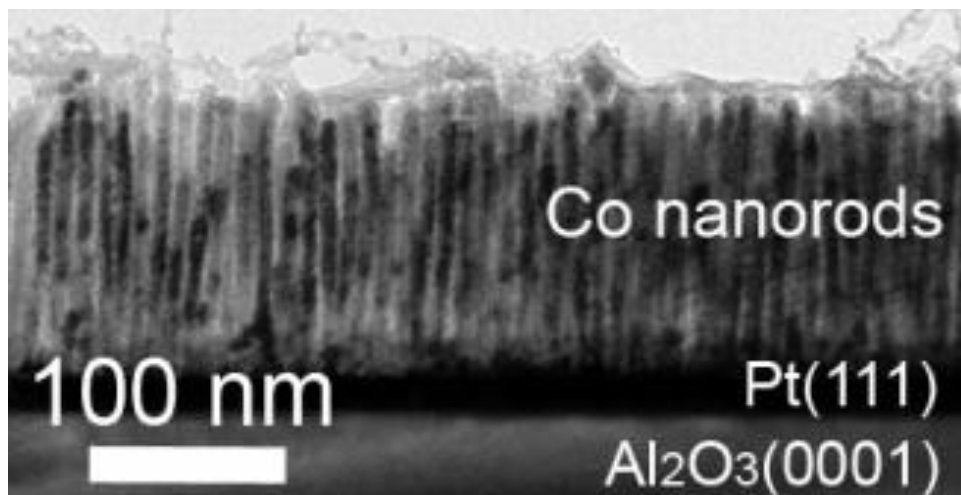


Figure II.9. Observation MET en coupe transverse d'un réseau 2D de NBs de Co/Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Les observations MET mettent en évidence le caractère métallique du Co. En effet, l'étude en haute résolution révèle la structure cristalline hcp du Co massif avec l'axe c orienté parallèlement à l'axe de croissance des NBs (Figure II.10). L'analyse de la zone à l'interface révèle la croissance épitaxiale des NBs sur Pt(111) avec la relation d'épitaxie  $\text{Co}(0001)[11-20]/\text{Pt}(111)[2-20]$  déterminée à partir des FFT respectives sur les zones Co et Pt (Figure II.10).

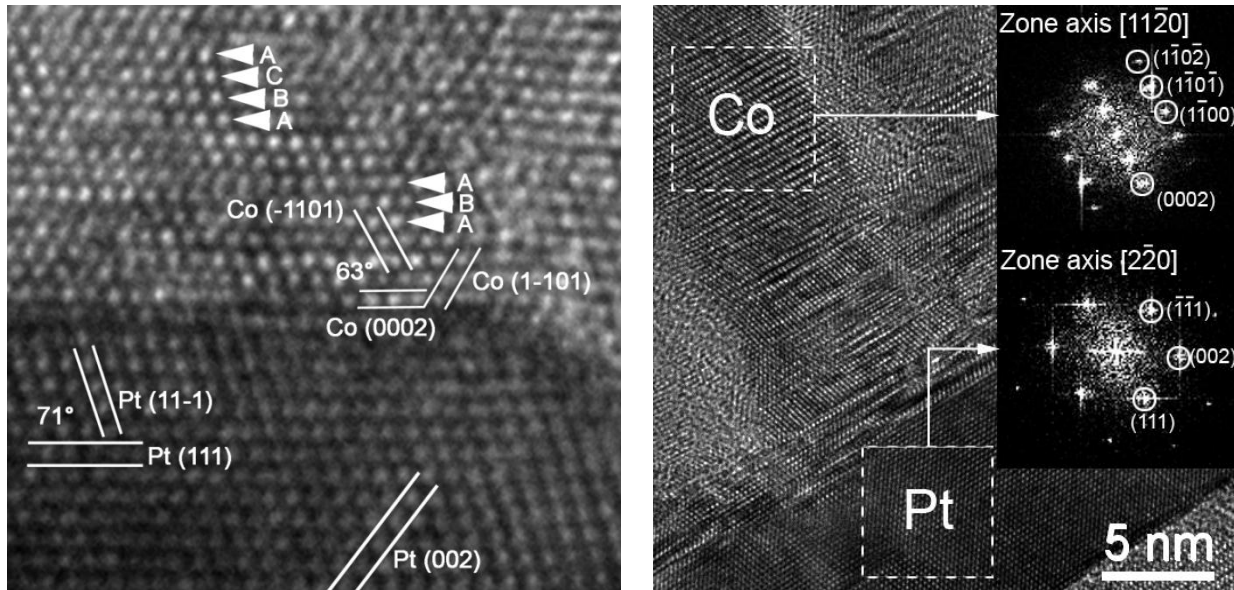


Figure II.10. Observations en microscopie haute résolution de l'interface Co/Pt. Insert : FFT de zones relatives au Pt et au Co.

Il est toutefois difficile de caractériser exactement l'interface telle que présentée sur la figure II.11. Un élargissement du diamètre des NBs est parfois observé à l'interface Co/Pt. Cela concerne les premiers plans de croissance, c'est à dire la formation initiale d'un « pied » à partir duquel la croissance du NB se poursuit. Ceci pourrait être possible durant une étape où les ligands organiques (HDA+LA) n'opèrent pas encore pour imposer la géométrie cylindrique du NB. Dans certains cas, le chevauchement des pieds de NBs peut donner l'impression d'un pseudo-film de Co à l'interface avec le Pt. Néanmoins, il est difficile d'affirmer la présence systématique d'un tel pseudo-film et encore moins de déterminer son épaisseur.

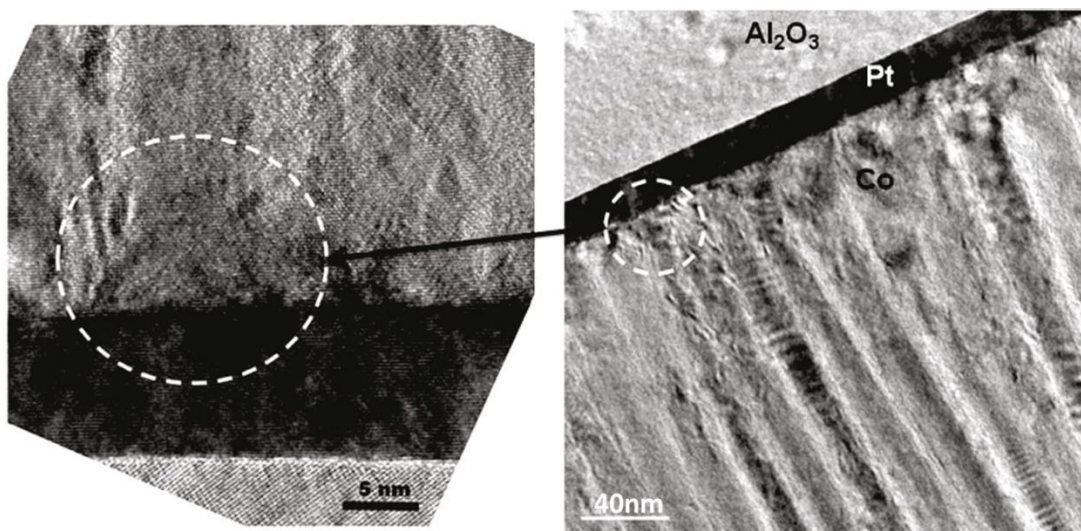


Figure II.11. Observation MET haute résolution en coupe transverse d'un réseau de NB, montrant l'apparition de « pieds » à l'interface Co/Pt.

Afin d'étudier les propriétés structurales à plus grandes échelles, nous caractérisons le réseau de NBs de Co sur Pt(111) par des mesures de diffraction de rayons X (XRD) ( $K_{\alpha 1}$  (Co) = 1.78896 Å). Le goniomètre utilisé est de type 4-cercles : les 4 axes de rotation sont  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\chi$ , et  $\varphi$  et sont représentés sur la figure II.12.

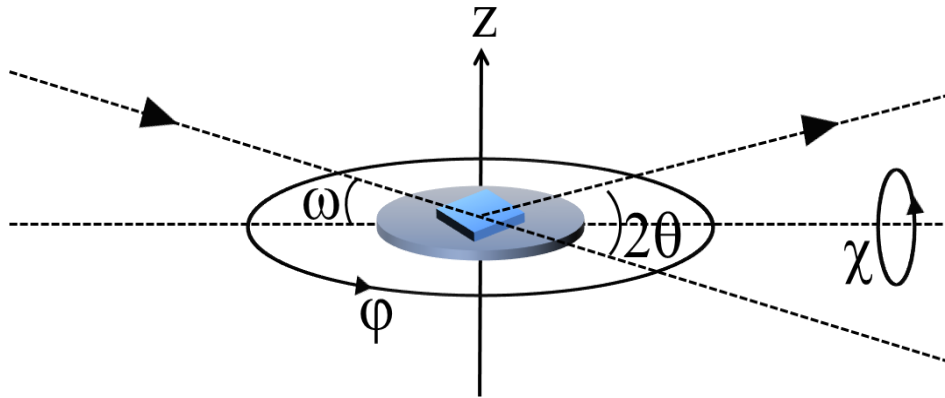


Figure II.12. Représentation des différents axes de rotation utilisé au cours de mesures de diffraction de rayons X.

Une mesure XRD symétrique et un  $\varphi$ -scan de la famille des plans  $\text{Co}\{10\text{-}11\}$  sont présentés sur les figures II.13 et II.14 respectivement. Le diffractogramme XRD symétrique confirme la croissance du Co avec les plans  $\text{Co}(0002)$  parallèles aux plans  $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$  et  $\text{Pt}(111)$ .

Le  $\varphi$ -scan effectué sur les plans  $\text{Co}\{10\text{-}11\}$  confirme la croissance épitaxiale des NBs. Un  $\varphi$ -scan sur la famille de plans  $\text{Co}\{10\text{-}11\}$  permet d'indiquer l'orientation du réseau de Co dans le plan du substrat, puisque ces plans possèdent des directions dont les projections sont à la fois dans le plan et hors plan du substrat (Figure II.15). Le  $\varphi$ -scan  $\text{Co}\{10\text{-}11\}$  indique que ces plans sont orientés suivant 6 directions différentes avec une périodicité en  $\varphi$  de  $60^\circ$  (Figure II.14) et ce comme attendu pour un monocristal de Co hcp (Figure II.15). Ceci suggère une orientation identique des nanofils sur  $\text{Pt}(111)$  et ainsi la croissance épitaxiale des NBs de Co sur  $\text{Pt}(111)$ .

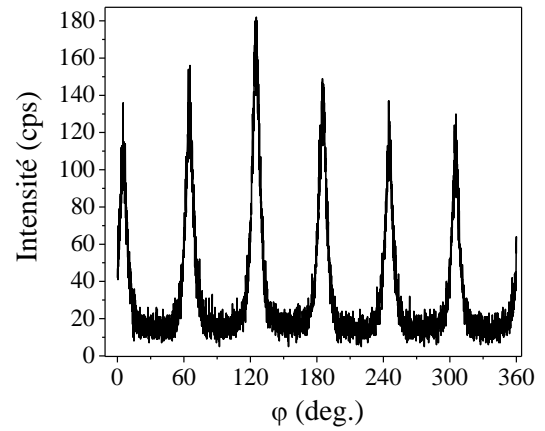
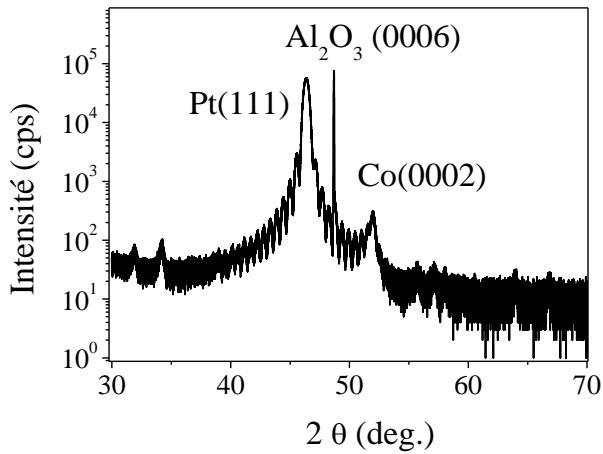


Figure II.13. Diffractogramme XRD d'une croissance de NBs de Co sur un substrat de Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pics non indexés proviennent de la diffraction du porte échantillon.

Figure II.14. φ-scan sur la famille des plans {10-11} de la structure du Co.

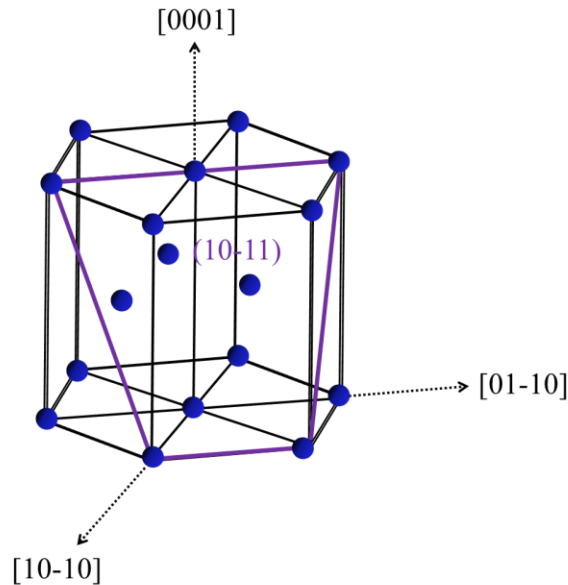


Figure II.15. Représentation schématique du plan (10-11) de la structure du Co hcp.

Les cycles d'hystérésis  $M(H)$  des réseaux de NBs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ont été obtenus par magnéto-métrie SQUID à 5 K et à 300 K. Pour chaque température, le champ magnétique est appliqué suivant deux configurations, parallèlement et perpendiculairement aux NBs. Ce champ balaye les valeurs entre +/- 50kOe, valeurs suffisantes pour assurer la saturation de l'aimantation de l'échantillon. Les cycles d'hystérésis obtenus après soustraction de la composante

diamagnétique du substrat sont représentés sur la figure II.16. Comme la quantité de Co est difficile à estimer, nous avons préféré normaliser les cycles à la valeur de saturation.

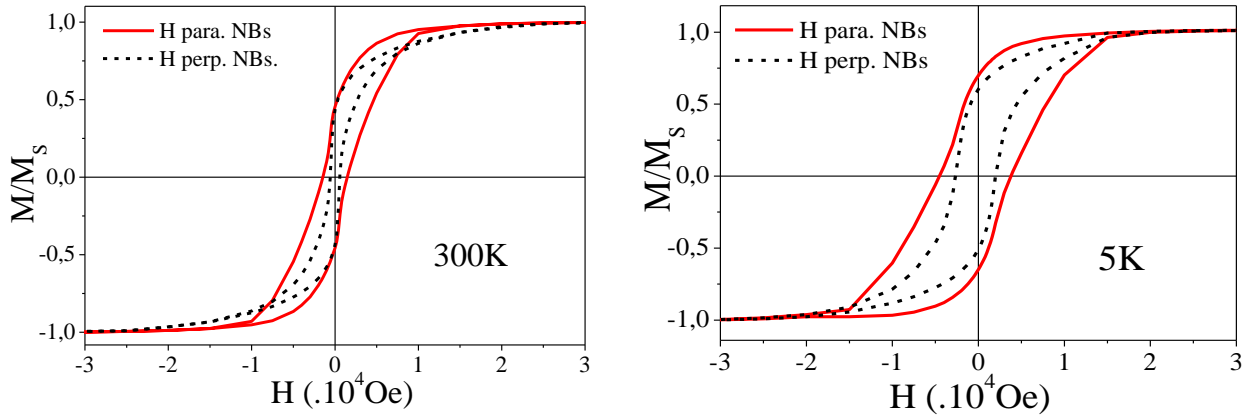


Figure II.16. Cycles d'hystérésis  $M(H)$  à 300 K et 5 K d'un réseau 2D de NBs de Co sur Pt(111). Le champ magnétique est appliqué parallèlement ou perpendiculairement aux NBs.

Le réseau des NBs de Co montre un comportement ferromagnétique avec un axe de facile aimantation parallèle à l'axe des NBs. En effet, le champ coercitif et l'aimantation à la rémanence ont des valeurs supérieures lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement aux NBs. Ces différentes valeurs sont regroupées dans les tableaux II.1 et II.2. Les mesures à 5 K ont été réalisées après un refroidissement sous champ (field cooling, FC) en appliquant un champ magnétique de +50kOe. Les cycles obtenus montrent l'apparition d'un champ d'échange due à la présence d'une couche antiferromagnétique (AF), *a priori* de CoO, en surface des NBs.

T = 300K	Aimantation à la rémanence normalisée ( $M_R/M_S$ )	Champ coercitif ( $H_C$ ) (Oe)
H // NBs	0.46	1480
H $\perp$ NBs	0.43	570

Tableau II.1 Aimantations à la rémanence normalisées ( $M_R/M_S$ ) et champs coercitifs d'un réseau de NBs de Co/Pt(111) à 300 K.

T = 5K	Aimantation à la rémanence normalisée ( $M_R/M_S$ )	Champ coercitif ( $H_C$ ) (Oe)	Champ d'échange ( $H_{EB}$ ) (Oe)
H // NBs	0.67	4160	-360
H $\perp$ NBs	0.56	2330	-340

Tableau II.2. Aimantations à la rémanence normalisées, champs coercitifs et champs d'échange d'un réseau de NBs de Co/Pt(111) à 5 K.



L'oxydation du Co pourrait provenir de la conservation prolongée et sans protection de l'échantillon même en boîte à gants, et/ou l'oxydation de Co non couvert par le dépôt de protection d'alumine. Concernant la première hypothèse, le taux d'oxygène et d'eau dans la boîte à gants n'est jamais nul mais inférieur à 0,1 ppm dans le meilleur des cas. De tels effets d'oxydation, même très lents, sont régulièrement observés dès lors que toutes les précautions ne sont pas prises. La deuxième hypothèse repose sur un problème lié au dépôt de la couche d'alumine de protection du réseau. L'alumine de 100 nm d'épaisseur est déposée par dépôt RF à partir d'une cible d'alumine dans un plasma d'Ar pur sans O<sub>2</sub> afin de ne pas oxyder l'échantillon. La question se pose alors de la possibilité d'une oxydation pendant ce dépôt. Cependant, des conditions similaires de dépôt sur une couche de nanoparticules de Fe métalliques, très sensibles à l'oxygène, ont bien permis leur protection et n'ont pas révélé de traces d'oxydation [DUGAY2012]. Ainsi dans notre cas, cela peut être dû à la morphologie de la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui couvrirait mal la surface de l'échantillon suite à un problème de mouillage sur la surface du réseau. De plus, les observations MEB montrent à quelques endroits la présence de nanostructures parasites déposées sur la surface du réseau. Ainsi la rugosité générée par la présence de ces parasites empêcherait une couverture totale du substrat par l'alumine.

## II.2. Croissance de NFs de Co / Pt(111)

D'après les travaux de N. Liakakos *et al.* [LIAKAKOS2013], un changement des rapports des concentrations du précurseur de Co et des ligands aboutit à un changement de la morphologie (diamètre et longueur) des NBs de Co obtenus en solution (*i.e.* en l'absence de substrat métallique). Nous envisageons alors une réaction réalisée à 150°C, avec une concentration d'acide laurique et d'hexadécylamine plus élevée, avec des rapports de concentrations Co/LA/HDA=1/2/2. L'augmentation de la concentration d'acide diminue la vitesse de la réaction en stabilisant le Co sous forme moléculaire. Ceci est compensé par une augmentation de la température (de 100 à 150°C), qui accélère la réaction. Cette modification visait à accélérer la réaction tout en empêchant une formation des nano-objets dans la solution. Nous avons donc appliqué ces paramètres avec une concentration de Co fixée à 5 mM, tous les autres restants inchangés.

La solution est maintenue à 150°C, sous atmosphère d'H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 24 heures. Le solvant utilisé est l'anisole. A la fin de la réaction, la solution devenue transparente contient des précipités de couleur noire. Cela indique qu'une nucléation homogène a eu lieu durant la réaction, accompagnée ou non d'une nucléation hétérogène. La surface métallique du substrat est désormais noircie ce qui pourrait provenir d'une croissance de NBs de Co, ou simplement d'un dépôt sur la surface de nano-objets formés en solution, ou encore des deux phénomènes conjoints.

Des observations MET du précipité noir issu de la solution à la fin de la réaction sont présentées sur la figure II.17. Les objets observés sont soit des oursins, soit des NFs micrométriques libres ou agglomérés. Le diamètre des NFs de Co formant ces oursins est variable et supérieur à 10 nm. Dans la solution, la nucléation homogène aboutit à la formation de nano-objets avec des formes irrégulières et présentant de multiples facettes. Ces nano-objets serviront comme germes pour une croissance de nanostructures anisotropes de Co [LIAKAKOS2012]. Ce processus se déroule indépendamment mais simultanément avec la croissance des nanostructures de Co sur le substrat.

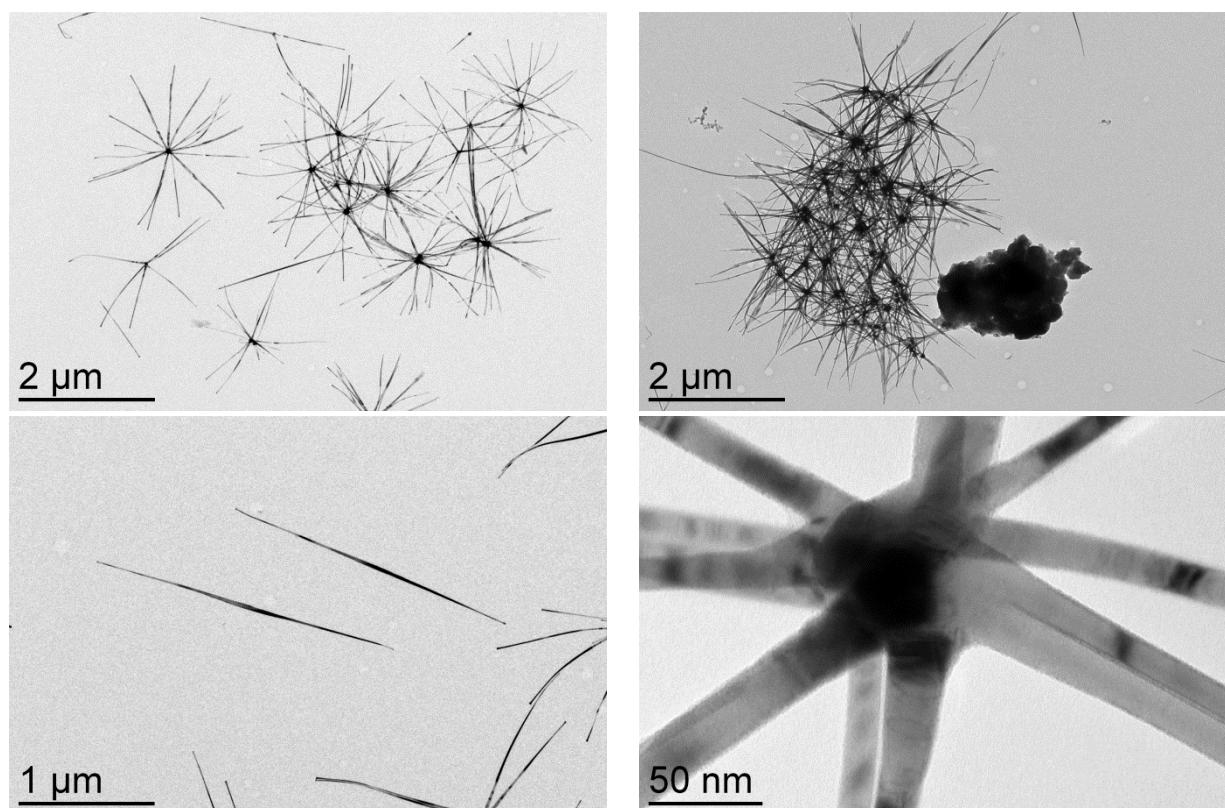


Figure II.17. Observations MET des objets de Co formés en solution au cours d'une réaction avec le système  $\text{Co/LA/HDA}=1/2/2$  ( $[\text{Co}]=5 \text{ mM}$ ) à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3bar) dans l'anisole et en présence d'un substrat de  $\text{Pt}(20 \text{ nm})(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Les observations MEB montrent la couverture de la surface métallique du substrat par un réseau dense d'oursins et de NFs (Figure II.18). Les zones non couvertes laissent entrevoir un réseau dense de NFs perpendiculaires au substrat. Cela indique qu'une croissance des NFs de Co sur le substrat a eu lieu, suivie d'un dépôt de nano-objets *a priori* formés en solution par nucléation homogène. En effet ces objets détectés sur la surface (Figure II.18) sont similaires aux objets observés dans le précipité obtenu en fin de réaction dans la solution (Figure II.17).



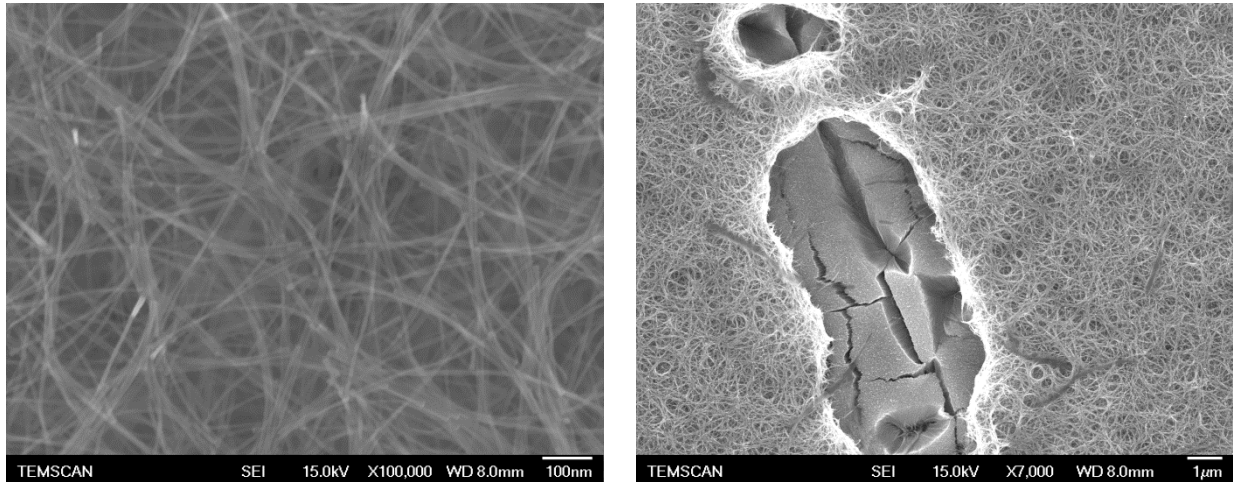


Figure II.18. Observations MEB de la surface métallique du substrat après réaction. Un trou du réseau d'oursins couvrant le réseau de NFs est détecté.

Afin d'obtenir un réseau propre de NFs de Co auto-organisés, il est nécessaire d'éliminer la couverture du réseau des NFs par le « tapis » d'oursins majoritairement couchés dans le plan du substrat. Afin de nettoyer la surface du réseau, le substrat est alors immergé dans une solution d'HDA et soumis aux ultrasons. Après une minute, la solution d'HDA initialement incolore devient trouble et légèrement noircie. La surface métallique du substrat initialement noire et mate devient jaunâtre et métallique. Les observations MEB après le traitement aux ultrasons montrent en effet la disparition du réseau d'oursins (Figure II.19). On visualise alors un réseau de NFs de Co perpendiculaire à la surface de Pt. Ce réseau 2D est homogène sur la totalité du substrat de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  si ce n'est qu'il apparaît clairement que les NFs ont tendance à se compacter définissant ainsi des « crevasses ». Etant donné que les fils apparaissent bien plus longs que dans le cas des NBs, on peut supposer ce phénomène de compaction est consécutif à l'évaporation du solvant à la sortie du substrat du réacteur.

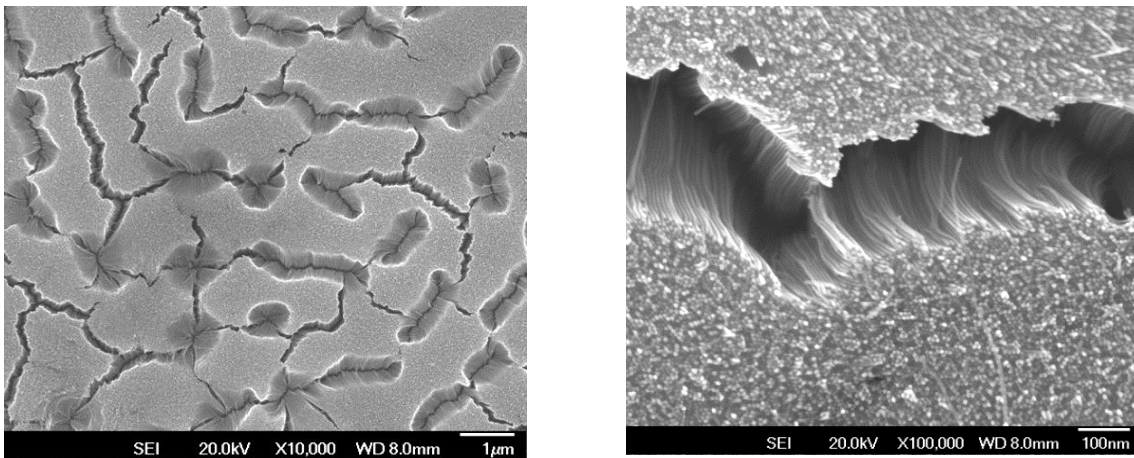


Figure II.19. Observations MEB d'un réseau de NFs de Co sur un substrat de Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) avec Co/LA/HDA=1/2/2 ([Co]=5 mM) après 24 heures de réaction à 150°C dans l'anisole.

Les mesures XRD en configuration symétrique mettent en évidence la croissance du Co métallique hcp avec les plans (0001) parallèles aux plans Pt(111) et  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  (Figure II.20). Cela témoigne de la direction de croissance perpendiculaire au substrat des NFs. Comme dans le cas du réseau de NBs obtenu sur Pt(111), un  $\varphi$ -scan des réflexions  $\text{Co}\{10\text{-}11\}$  indique l'orientation de la maille du Co dans le plan du substrat (Figure II.20). Ces plans sont orientés suivant 6 directions différentes avec une périodicité de  $60^\circ$ , ce qui reflète la croissance épitaxiale des NFs de Co sur la surface du Pt.

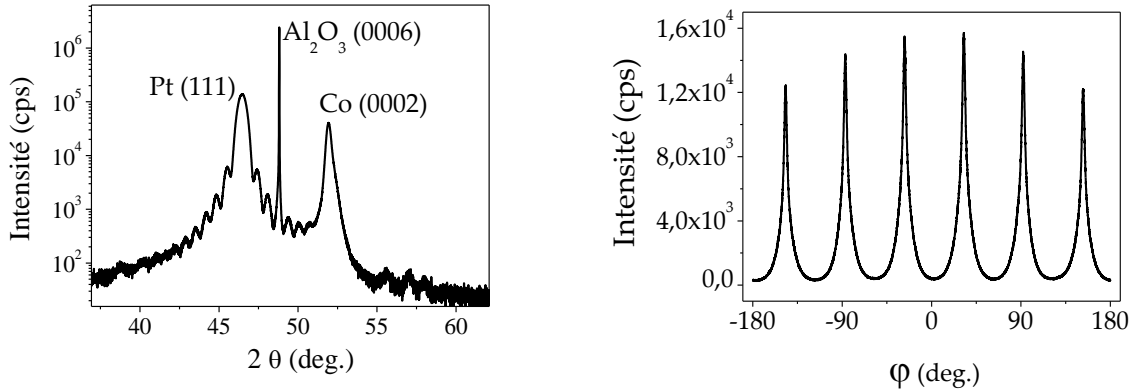


Figure II.20. Diffractogramme de diffraction X en configuration symétrique d'un réseau de NFs de Co sur Pt(111) (Les pics non indexés proviennent de la diffraction du porte échantillon) et  $\varphi$ -scan de la famille des plans  $\text{Co}\{10\text{-}11\}$ .

On réalise ensuite une figure de pôle des réflexions  $\text{Co}\{0002\}$ . Dans une figure de pôles, on fait diffracter une famille de plans particulière, ce qui fixe l'angle  $2\theta$ . On fait varier l'angle  $\chi$  entre  $0$  et  $90^\circ$ , et pour chaque pas d'angle  $\chi$ , on fait tourner l'échantillon autour de l'axe  $\varphi$  un tour complet (de  $0$  à  $360^\circ$ ) (Figure II.12). De cette manière, on réalise une cartographie représentant les couples  $(\chi, \varphi)$  pour lesquels la famille des plans choisis, dans ce cas  $\{0002\}$ , diffractent. La figure de pôle des réflexions  $\text{Co}\{0002\}$  représentée dans la figure II.21, montre que ces plans sont parallèles à la surface de croissance, et possèdent une légère dispersion autour de la normale au substrat. En effet l'intensité diffractée est centrée dans la figure de pôles ( $\chi = 0^\circ$ ). Une estimation de plus grande précision de la dispersion angulaire des NFs est mesurée grâce à une mesure « rocking curve », ou un  $\omega$ -scan des plans  $\text{Co}\{0002\}$ . La courbe, représentée figure II.22, présente un pic à  $25.68^\circ$  et une largeur à mi-hauteur de  $4.06^\circ$ . Cela signifie qu'en moyenne, les NFs de Co sont orientés à  $\pm 2^\circ$  de la normale au substrat, et ce malgré la présence de « crevasses ».

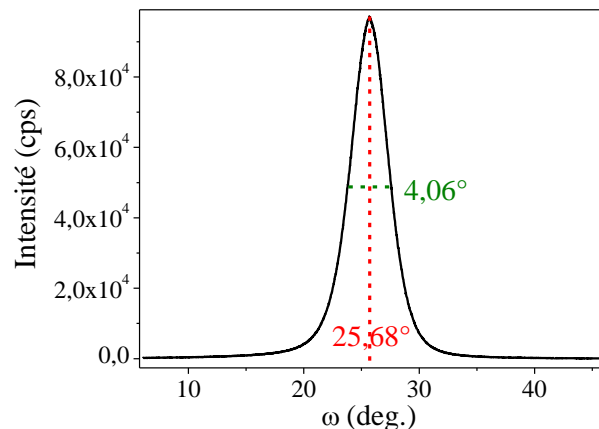
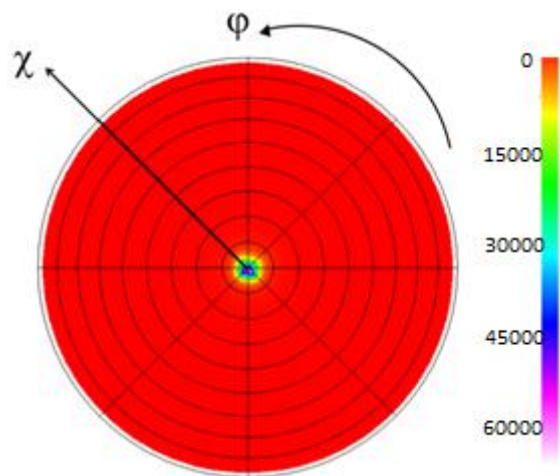


Figure II.21. Figure de pôle des réflexions  $\{0002\}$  d'un réseau de NFs de Co/Pt(111). Figure II.22. Rocking curve ( $\omega$  scan) des plans  $\{0002\}$  d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).

En collaboration avec F. Ott et G. Chaboussant, des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering, SANS) ont été effectuées au LLB (Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay), à l'aide du spectromètre PAXY (<http://www-llb.cea.fr/spectros/spectro/paxy.html>).

Le saphir, substrat sur lequel la croissance du réseau des NFs est réalisée, est un des matériaux les plus transparents aux neutrons, et ne contribue pas à la diffusion des neutrons aux faibles angles, grâce à sa structure monocristalline. Durant la mesure, la totalité de la surface du substrat est sondée ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ), et le faisceau de neutron incident est parallèle à l'axe de croissance des NFs (perpendiculaire au substrat) (Figure II.23). Dans l'espace réciproque, les grandeurs accessibles sont dans l'intervalle  $3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} < Q < 10 \text{ nm}^{-1}$ . A noter la faible résolution instrumentale de cet instrument ( $dQ/Q = 10\%$ ). A partir du diagramme de diffusion obtenu, il est possible de déterminer l'arrangement des NFs de Co.

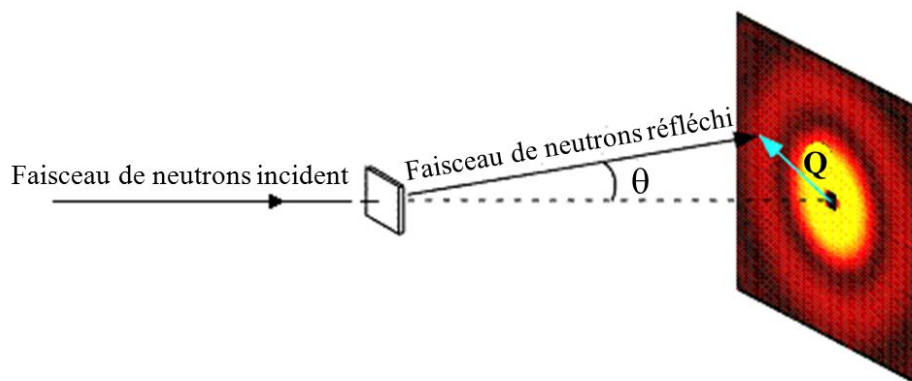


Figure II.23. Schéma de principe de la mesure SANS.

Le diagramme de diffusion obtenu et son intégration circulaire sont représentés sur la figure II.24.

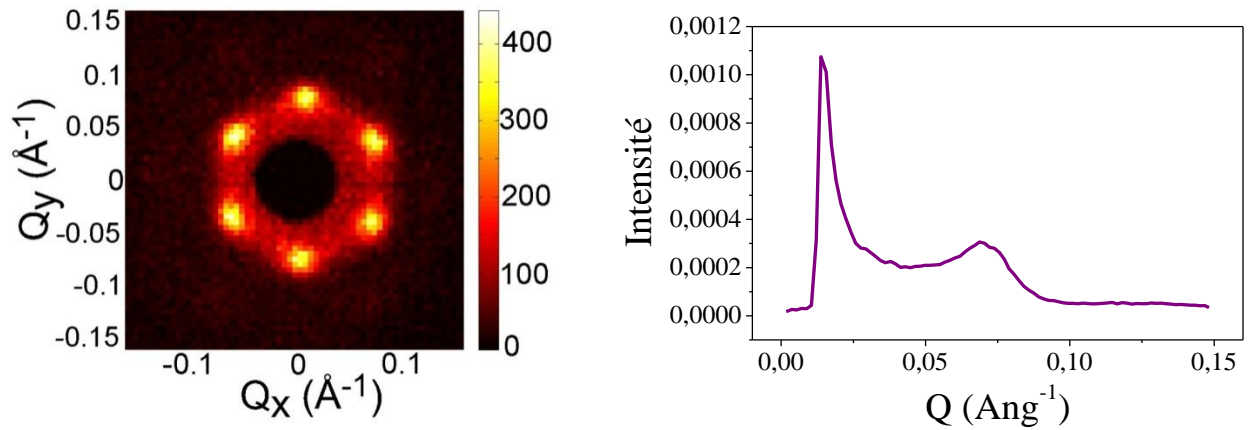


Figure II.24. Diagramme de diffusion SANS obtenu sur un substrat présentant un réseau de NFs de Co/Pt(111) et intégration circulaire du diagramme.

Le diagramme de diffusion révèle une organisation triangulaire des NFs sur la couche mince métallique. En intégrant circulairement l'intensité du diagramme obtenu, on détermine un vecteur de diffusion  $Q$  de  $0.75 \text{ nm}^{-1}$ . Cela nous permet de déterminer la distance inter-rangée du réseau des NFs:

$$d = 2\pi/Q = 8.4 \text{ nm}$$

A partir de cette valeur on déduit une valeur moyenne de la distance centre-centre des NFs de  $9.67 \text{ nm}$ . Cette période représente la valeur moyenne en considérant le diamètre d'un NF et la distance inter-fils. Par ailleurs, on déduit une densité de  $7.97 \times 10^{12} \text{ NFs/in}^2$ .

A notre connaissance, cette densité n'a jamais été atteinte dans un réseau de NFs obtenus sur un substrat non pré-structuré et ce sur de grandes surfaces ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ).

Des observations MET en coupe transverse montrent que la longueur moyenne des NFs est de  $960 \text{ nm}$  (Figure II.25). Ceux-ci ont une croissance perpendiculaire à la surface du substrat, mais leur longueur micrométrique et leur rapport d'aspect ( $\sim 190$ ) semble aboutir à l'apparition de crevasses, et à un arrangement des NFs en fagots. Cela est probablement créé au cours du séchage du substrat et l'évaporation du solvant après la fin de la réaction.

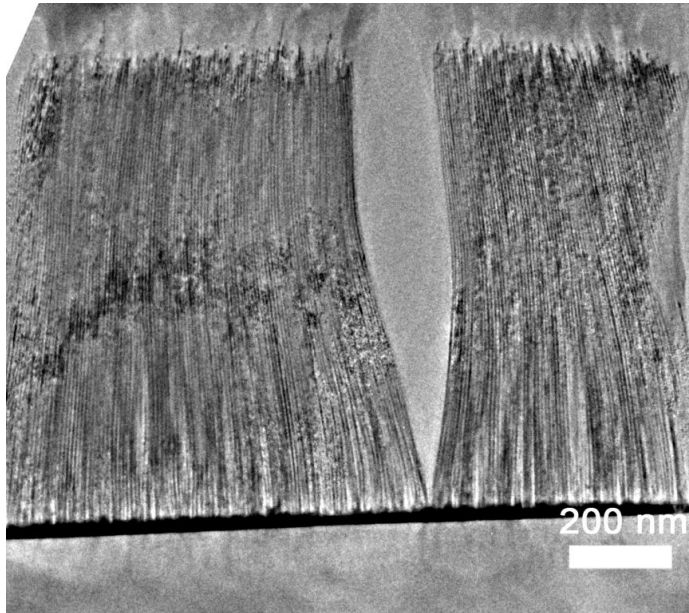


Figure II.25. Observation MET en coupe transverse d'un réseau de NFs de Co ( $\text{Co/LA/HDA}=1/2/2$ ,  $[\text{Co}]=5 \text{ mM}$ , 24 heures à  $150^\circ\text{C}$  dans l'anisole sur un substrat de  $\text{Pt}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Des observations MET en mode haute résolution confirment le caractère métallique des NFs de Co qui croissent selon une structure hcp (Figure II.26). Comme dans le cas de la croissance de NBs, la croissance est épitaxiale et la relation d'épitaxie est  $\text{Co}(0001)[11-20]/\text{Pt}(111)[2-20]$ . L'analyse des observations HRTEM révèle un diamètre moyen  $D$  de ces NFs de 6.25 nm et une valeur moyenne de la distance inter-NFs  $d$  de 1.9 nm. A l'aide de la valeur de la périodicité de notre réseau déduite par les mesures SANS (9.67 nm), on déduit la porosité de notre système, représentant le rapport de volume magnétique sur le volume total du réseau, de 38%.

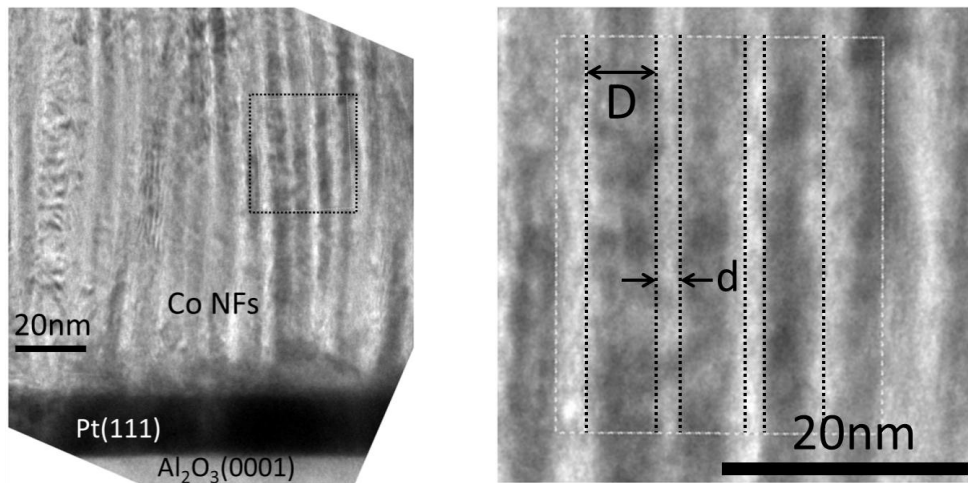


Figure II.26. Observations HRTEM en coupe transverse d'un réseau de NFs de  $\text{Co/Pt}(111)$ .



Comme dans le cas de la croissance de NBs de Co/Pt(111) (Figure II.11), ces NFs présentent parfois un élargissement de leur diamètre à l'interface avec la surface de Pt. En effet, des 'pieds' coniques apparaissent parfois à la base des NFs (Figure II.27). Sur certaines zones à la surface du substrat, le chevauchement des pieds de NFs peut donner l'impression d'un pseudo-film de Co à l'interface avec le Pt. Cependant, il est difficile d'affirmer la présence systématique d'un tel pseudo-film et encore moins de déterminer son épaisseur.

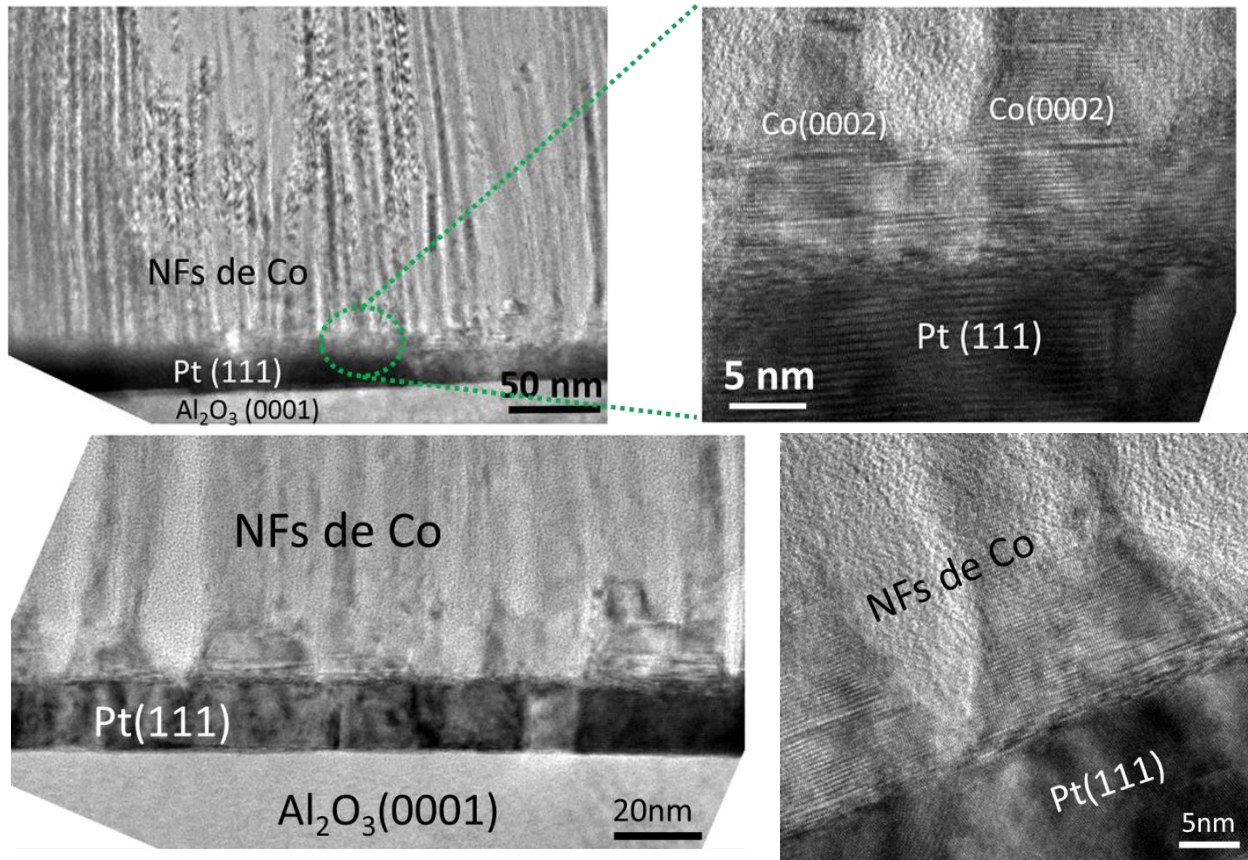


Figure II.27. Observations HRTEM en coupe transverse d'un réseau de NFs de Co/Pt(111) à l'interface entre la couche de Pt et les NFs.

Des mesures magnétiques ont été réalisées par VSM. Les cycles d'hystérésis obtenus à 300 K et 4 K sont représentés sur les figures II.28 et II.29 respectivement. Pour chaque température, le champ magnétique a été appliqué parallèlement et perpendiculairement aux NFs.

On voit clairement que l'axe de facile aimantation est parallèle à l'axe des NFs. Cela est dû essentiellement à l'anisotropie magnétocristalline, qui agit suivant l'axe c de la structure du Co hcp, ici selon l'axe des NFs, et l'anisotropie de forme des NFs, également selon l'axe des fils. Le comportement magnétique de ces réseaux de NFs est détaillé dans le chapitre 3 (partie II).

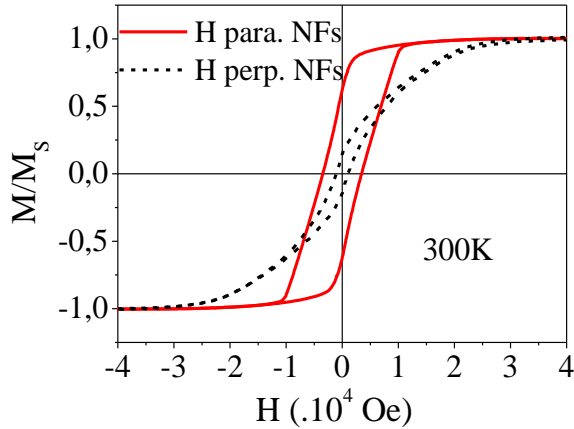


Figure II.28. Cycles d'hystérésis  $M/M_S(H)$  de NFs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurés à 300 K pour un champ appliqué respectivement parallèlement et perpendiculairement aux NFs.

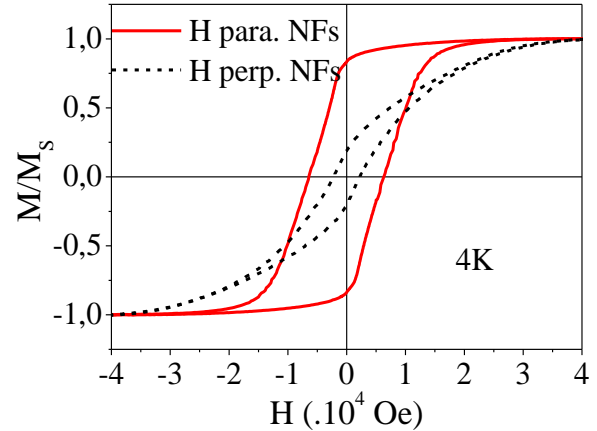


Figure II.29. Cycles d'hystérésis  $M/M_S(H)$  des NFs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurés à 4 K pour un champ appliqué respectivement parallèlement et perpendiculairement aux NFs.

### II.2.a. Effet de la température de réaction

Nous venons de voir qu'une synthèse effectuée à 150°C avec un rapport de concentrations Co/LA/HDA=1/2/2 aboutit à la croissance de NFs de Co sur Pt(111). Toutefois, une nucléation homogène en solution semble toujours présente comme en témoigne la présence d'objets de Co parasites déposés sur le réseau et/ou dispersés en solution en fin de synthèse, même en quantité limitée. Dans le but d'essayer d'éliminer la formation de ces nano-objets parasites, nous avons réalisé une étude de l'influence de la température de la réaction pour étudier la cinétique de croissance des nanostructures de Co. En effet, plus la température est élevée, plus le précurseur de Co se décompose rapidement. Ainsi, un abaissement de la température devrait limiter la formation des nano-objets en solution.

La température de synthèse est alors abaissée à 130°C puis 110°C, tout en gardant tous les autres paramètres de la réaction inchangés (H<sub>2</sub>: 3 bars, 24 heures, [Co] = 5 mM, Co/LA/HDA = 1/2/2). L'aspect de la solution à 130°C est similaire à celle de 150°C, tandis que la solution à 110°C apparaît toujours bleue, signe que le précurseur de Co n'a pas été complètement réduit et consommé.

Des observations MET du surnageant de la solution des synthèses réalisées à 130°C et 110°C sont représentées sur la figure II.30.

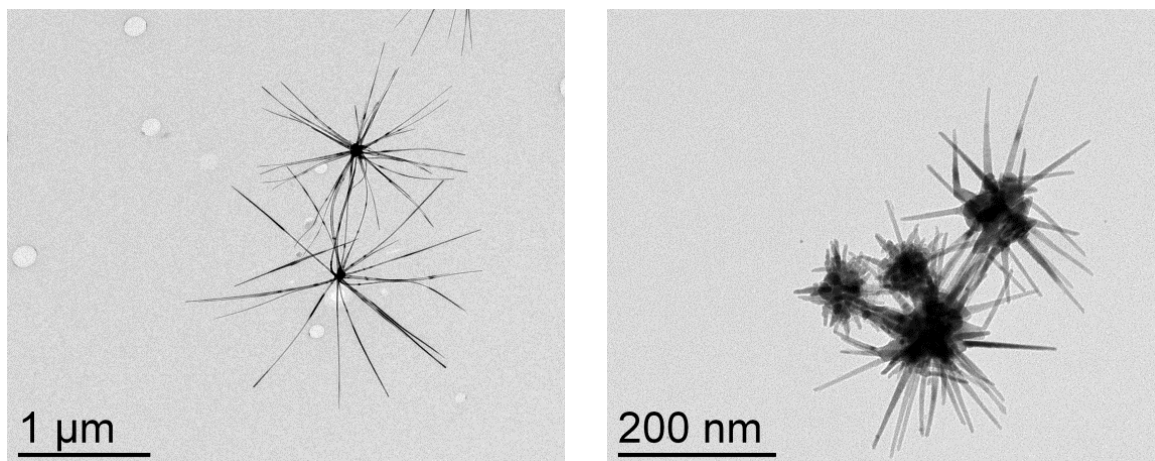


Figure II.30. Observations MET des nanostructures de Co formées en solution par nucléation homogène en présence d'un substrat de Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co/LA/HDA=1/2/2, H<sub>2</sub>:3 bars, 24 heures, [Co]=5 mM, à 130°C (gauche) et 110°C (droite)).

Après 24 heures de réaction, une grande quantité d'oursins micrométriques est observée sur la grille avec un dépôt de la solution à 130°C, et peu d'oursins de dimensions plus petites sur celle réalisée à partir du surnageant de la solution à 110°C. Ces observations sont cohérentes avec l'aspect des solutions en fin de synthèse : à 130°C la nucléation homogène apparaît toujours et celle-ci semble bien réduite à 110°C.

A 130°C, la face métallique du substrat Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devient de couleur foncée après 24 heures de réaction. Un lavage du substrat avec une solution de HDA+THF est suivi d'un traitement d'une minute aux ultrasons pour nettoyer la surface du réseau, c'est à dire pour supprimer tout objet parasite formé en solution et déposé sur le réseau.

Les observations MEB (Figures II.31) montrent que la surface du Pt est totalement couverte d'un réseau dense de NFs de Co perpendiculaires au substrat. Comme à 150°C, les NFs ont tendance à s'assembler, et des « crevasses » dans le réseau apparaissent, probablement dues à l'évaporation du solvant à la surface du substrat après son extraction de la solution. Les observations montrent aussi des résidus organiques (des composés chimiques formés à partir des ligands utilisés durant la réaction) sur certaines zones de la surface du réseau. Cela indique que le lavage actuel du substrat après la réaction est insuffisant pour l'obtention d'une surface complètement propre.



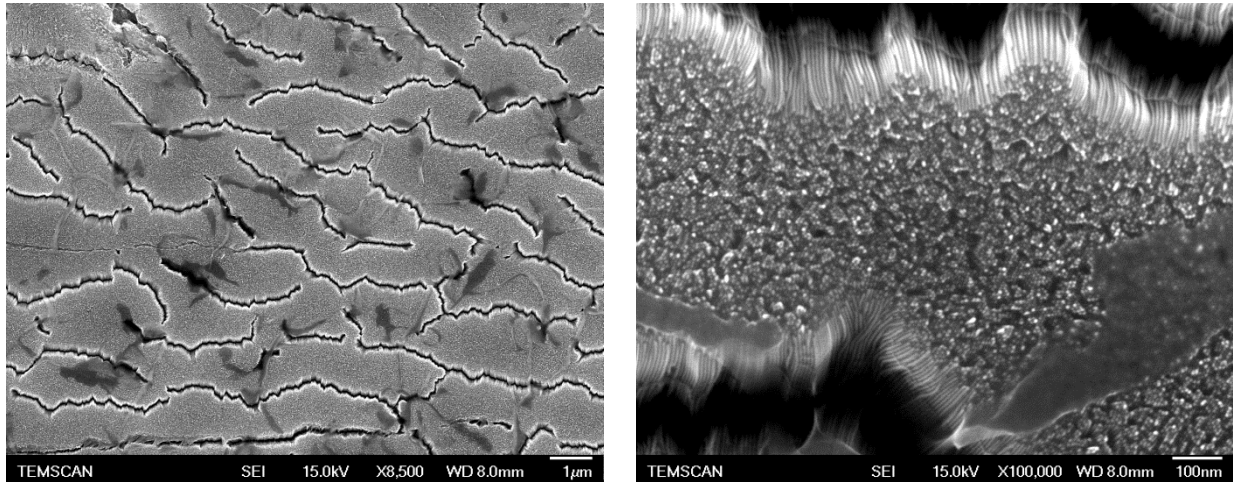


Figure II.31. Observations MEB de la croissance d'un réseau de NFs de Co/ Pt(111)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec le rapport des concentrations Co/LA/HDA=1/2/2, [Co]=5 mM, 24 heures à 130°C dans l'anisole.

En abaissant la température de la réaction à 110°C, et gardant toujours les autres conditions inchangées, la couleur de la surface métallique du substrat au bout de 24 heures est jaunâtre foncée. Cette couleur est plus claire que celle obtenue après les réactions effectuées à 130°C et 150°C. Aucun traitement aux ultrasons n'est fait à la fin de la réaction puisqu'aucune nucléation homogène n'est détectée à l'œil nu au bout de 24 heures de réaction. Les observations MEB montrent l'obtention d'un réseau de NFs de Co sur la totalité de la surface métallique du substrat (Figure II.32). Dans ce cas aussi, les NFs ont tendance à s'assembler pour former des fagots laissant apparaître des crevasses. On détecte la présence de quelques structures parasites sur le réseau, cela est notamment dû à un rinçage insuffisant avec la solution d'HDA à la fin de la réaction.

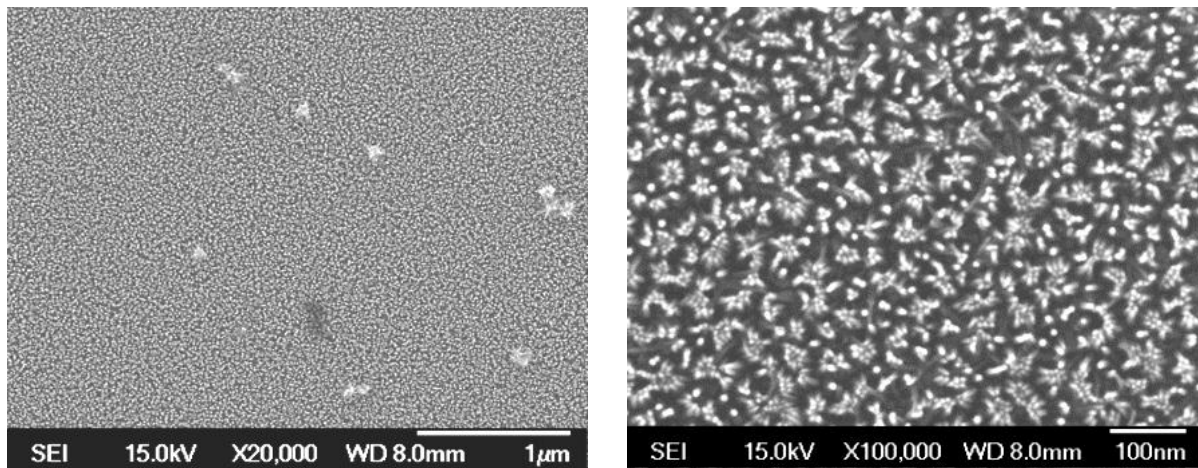


Figure II.32. Observations MEB de la croissance d'un réseau de NFs de Co/ Pt(111)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec le rapport de concentrations Co/LA/HDA=1/2/2, [Co]=5 mM, 24 heures à 110°C dans l'anisole.

## II.2.b. Effet du temps de réaction

Nous avons vu qu'après 24 heures de réaction à 110°C, la couleur de la solution reste de couleur bleue, comme la solution de départ. Cela indique que le réservoir de Co présent en solution n'a pas été épuisé. Nous avons alors effectué une étude cinétique de la réaction en augmentant le temps de réaction à 48 et 72 h.

Pour ces deux durées de réaction, un précipité de couleur noire se forme au fond du réacteur, dans lequel la solution conserve toujours sa couleur bleue. Le précipité se trouve même pour la réaction de 72 heures. Cela indique que même après 72 h, le réservoir de Co n'est toujours pas épuisé.

Des observations MET des objets issus du surnageant après 48 h et 72 h sont présentées sur la figure II.33. Ces objets ont des dimensions plus importantes que ceux formés après une réaction de 24 h, et leur taille est similaire à ceux formés lors de réactions à plus haute température (150°C) après 24 heures.

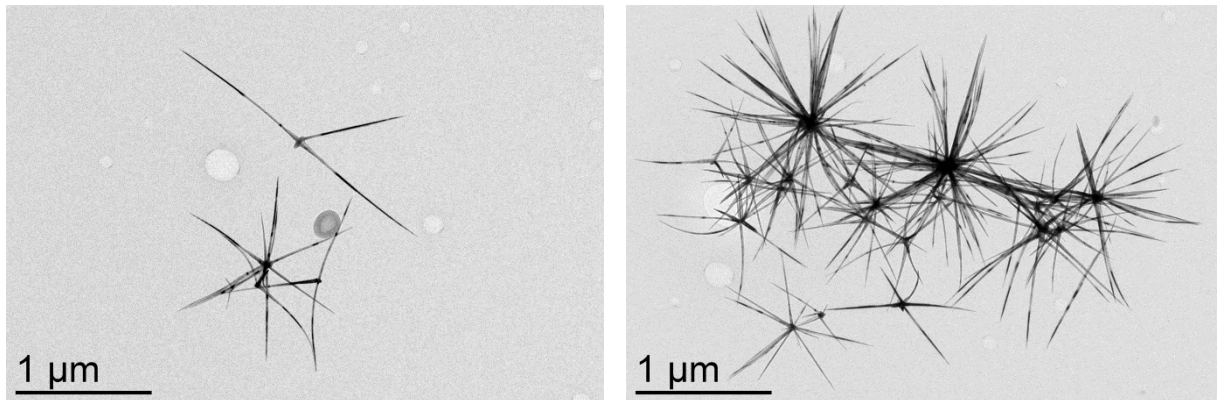


Figure II.33. Observations MET des nano-objets formés en solution après 48h (gauche) et 72 h (droite) de réaction, en présence d'un substrat de Pt(111)(20nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 110°C, sous H<sub>2</sub> (3 bar) avec le rapport de concentrations Co/HDA/LA=1/2/2.

Après extraction des substrats de la solution, on leur fait passer une minute aux ultrasons. Les observations MEB réalisées sur la face métallique du substrat après 48 h et 72 h de synthèse montrent un réseau de NFs plus longs que ceux obtenus dans le cas d'une réaction de 24 heures, et semble présenter des densités plus importantes (Figure II.34). Ces NFs ont tendance à s'assembler pour former des fagots laissant apparaître des crevasses. La surface du réseau est homogène avec une absence d'objets parasites déposés en surface.

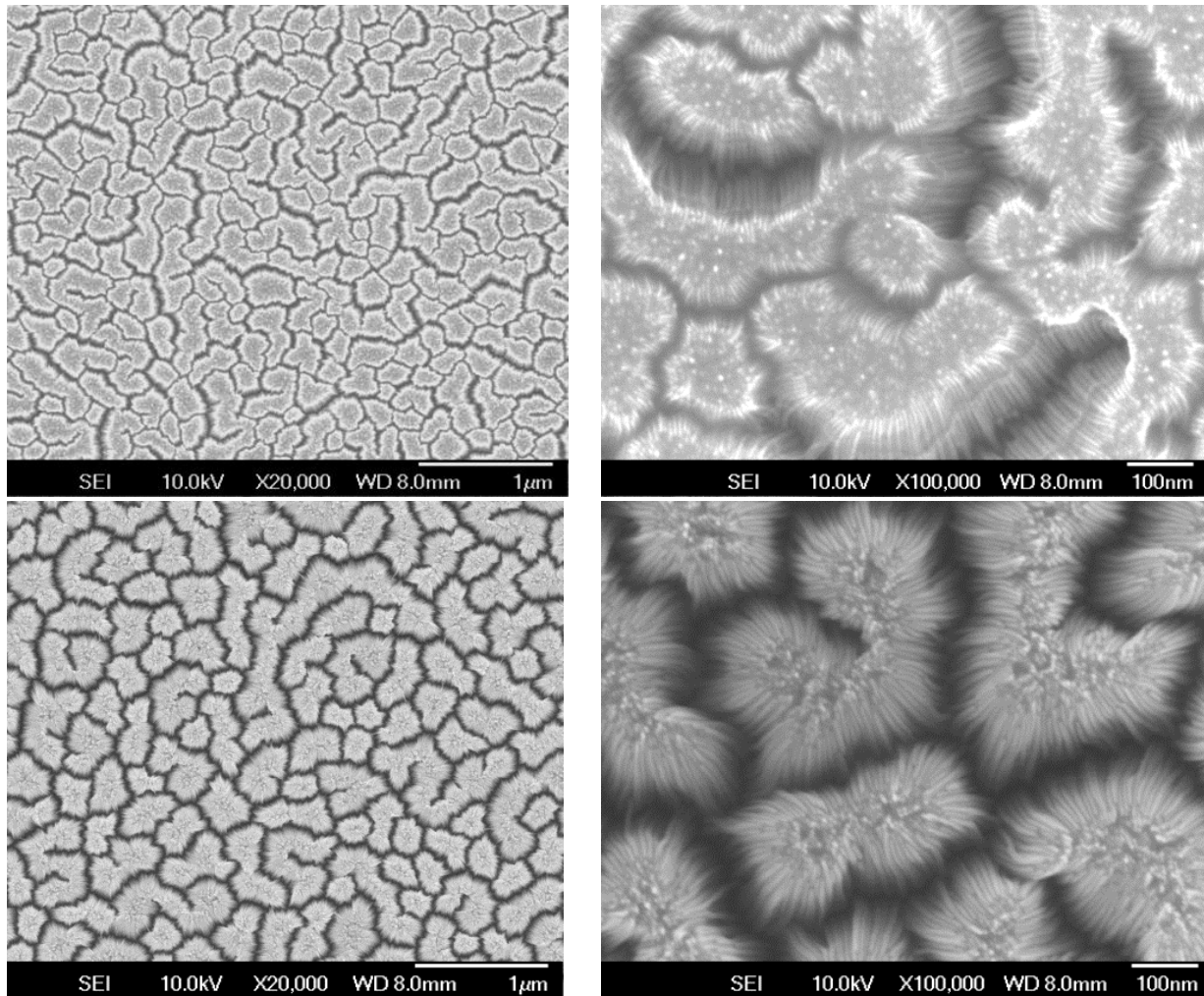


Figure II.34. Observation MEB de la croissance d'un réseau de NFs de Co/ Pt(111)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec le rapport des concentrations Co/LA/HDA=1/2/2, [Co]=5 mM, 48 h (en haut) et 72 h (en bas) à 110°C dans l'anisole.

En vue d'une étude cinétique de la croissance des NFs de Co/ Pt(111)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 110°C et de leur propriétés structurales, des observations HRTEM en coupes transverses ont été effectuées après des synthèses de 24, 48 et 72 heures. Celles-ci sont représentées sur les figures II.35 et II.36. Pour les différents temps de croissance à 110°C, le diamètre des NFs reste quasiment inchangé avec une valeur moyenne autour de 5 nm (Tableau II.3). Par contre, la longueur des NFs augmente avec le temps de la réaction. Après 24 heures, la longueur des NFs est de 96 nm, et augmente d'une manière remarquable après 48 et 72 h avec des longueurs de 587 nm et 905 nm respectivement. En traçant la variation de la longueur des NFs en fonction du temps de la réaction, on tend vers une variation linéaire, qui reste toutefois à confirmer par une étude plus précise (Figure II.37).

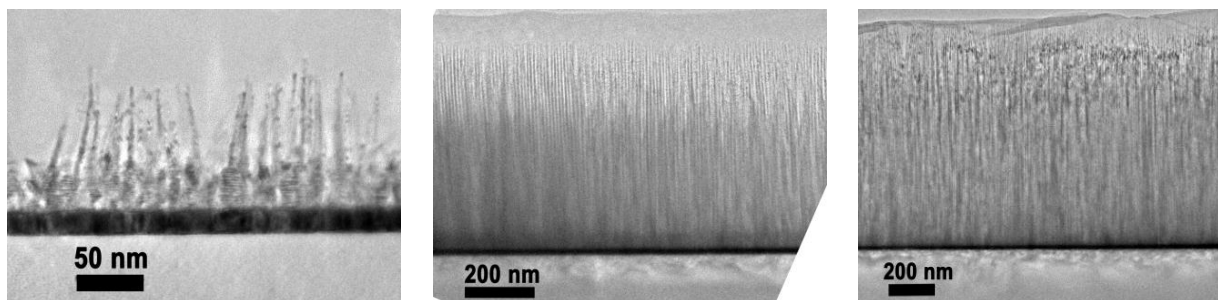
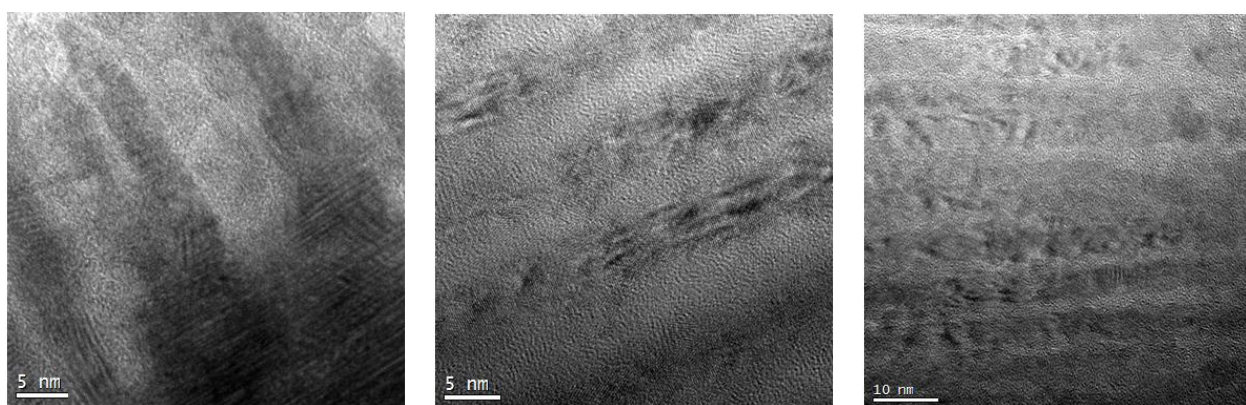


Figure II.35. Observations MET à faible grandissement de sections transverses de réseaux obtenus à 110°C, pour des temps de réaction de 24, 48 et 72 heures (de gauche à droite).



Figures II.36. Observations HRTEM de NFs de Co/Pt(111) à 110°C, pour des temps de réaction respectifs de 24, 48 et 72 heures (de gauche à droite).

Temps de réaction (h)	Longueur (nm)	Diamètre (nm)
24	96	4.8
48	587	5.2
72	905	5.2

Tableau II.3. Longueur et diamètre des NFs obtenus à 110°C avec Co/LA/HDA=1/2/2, [Co]=5 mM, à 110°C pour différents temps de réaction.

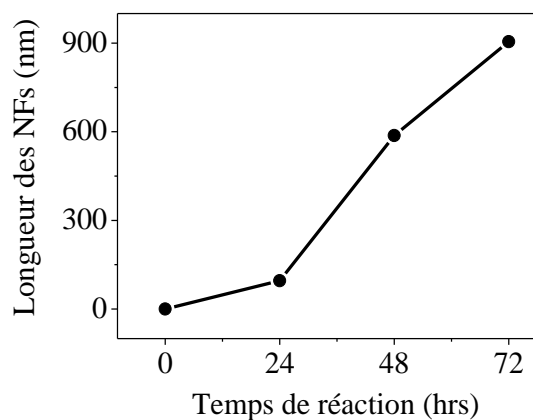


Figure II.37. Longueur des NFs en fonction du temps de la réaction avec Co/LA/HDA=1/2/2, [Co]=5 mM, à 110°C dans l'anisole.

### II.3. Croissance sur d'autres surfaces cristallines de symétrie 6

Après l'étude de la croissance de NBs et de NFs sur un film de Pt(111) présentant une symétrie 6, d'autres types de surfaces de symétrie 6 ont été utilisées. En effet, il serait intéressant d'obtenir des réseaux de NFs sur des surfaces autres que le Pt, et comparer la morphologie des objets obtenus sur d'autres couches montrant la même symétrie 6. Les films concernés ont une structure cristalline hcp : Co(0001) et Ru(0001), et une structure cristalline cfc : Au(111) et Cu(111). Les dépôts de ces films et leurs caractérisations sont décrits en annexe partie II.

#### II.3.a. Croissance de NBs de Co / Co(0001)

La structure cristalline des NBs de Co sur Pt(111) étant hcp avec une direction de croissance suivant les plans (0001), un film de Co(0001) devrait conduire à une croissance similaire. Le film de Co utilisé ici est déposé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  afin d'obtenir une qualité épitaxiale (annexe partie II.B). L'épaisseur de la couche de Co déposée est de 20 nm. Des synthèses ont donc été effectuées dans les conditions de croissance de NBs, *i.e.* le même précurseur de Co, un rapport de concentration Co/LA/HDA = 1/1.2/1.2 et une température de 100°C. Les clichés MEB montrent la présence de fils sur la surface de l'échantillon dont les axes, préférentiellement perpendiculaires au substrat, semblent néanmoins plus dispersées qu'après synthèse sur Pt(111) (Figure II.38). L'arrangement du réseau semble également moins net.

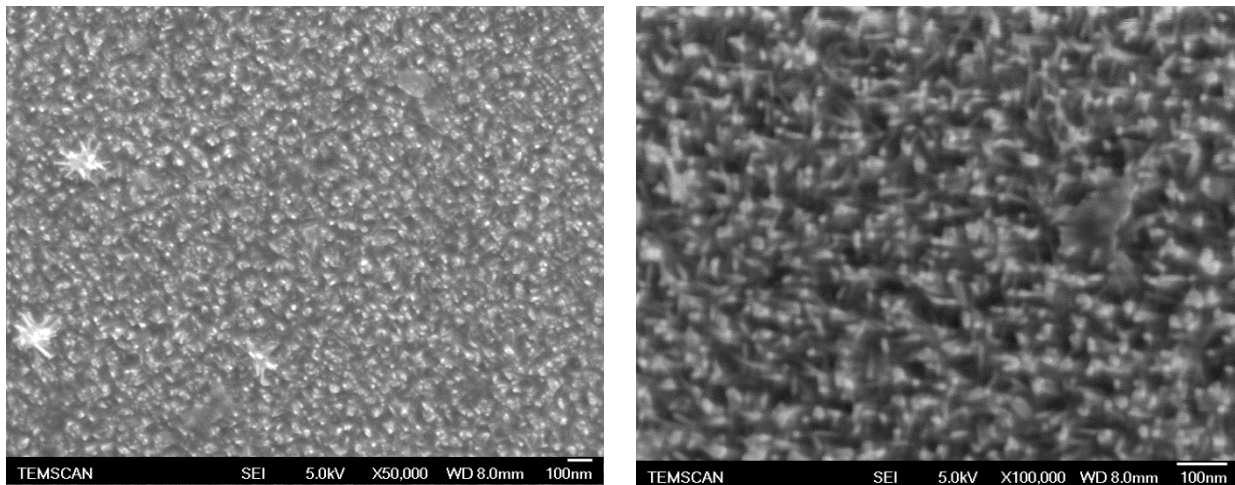


Figure II.38. Observation MEB d'un réseau de NBs de Co obtenu sur un substrat de Co(0001)(20 nm)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec les conditions de croissance Co/LA/HDA=1/1.2/1.2,  $[\text{Co}]=4.2$  mM, 137 heures à 100°C dans le toluène.

Des observations HRTEM d'une coupe transverse d'un substrat de Co(0001)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une croissance de NBs confirme leur croissance perpendiculaire au substrat, mais une détermination exacte de leur longueur n'a pas pu être réalisée (Figure II.39). En effet, on détecte des NBs de longueur entre ~ 20 et 55 nm.



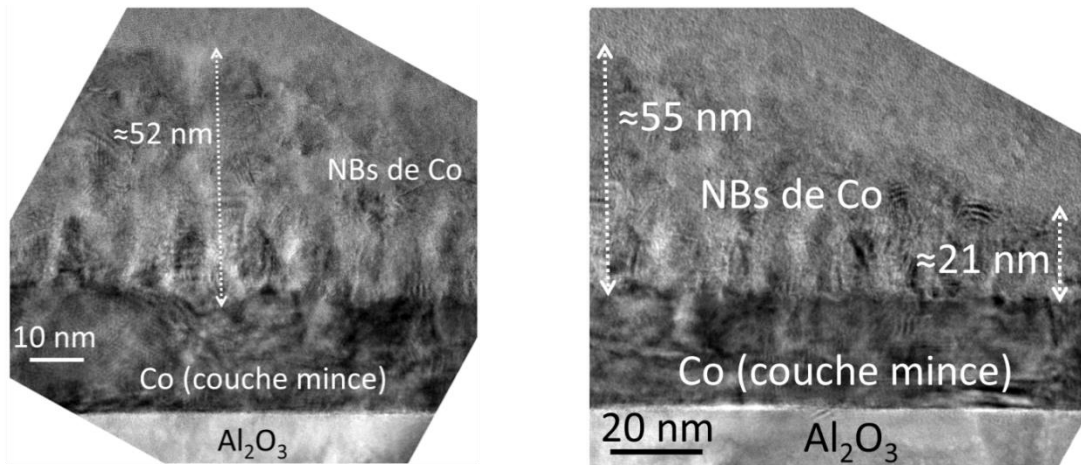


Figure II.39. Observations HRTEM d'une coupe transverse d'un réseau de NBs de Co sur un substrat de Co(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les cycles d'hystérésis normalisés  $M/M_S(H)$  obtenus sur ces échantillons sont représentés sur la figure II.40. Ces mesures ont été réalisées par magnétométrie SQUID, à 2 K et 300 K, en appliquant le champ magnétique parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des NBs.

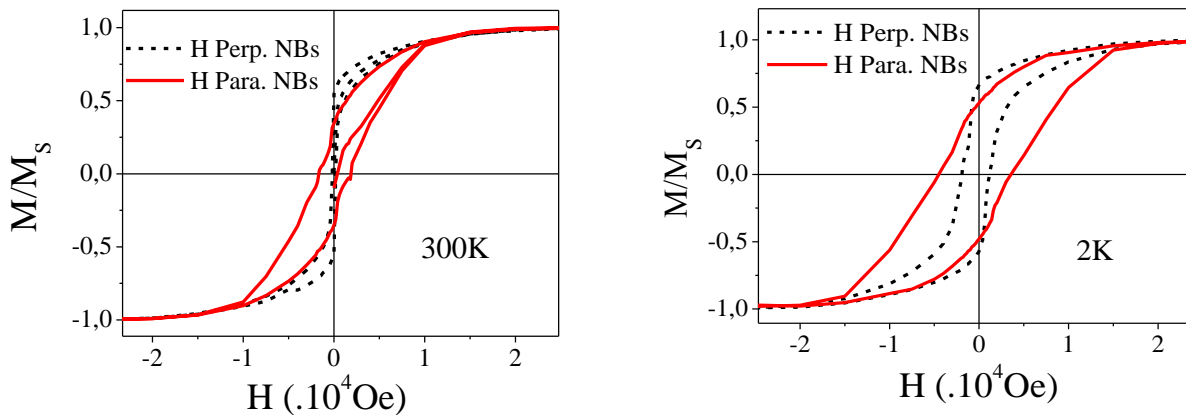


Figure II.40. Cycles  $M/M_S(H)$  d'un réseau de NBs de Co sur une couche mince de Co (20nm) à 300 K et 2 K, le champ magnétique étant appliqué respectivement parallèlement et perpendiculairement aux NBs.

Dans ce cas, le comportement magnétique de l'échantillon résulte de l'influence conjointe de la couche de Co de 20 nm et des NBs de Co. En appliquant le champ parallèlement aux NBs, les cycles obtenus sont plus penchés que ceux obtenus pour des réseaux de NFs de Co/Pt(111). On constate que la rémanence en champ parallèle aux NBs est inférieure à celle mesurée en champ perpendiculaire. On peut penser que la couche de Co tend à orienter l'axe de facile aimantation suivant le plan du substrat en s'opposant aux anisotropies magnétocristalline et de forme des

NBs. Ainsi l'anisotropie globale du système est diminuée par rapport à un réseau de NBs sans film magnétique sous-jacent. Des mesures magnétiques sur le film de Co seul ont été réalisées pour une meilleure compréhension des propriétés magnétiques obtenues. Cela est détaillé dans le chapitre 3, partie IV.

### II.3.b. Croissance de NFs de Co / Co(0001)

Nous décrivons ici la croissance de NFs de Co sur substrat de Co(0001) d'épaisseur 20 nm, c'est-à-dire dans les conditions de synthèse donnant lieu à des NFs/Pt(111) : rapport de concentration Co/LA/HDA = 1/2/2, avec une concentration de Co = 5 mM, une température de 150°C, pendant 24 heures dans l'anisole. A la fin de la réaction, le substrat est lavé avec une solution HDA+THF + ultrasons pendant une minute afin de nettoyer la surface des objets déposés.

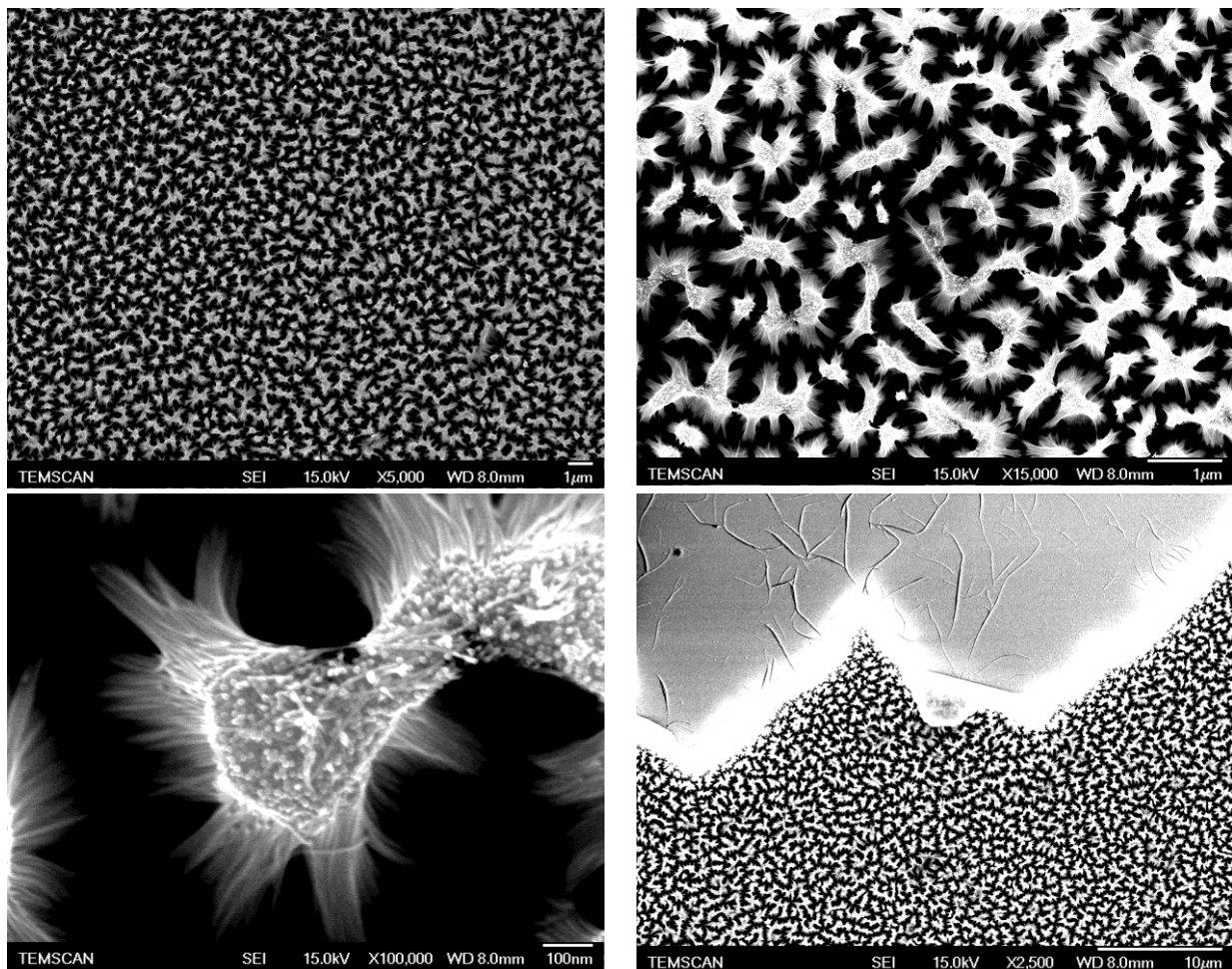


Figure II.41. Observations MEB d'un réseau de NFs de Co sur un substrat de Co(0001)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Co/LA/HDA=1/2/2 ([Co]=5 mM) après réaction de 24 heures à 150°C dans l'anisole.

Les observations MEB montrent un réseau de NFs de Co similaire à celui obtenu dans le cas de la croissance de NFs de Co/Pt(111) obtenu à 150°C : la direction de croissance est perpendiculaire au substrat, le réseau couvre la totalité du substrat avec une forte tendance des NFs à s'assembler en fagots (Figure II.41).

Des observations HRTEM d'une coupe transverse d'un substrat de Co(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une croissance de NFs confirme leur croissance perpendiculairement au substrat suivant la direction cristallographique Co[0001] (Figure II.42). Ils ont une longueur de 1.3 μm avec des diamètres de 7-8 nm. A l'interface avec le film de Co, le diamètre des NFs montre parfois un certain élargissement, c'est à dire l'apparition de 'pieds' pour certains NFs au début de la croissance. L'hypothèse que la croissance des NFs commence par une structure de pied ne pourra pas être confirmée sur toute l'interface à cause du contraste des clichés HRTEM. Dans certaines zones du substrat, l'épaisseur de la couche de Co semble avoir augmenté pour atteindre 25-30 nm (Figure II.42). Il est difficile de conclure quant à la reprise de croissance : Il se peut que celle-ci conduise dans un premier temps à une croissance du film, puis graduellement, à la croissance des NFs, d'une manière similaire que dans le cas en présence d'une surface Pt(111).

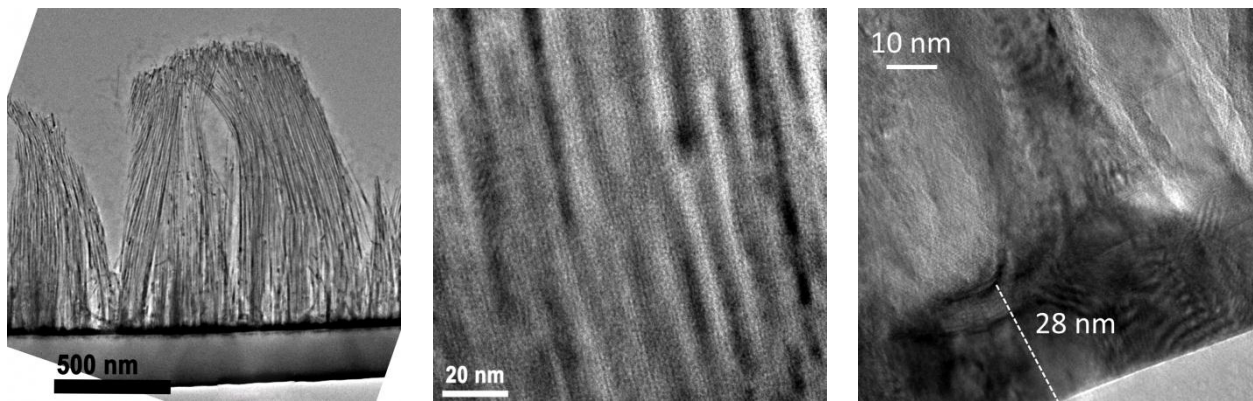


Figure II.42. Observations MET (première figure à droite) et HRTEM d'une coupe transverse d'un réseau de NFs de Co sur un substrat de Co(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La mesure XRD en configuration symétrique sur un réseau de NFs de Co/Co(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) est représenté dans la figure II.43. On superpose à ce diffractogramme celui obtenu sur une couche mince de Co(0001)(135nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Les pics obtenus sur les deux diffractogrammes sont similaires avec les pics Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0006), Co(0002) et notamment l'apparition inattendue de cobalt en orientation de croissance (10-11). La présence du pic Co(0002) est attendue d'une part du fait de la couche mince mais d'autre part du fait de la croissance des fils en orientation de croissance Co(0002). Il est ici impossible de distinguer ces deux contributions au même pic.



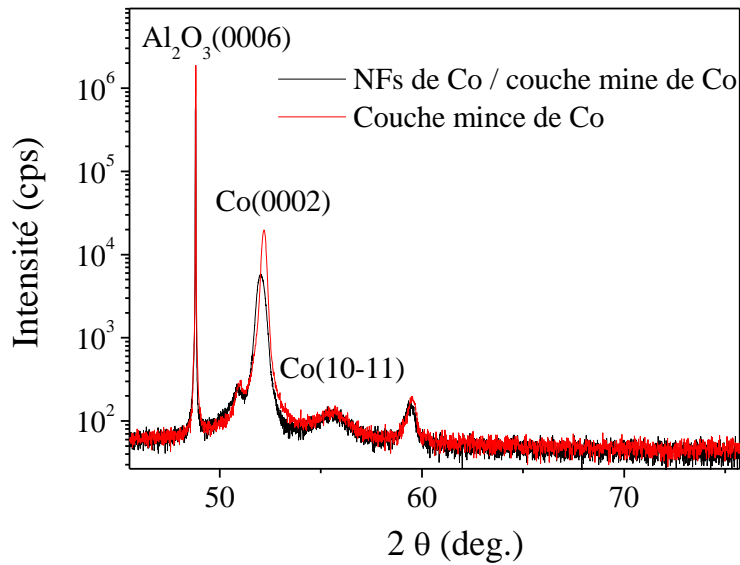


Figure II.43. Diffractogramme de diffraction X en configuration symétrique d'un réseau de NFs de Co sur Co(0001)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) superposé avec un diagramme obtenu sur une couche mince de Co(0001)(135 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Les pics non indexés proviennent de la diffraction du porte échantillon.

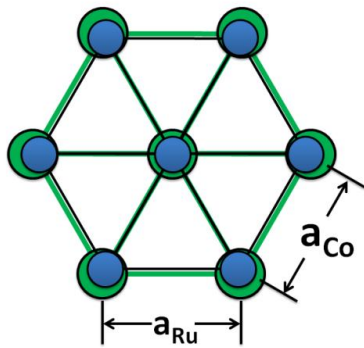
### II.3.c. Croissance de NBs de Co/Ru(0001)

Une autre surface métallique présentant une symétrie 6 est la surface (0001) du Ruthénium qui cristallise selon une structure hcp. Les paramètres de maille du Co hcp sont  $a = 0.2507$  nm et  $c = 0.4070$  nm, et ceux du Ru hcp sont  $a = 0.2706$  nm et  $c = 0.4281$  nm. Le désaccord de maille entre Co et Ru dans le plan basal (0001) est de -7.3% par rapport au Ru (Figure II.44). La couche de Ru est obtenue et caractérisée comme détaillé dans l'annexe : partie II.C.

Tout d'abord, il est intéressant d'étudier l'état de l'art de la croissance de films de Co sur Ru(0001) par des techniques PVD. Pour des dépôts réalisés par MBE, la croissance est épitaxiale [DING2005, YU2001]. Pour des épaisseurs de Co inférieures à 20 nm, il a été montré que la croissance est 3D avec des îlots de Co en orientation de croissance [0001]. Quand l'épaisseur devient supérieure à 20 nm, les îlots coalescent mais pas parfaitement et le dépôt résulte en une couche non totalement coalescée de 70 nm. La formation de ces îlots a été principalement attribuée à un mécanisme consécutif au grand désaccord de paramètre de maille, de valeur  $\sim 8\%$  entre le Co et le Ru [YU2001].

Les couches de Ru(0001) utilisées pour la croissance des nano-objets de Co sont déposées sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) monocristallins ou Si(001) avec une couche d'oxyde natif. Dans ce qui suit, on ne présente que les réseaux obtenus sur un substrat de Si. Sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), la croissance du réseau de NFs a été réalisée une seule fois et a abouti à la formation d'un réseau de

nanostructures de géométrie mal définie. Cette synthèse n'a pas été réitérée si bien que l'on ne peut tout à fait conclure dans ce cas.



$$\eta = \frac{a_{Co} - a_{Ru}}{a_{Ru}} \times 100\% = -7.3\%$$

Figure II.44. Représentation schématique des plans basaux des structures cristallographiques hcp du Ru et du Co et calcul du désaccord de maille de Co par rapport au Ru.

Le protocole de synthèse des NBs de Co sur Ru(0001) est le même qu'utilisé dans les synthèses précédentes : le rapport des concentrations est Co/LA/HDA = 1/1.2/1.2, [Co] = 2.1 mM, une température de 100°C, 4 jours, dans le toluène, sous pression d'hydrogène (3 bars).

Les premières observations MEB ont été effectuées sur des substrats non traités aux ultrasons après synthèse (Figure II.45). Elles montrent que la forme et les dimensions des NBs formés sont bien différentes de ceux formés sur Pt(111). Il semble que ceux-ci présentent des longueurs et des diamètres plus grands, avec une direction de croissance plutôt dispersée autour de la normale au substrat. Les objets résiduels formés en solution et déposés en surface ont des formes de NBs et d'oursins. Ils possèdent des sections variables au sein même d'un NB unique.

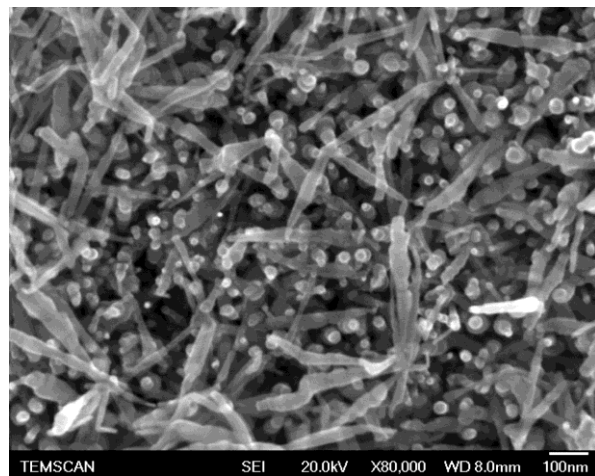
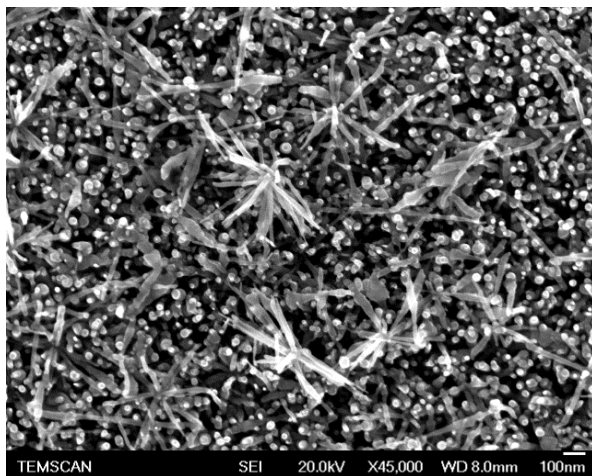


Figure II.45. Observation MEB d'un réseau de NBs de Co non traité aux ultrasons obtenu sur un substrat de Ru(0001)(20 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si dans les conditions de croissance Co/LA/HDA=1/1.2/1.2, [Co]=2.1 mM, 4 jours à 100°C dans le toluène.

Les observations MEB de substrats lavés et traités pendant une minute aux ultrasons dans une solution de HDA+THF montrent des surfaces relativement propres, avec peu d'objets déposés en surface (Figure II.46).

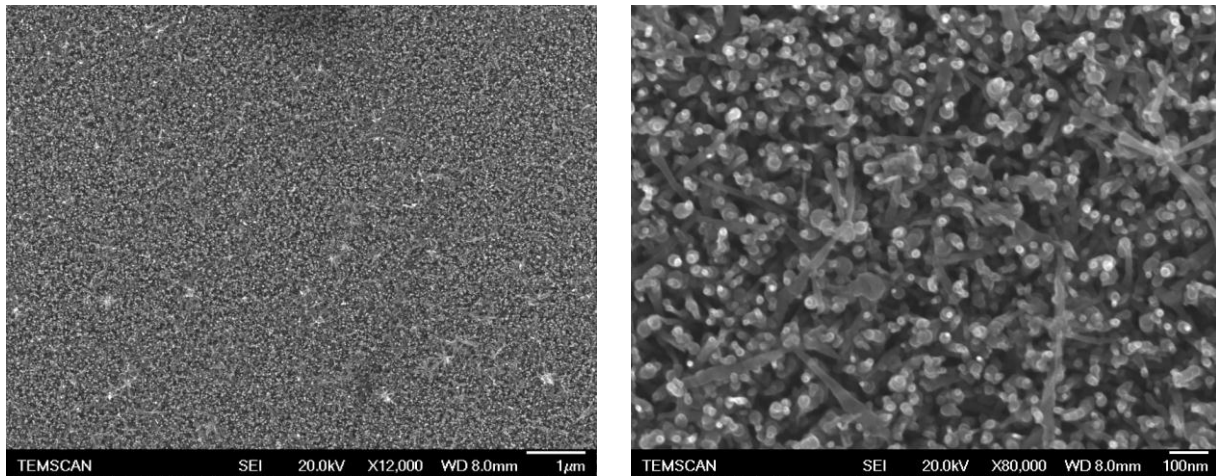


Figure II.46. Observation MEB d'un réseau de NBs de Co après traitement aux ultrasons et obtenu sur un substrat de Ru(0001)(20 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si dans les conditions de croissance Co/LA/HDA=1/1.2/1.2, [Co]=2.1 mM, 4 jours à 100°C dans le toluène.

Des observations MET en coupe transverse à faible grandissement montrent que les NBs possèdent des longueurs de 280 à 340 nm (Figure II.47). Le réseau n'est pas aussi homogène que ceux obtenus sur Pt(111) : les NBs ne sont pas tous perpendiculaires à la surface du substrat, mais plutôt dispersés autour de la direction normale au substrat.

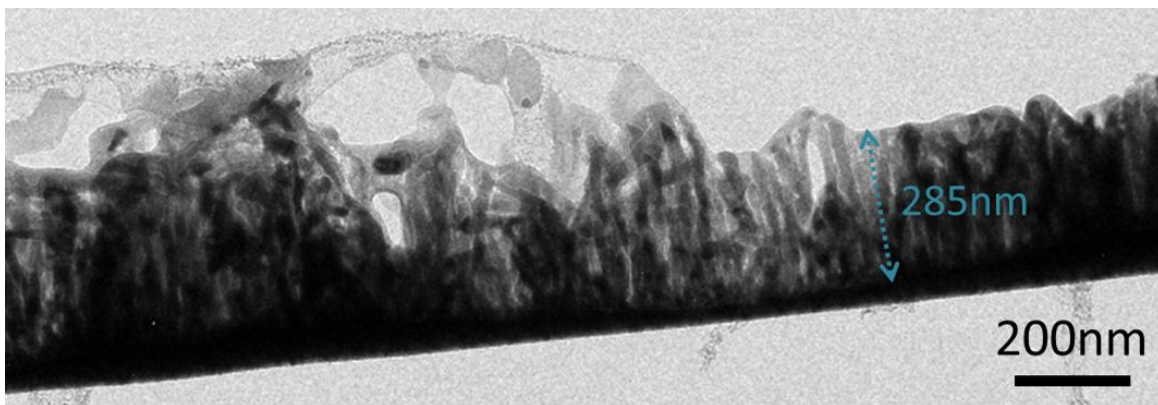


Figure II.47. Observations MET à faible grandissement d'une coupe transverse d'un réseau de NBs de Co sur une couche de Ru(0001)/SiO<sub>2</sub>/Si(001).

Des observations HRTEM en coupe transverse du substrat mettent en évidence la structure hcp des NBs de Co, avec la direction de croissance [0001] (Figure II.48). Leur diamètre est autour de 15-20 nm.

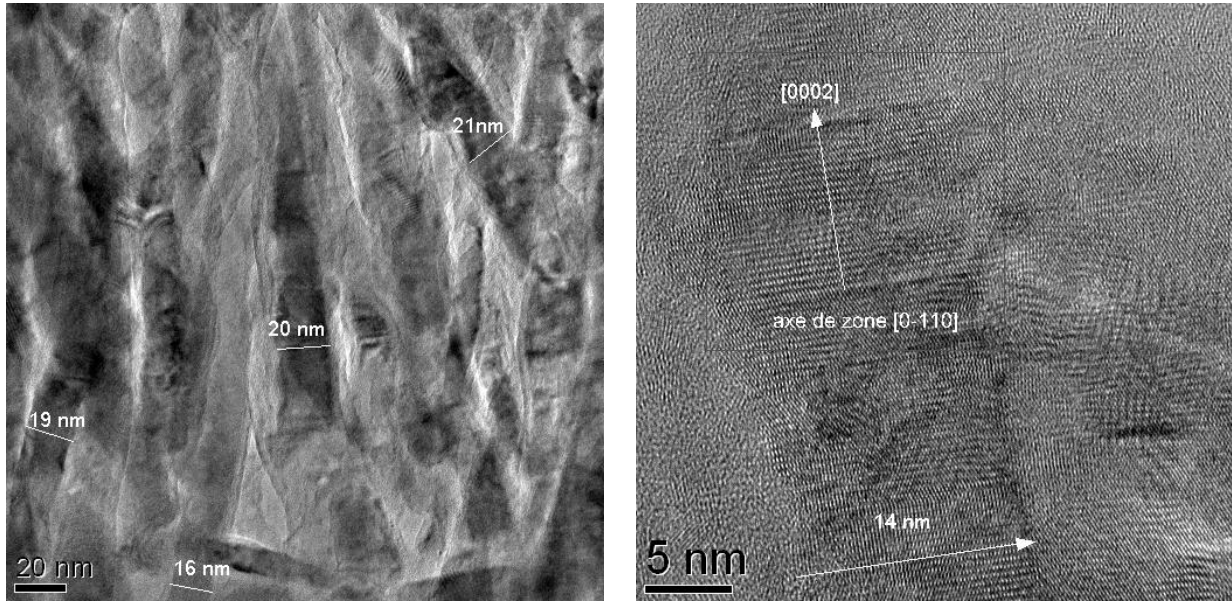


Figure II.48. Observations HRTEM d'une coupe transverse de NFs de Co sur Ru(0001)/SiO<sub>2</sub>/Si(001).

Les cycles d'hystérésis d'aimantation de NBs de Co/Ru(0001) ont été mesurés par magnéto-métrie SQUID pour des champs appliqués parallèlement et perpendiculairement aux NBs, à 2 K et 300 K. Deux substrats ont été mesurés : le premier est un substrat non traité aux ultrasons à la fin de la synthèse et donc présentant des nano-objets parasites en surface, tandis que le deuxième fut traité aux ultrasons et présente donc une surface propre. Les cycles d'hystérésis obtenus sont présentés sur la figure II.49.

A 2 K et à 300 K, on remarque un axe facile d'anisotropie perpendiculaire au substrat pour les deux substrats, traité et non traité aux ultrasons. En effet, quel que soit la température de mesure, les champs coercitifs et les rémanences sont supérieurs dans la direction parallèle aux NBs (Tableau II.4).

Après un refroidissement sous champ (de +50kOe) jusqu'à 2 K, il apparaît un champ d'échange  $H_{EB}$  ayant pour origine la présence d'un couplage ferromagnétique/antiferromagnétique Co/CoO. Les échantillons sont donc en partie oxydés, ce qui limite la discussion des valeurs des champs coercitifs à 2 K. L'échantillon traité aux ultrasons ne présente pas de modification significative des cycles.



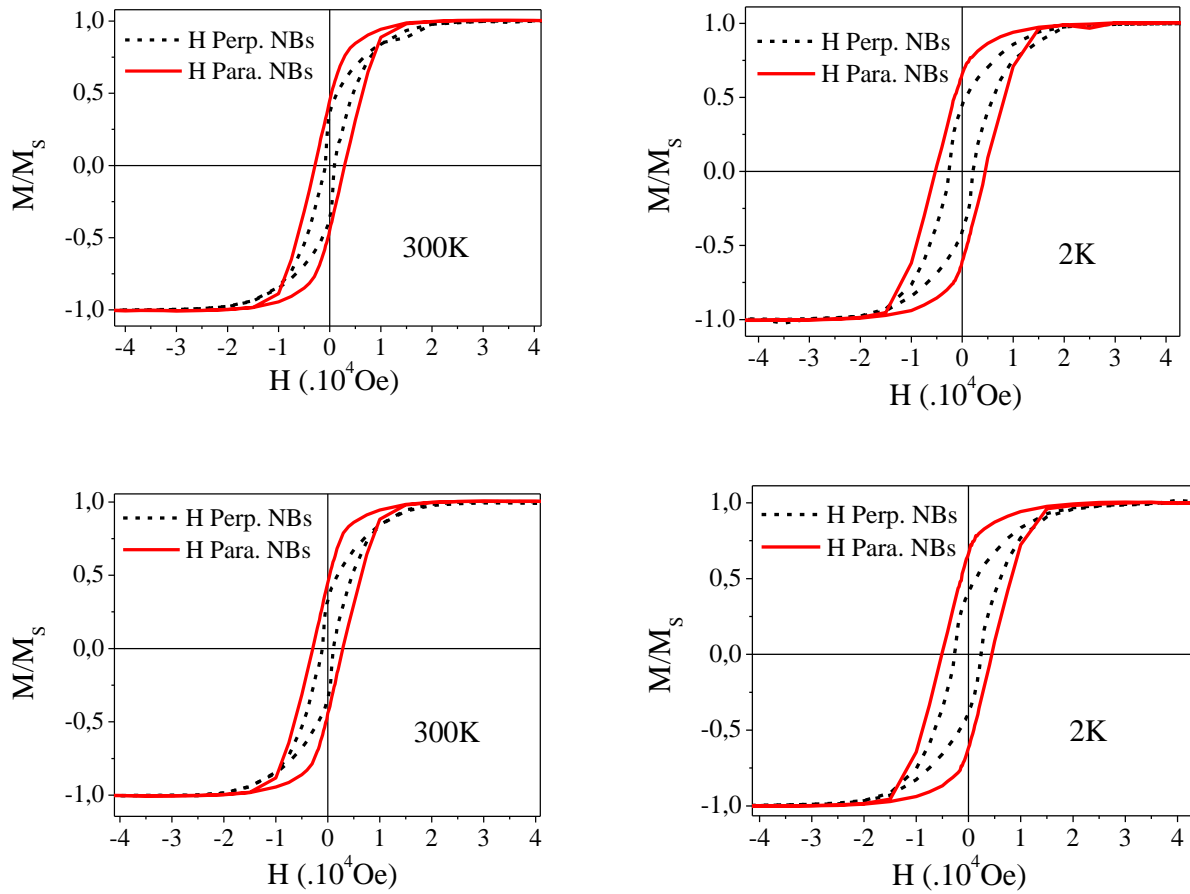


Figure II.49. Hystérésis  $M(H)$  à 300 K et 2 K pour une croissance d'un réseau de NBs de Co 2D sur une couche de Ru(0001) sans traitement (en-dessus) et après traitement (en-dessous) aux ultrasons.

$T$	sans ultrasons				avec ultrasons			
	300 K		2 K		300 K		2 K	
H / NBs	Perp.	Para.	Perp.	Para.	Perp.	Para.	Perp.	Para.
$H_C$ (Oe)	860	2900	2360	4850	1080	2890	2540	4780
$M_R/M_S$	0.36	0.43	0.45	0.64	0.32	0.44	0.41	0.66
$H_{EB}$ (Oe)			-260	-410			-130	-320

Tableau II.4. Propriétés magnétiques de réseaux de NBs de Co/Ru(0001) avant et après lavage aux ultrasons.

Les propriétés magnétiques de ces systèmes seront discutées au chapitre III dans la dernière partie.

### II.3.d. Croissance de NFs de Co/Ru(0001)

La synthèse de NFs de Co sur une couche de Ru(0001) est réalisée dans les mêmes conditions qu'en présence de Pt(111) (voir partie II.2). A 150°C, le rapport des concentrations utilisé est  $\text{Co/LA/HDA} = 1/2/2$ , avec  $[\text{Co}] = 5 \text{ mM}$ , en utilisant l'anisole comme solvant. La durée de la réaction est de 24 heures.

Des observations MEB sont représentées sur la figure II.50. Un réseau homogène de NFs qui croissent perpendiculairement à la surface du substrat, couvre la totalité de la surface métallique. On remarque une grande ressemblance entre ce réseau, et ceux obtenus sur les autres surfaces de symétrie 6 (Pt(111) et Co(0001)).

La couche de Ru a montré une instabilité à l'issu de la synthèse et du traitement aux ultrasons. Elle est facilement dégradée et se détache du substrat. Cela nous a empêché de pousser cette étude notamment du point de vue des observations MET en section transverse et des mesures magnétiques.

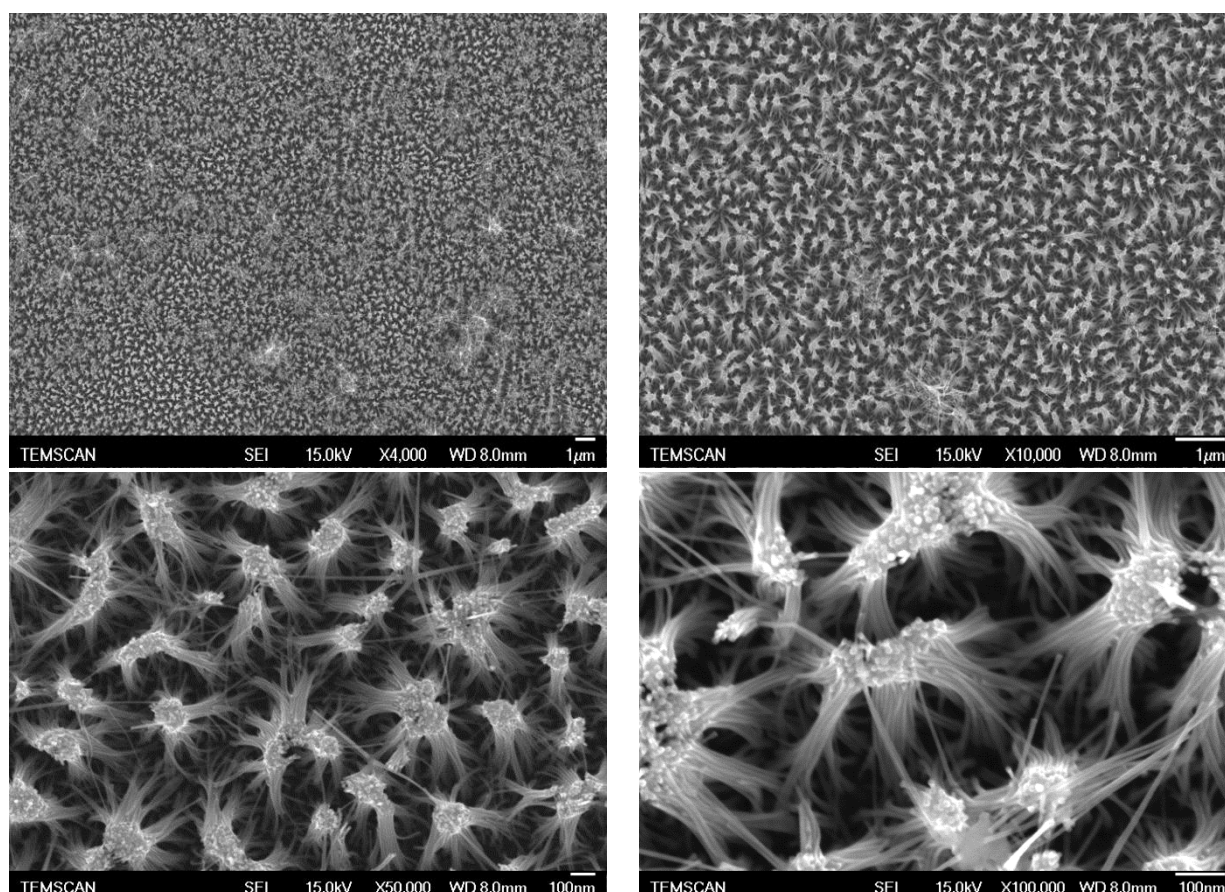
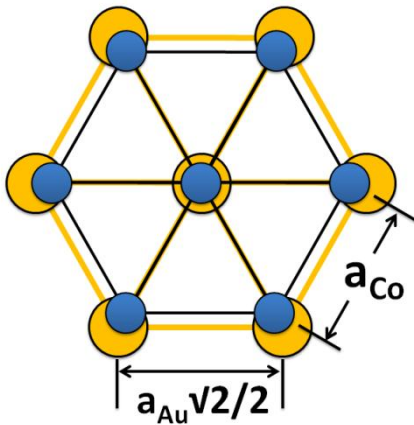


Figure II.50. Observations MEB d'un réseau de NFs de Co obtenu sur un substrat de Ru(0001)(20 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si dans les conditions de synthèse  $\text{Co/LA/HDA}=1/2/2$ ,  $[\text{Co}]=5\text{mM}$ , 24 heures à 150°C dans l'anisole.

### II.3.e. Croissance de NBs de Co/Au(111)

La surface Au(111) présente également une symétrie 6, tout comme Pt(111), Co(0001) et Ru(0001), si bien qu'elle est susceptible de donner lieu à une croissance verticale de NBs. La couche d' Au est obtenue par évaporation sur un substrat de Si avec une couche d'accrochage de Cr (5 nm) comme détaillé dans l'annexe partie II.D. Les analyses XRD montrent que le film d' Au ainsi obtenu est texturé (111) (annexe partie II.D).

Concernant l'état de l'art de la croissance par des techniques PVD de films de Co sur Au(111), celle-ci apparait sous forme d'îlots 3D conformément aux énergies de surface de Au, Co et de l'interface Au/Co [VOIGTLANDER1991], en plus du grand désaccord de paramètres de maille Co–Au [FRUCHART1999, LEROY2008]. Les paramètres de maille du Co hcp sont  $a = 0.2507$  nm et  $c = 0.4070$  nm, et celle de l' Au cfc est  $a = 0.408$  nm. Le désaccord de maille entre Co et Au dans le plan basal (0001) est de -13.1% (Figure II.51).



$$\eta = \frac{a_{Co} - a_{Au} \frac{\sqrt{2}}{2}}{a_{Au} \frac{\sqrt{2}}{2}} \times 100\% = -13.1\%$$

Figure II.51. Représentation schématique du désaccord des paramètres de maille théorique entre le plan basal du Co(0001) et l' Au(111) et son calcul.

Pour la synthèse de NBs de Co sur Au(111), les rapports de concentration des réactifs sont les mêmes qu'en présence de substrats de Pt(111), *i.e.* Co/LA/HDA = 1/1.2/1.2. La concentration du Co est [Co] = 4.2 mM, le solvant est le toluène et la réaction dure 65 heures à 100°C. Les observations MEB montrent que la totalité du substrat est couverte par des NBs (Figure II.52). La présence d'une forte pollution de surface par des objets déposés laisse supposer qu'une nucléation homogène a eu lieu en solution. On déduit des observations MEB faites sur certaines zones qu'une croissance de NBs perpendiculaires au substrat se déroule dans un premier temps, suivit d'un dépôt de NBs.

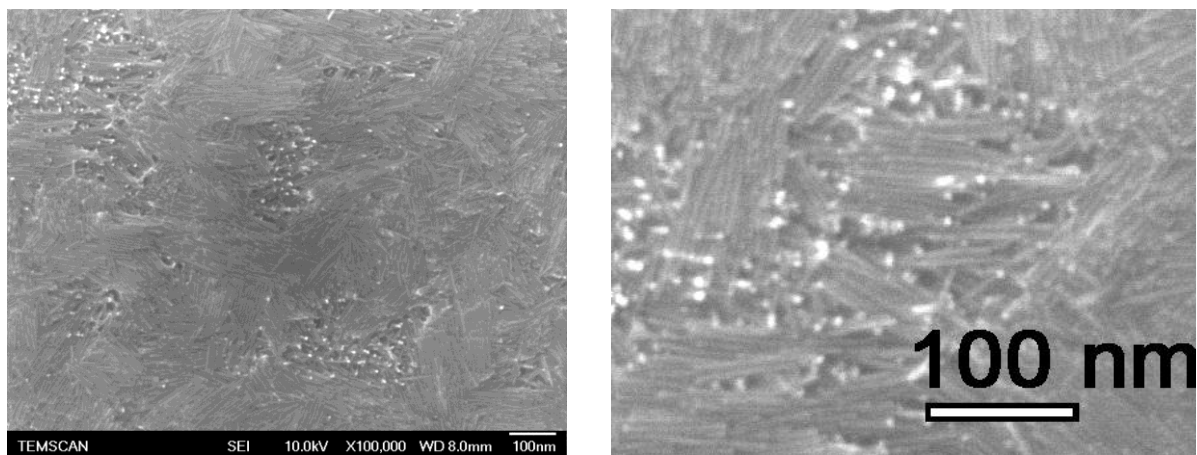


Figure II.52. Observations MEB d'un réseau de NBs de Co sur un substrat d'Au(111)/Cr/Si/SiO<sub>2</sub> avec les rapports Co/LA/HDA=1/1.2/1.2, en toluène à 100°C.

Des observations HRTEM en coupe transverse montrent que les NBs de Co croissent perpendiculairement au substrat (Figure II.53).

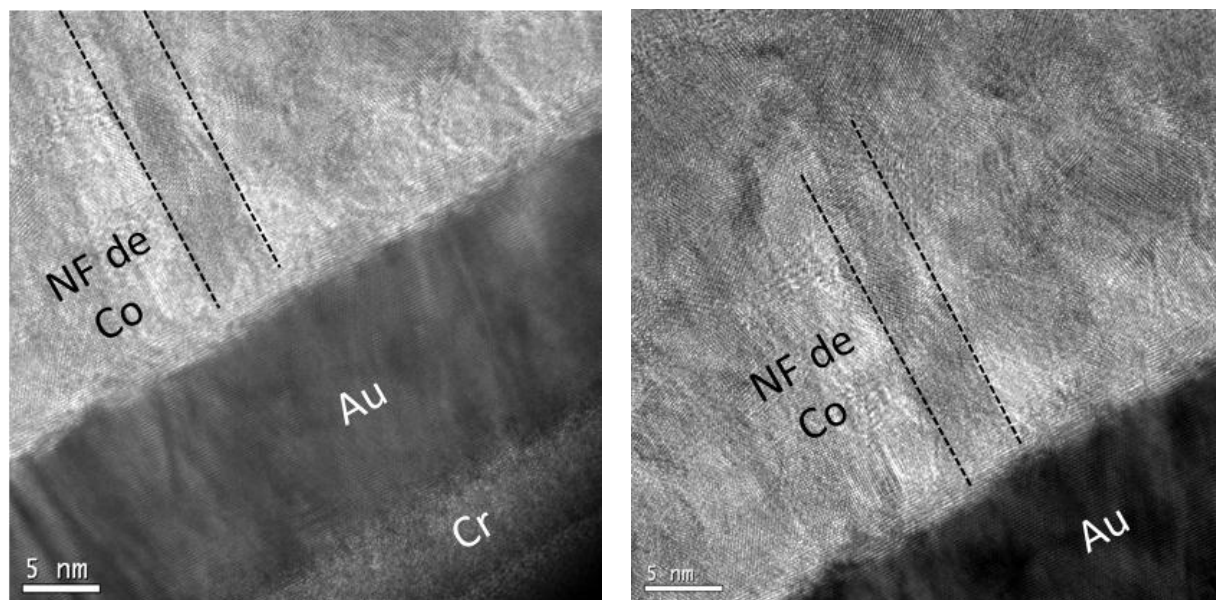


Figure II.53. Observation HRTEM en coupe transverse d'un réseau 2D de NBs de Co/Au(111).

Les mesures magnétiques sur le réseau des NBs de Co sur l'Au(111) n'ont pas été réalisées et pourront faire l'objet d'une étude ultérieure, afin de comparer le comportement magnétique avec ceux obtenus sur les réseaux de NBs de Co sur Pt(111), Co(0001) et Ru(0001).



### II.3.f. Croissance de NFs de Co/Au(111)

Sur une surface Au(111), nous appliquons désormais les conditions de synthèse donnant lieu à la croissance de NFs de Co. Les conditions de synthèse utilisées sont les mêmes que pour le système NFs/Pt(111) : rapport des concentrations Co/LA/HDA = 1/2/2, [Co] = 5 mM, T = 150°C, l'anisole comme solvant, pendant 24 h. Le réseau de NFs de Co obtenu est caractérisé par des observations MEB, TEM et par des mesures de diffraction de rayons X. Les mesures magnétiques n'ont pas été réalisées. Les observations MEB montrent un réseau homogène de NFs de Co sur la totalité de la surface Au(111) (Figure II.54). Les NFs relativement longs croissent perpendiculairement au substrat. Ils ont tendance à se regrouper en laissant apparaître des crevasses comme dans le cas de la croissance sur le Pt(111), probablement durant l'évaporation du solvant lors du séchage du substrat.

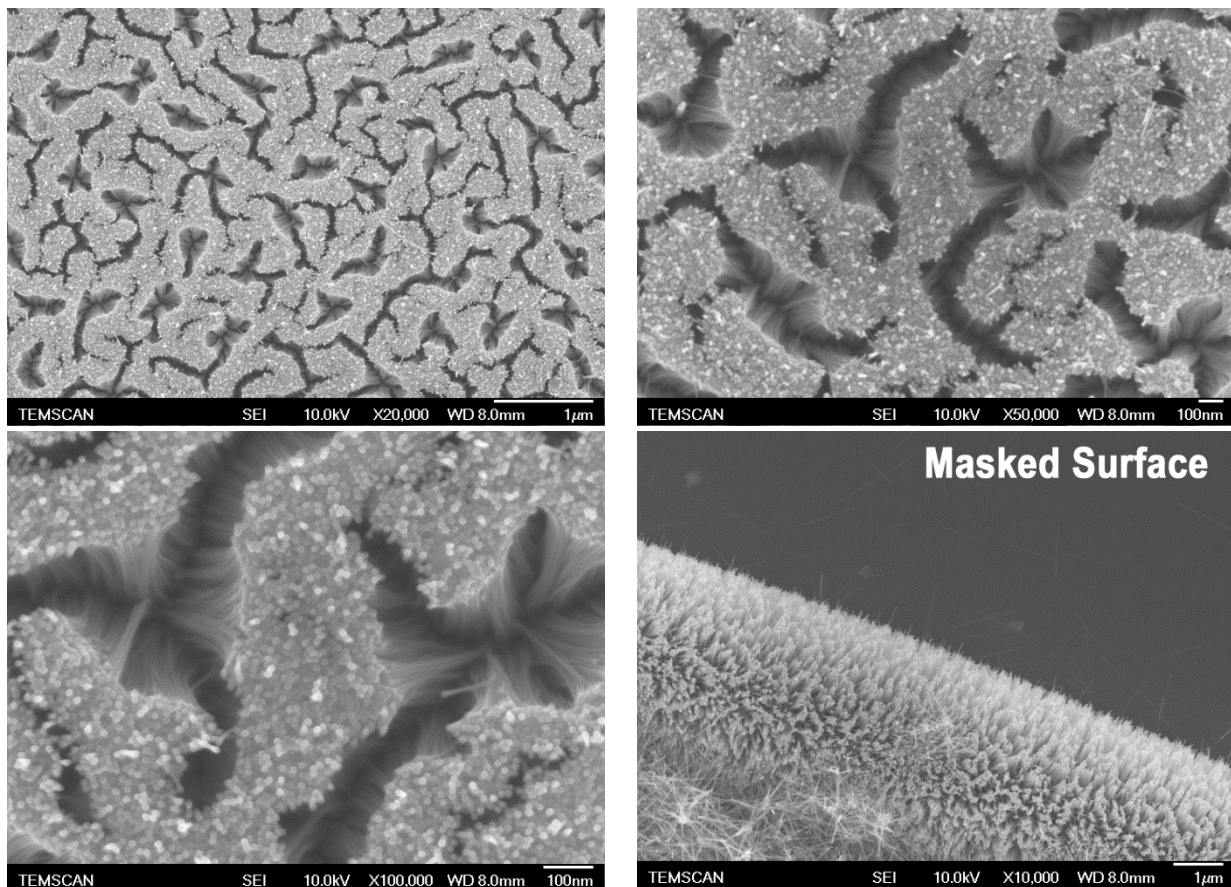


Figure II.54. Observations MEB d'un réseau de NFs de Co sur un substrat Au(111)/Cr/Si/SiO<sub>2</sub> avec les rapports Co/LA/HDA=1/2/2, avec [Co]=5 mM, dans l'anisole, à 150°C pendant 24 heures.

Les mesures XRD en configuration symétrique indiquent que les plans Co(0002) sont parallèles aux plans Au(111) (Figure II.55). Cela est en accord avec les résultats précédents de croissance de nanostructures de Co sur des surfaces cristallines de symétrie 6, *i.e.* Pt(111), Co(0001).

Une figure de pôles des réflexions  $\text{Co}\{0002\}$  montre aussi cette direction de croissance perpendiculaire au substrat (Figure II.55). On en déduit aussi une faible dispersion de ces plans autour de la normale au substrat.

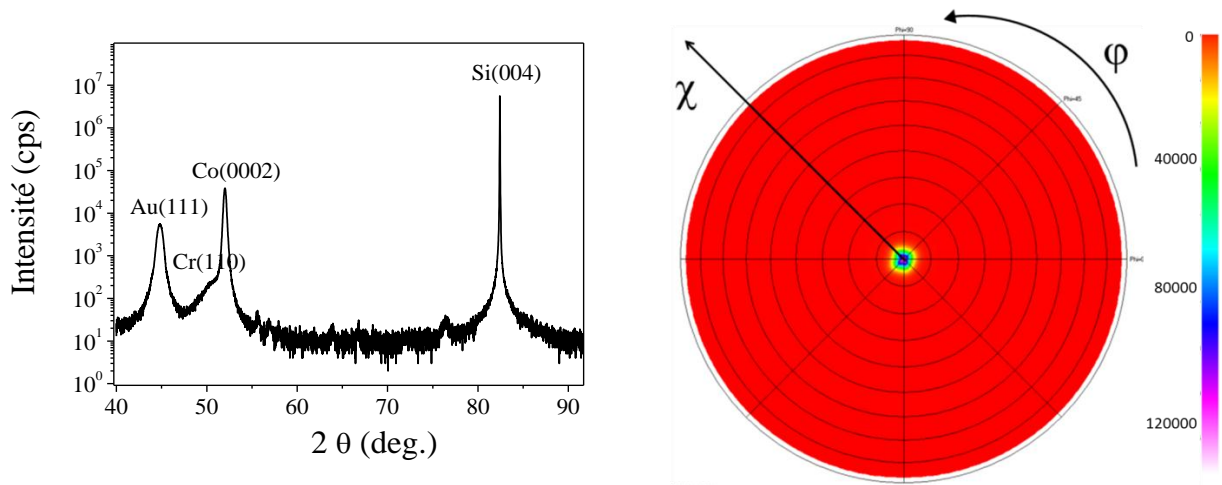


Figure II.55. Diffractogramme XRD obtenu sur un réseau de NFs de  $\text{Co}/\text{Au}(111)$  et figure de pôles des réflexions  $\text{Co}\{0002\}$ . Les pics non indexés correspondent aux réflexions du porte échantillon.

Les observations MET réalisées sur ce réseau sont présentées sur la figure II.56, et montrent une croissance de NFs perpendiculaire au plan du substrat, avec une longueur autour de  $1\ \mu\text{m}$ .

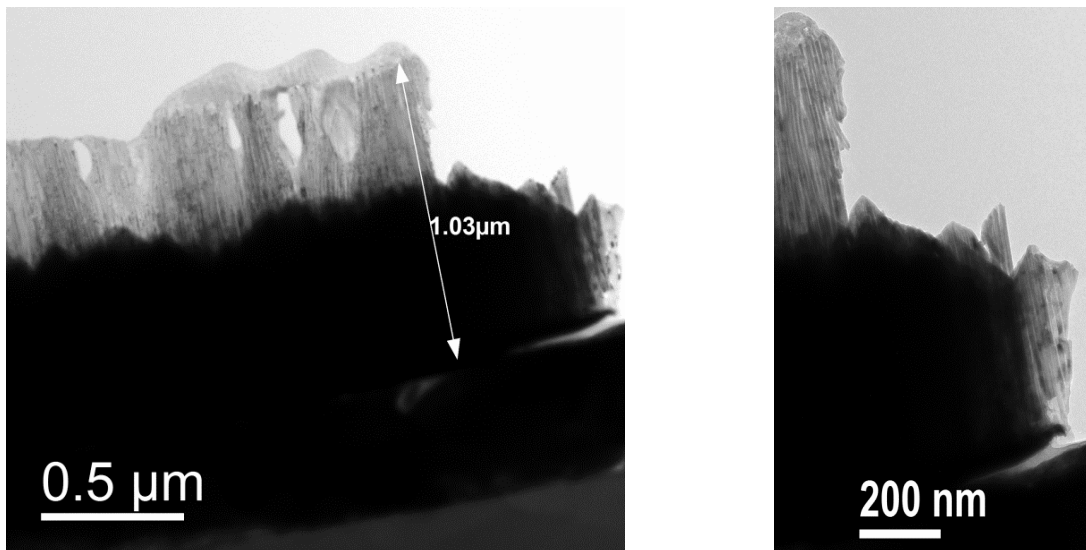


Figure II.56. Observation MET en coupe transverse d'un substrat de NFs de  $\text{Co}/\text{Au}(111)$ . A priori, la zone noire est constituée de NFs comme cela est illustré dans l'observation à droite.

### II.3.g. Croissance des NFs de Co sur du Cu(111)

La croissance de NFs de Co/Cu pourrait présenter un intérêt notable dans le domaine du stockage d'énergie, par exemple, dans les batteries à base de Li après oxydation des NFs. Une couche de Cu possède une grande conductivité électrique, aspect essentiel dans de telles applications, et l'avantage d'utiliser des NFs est l'augmentation de la surface de contact entre l'oxyde du métal et les ions  $\text{Li}^+$ . Les réseaux des NFs métalliques obtenus par électrodéposition ne sont pas idéaux pour de telles applications. En effet, la matrice d'alumine est difficilement totalement dissoute à la fin du processus, ce qui réduit la surface exposée des NFs [DU2007]. Ces études sont détaillées dans plusieurs travaux et on citera [DU2007, TIAN2010, JI2009].

Tout en gardant les conditions de synthèse de NFs de Co inchangées par rapport aux réactions précédentes, on réalise une synthèse en présence d'un film Cu(111) de 20 nm déposé sur un substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  après une couche d'accrochage de Ti (5 nm). Les détails de l'élaboration de la couche de Cu(111) se trouvent dans l'annexe partie II.E. Le rapport des concentrations est  $\text{Co/LA/HDA} = 1/2/2$ , avec  $[\text{Co}] = 5 \text{ mM}$ . Après 24 heures de réaction, aucune croissance n'est détectée sur le substrat quelle que soit la température de réaction,  $110^\circ\text{C}$  ou  $150^\circ\text{C}$ .

Après une réaction à  $110^\circ\text{C}$ , le substrat apparaît plus transparent qu'avant la synthèse ce qui laisse penser que le film de Cu a vu son épaisseur diminuer. Une image MEB de ce substrat est représentée sur la figure II.57. La surface est plutôt rugueuse sans aucun contraste associé à des NFs perpendiculaires ou couchés sur la surface. Un spectre EDX (Energy Dispersive X ray spectroscopy) présenté sur la figure II.57 révèle l'absence de signal associé au Co. Aucune particule n'est détectée dans les observations TEM de l'échantillon issu du surnageant de la solution, ce qui est en accord avec les observations précédentes.

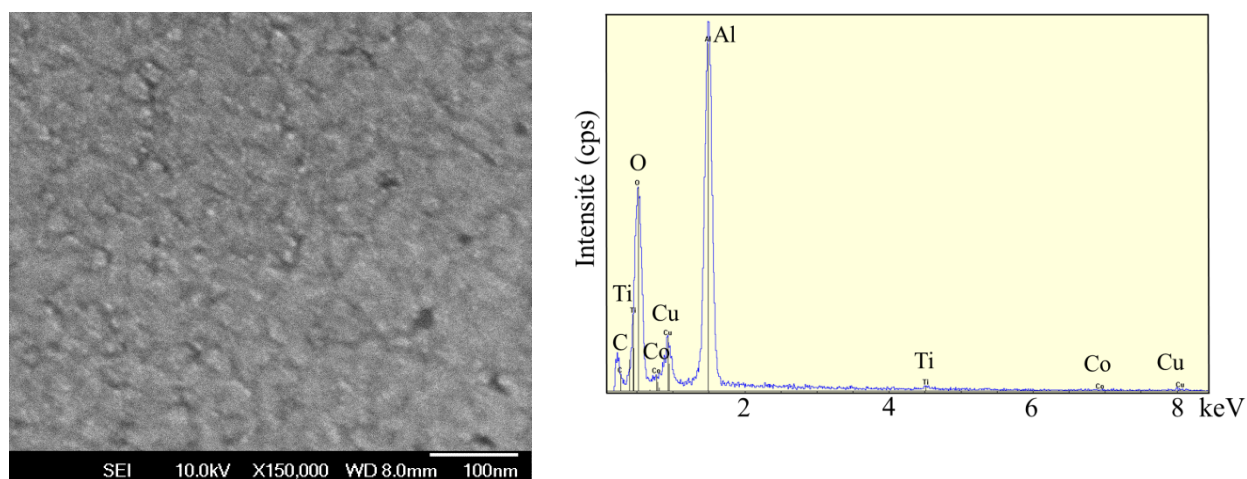


Figure II.57. Observations MEB de la surface d'un substrat de  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  après la décomposition de  $\text{Co/LA/HDA}=1/2/2$ , avec  $[\text{Co}]=5 \text{ mM}$ , à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Spectre EDX de la même zone, montrant l'absence de Co.

La transparence de la couche de Cu à la fin de la réaction à 110°C peut résulter de sa dégradation au contact de la solution de synthèse. On pourra faire l'hypothèse qu'une réaction a lieu entre un ou des réactif(s) et la surface de Cu qui empêche la croissance de nanostructures de Co (en solution ou à la surface du substrat) et aboutit à la détérioration de la couche de Cu après 24 heures de réaction.

En augmentant la température jusqu'à 150°C, tout en gardant les autres paramètres de réaction inchangés (Co/LA/HDA = 1/2/2, [Co] = 5 mM, 24 heures), les observations MEB montrent l'absence de croissance de NFs à la surface du substrat (Figure II.58). De plus, le spectre EDX montre l'absence de Cu, montrant sa dégradation au cours de la réaction jusqu'au point de sa disparition. Par contre, on détecte la présence d'objets déposés à la surface. Ces objets nucléés en solution sont plutôt des NFs de tailles variables.

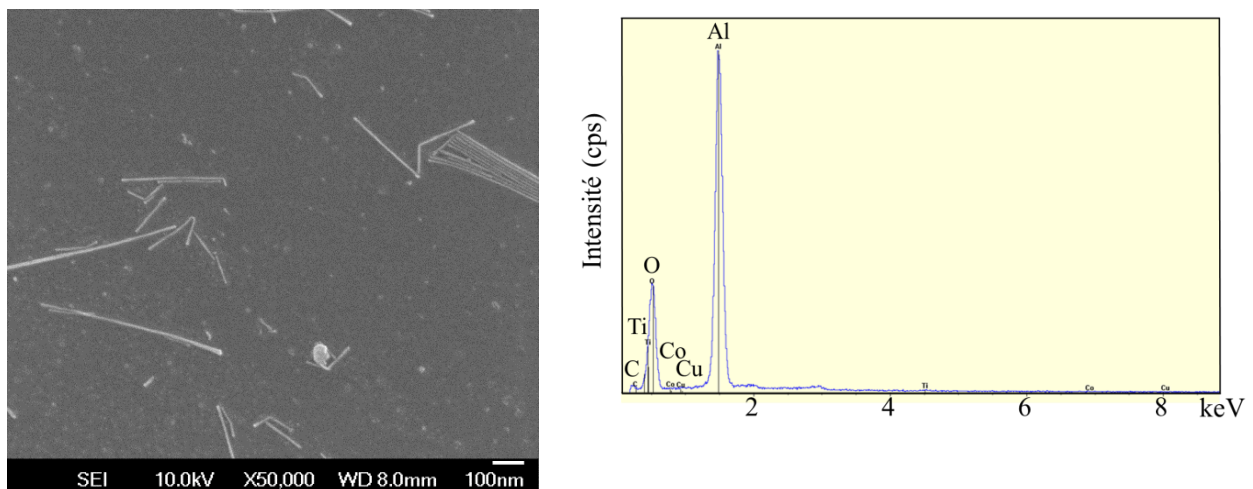


Figure II.58. Images MEB de la surface d'un substrat de Cu(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après la décomposition de Co/LA/HDA=1/2/2, avec [Co]=5 mM, à 150°C pendant 24 heures. Spectre EDX de la même zone, montrant l'absence de Cu et de Co.

Des observations MET d'échantillons préparés à partir du surnageant de la solution à la fin de la réaction révèlent la croissance d'objets en solution, notamment d'oursins de Co (Figure II.59). Ces objets sont de longueur micrométrique et ressemblent à ceux obtenus en solution après la même réaction en présence d'un substrat de Pt(111). On en déduit alors que dans le cas présent, la dégradation de la couche de Cu ne permet pas de croissance sur le substrat, et seule la nucléation homogène de nanostructures est favorisée par une augmentation de température comme nous l'avons vu lors de la croissance de Co sur Pt(111) (II-2-a).

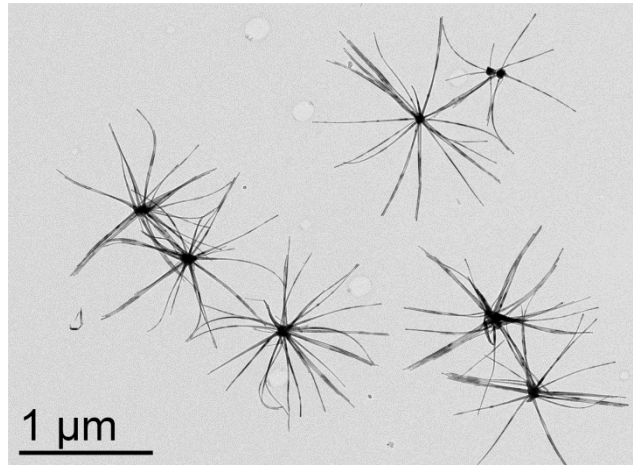


Figure II.59. Image MET des oursins de Co formés en solution après la décomposition de  $\text{Co/LA/HDA}=1/2/2$ , avec  $[\text{Co}]=5 \text{ mM}$ , à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures en présence d'un substrat de  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### II.3.h. Croissance de NFs de Co sur des substrats de Cu massifs

Bien que la surface de  $\text{Cu}(111)$  présente la même symétrie 6 que  $\text{Pt}(111)$ ,  $\text{Co}(0001)$ ,  $\text{Ru}(0001)$  et  $\text{Au}(111)$ , la croissance de NFs de Co sur une telle couche n'opère pas malgré des conditions de synthèse éprouvées dans les cas précédents. Afin d'approfondir ce point, on remplace le substrat de  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  par un substrat commercial de Cu de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , et faisant 1 mm d'épaisseur (appelé substrat Cu massif par la suite).

Sur un tel substrat de Cu massif, on réalise une mesure de diffraction de rayons X de type diffraction de poudres. Le diffractogramme obtenu représenté dans la figure II.60 montre que le substrat de Cu est polycristallin. En somme, il existe une grande variété de plans cristallins de cuivre parallèles à la surface de l'échantillon.

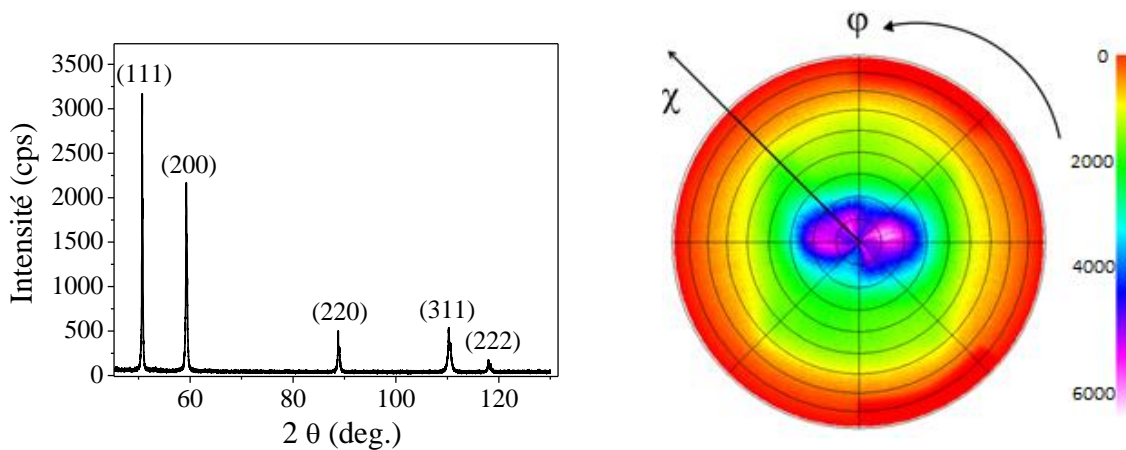


Figure II.60. Diffractogramme XRD de type diffraction de poudre obtenu sur un substrat de Cu massif et figure de pôles des réflexions  $\text{Cu}\{111\}$ .



Dans le but d'une meilleure détermination de l'orientation des plans (111) du Cu, on réalise une figure de pôles de la réflexion de ces plans (Figure II.60). Cette figure reflète la grande dispersion de ces plans partant de  $\chi = 0^\circ$  à  $90^\circ$ .

Dans les conditions de synthèse des NFs de Co (Co/LA/HDA = 1/2/2, [Co] = 5 mM, l'anisole comme solvant, 24 heures à  $150^\circ\text{C}$  sous 3 bars d' $\text{H}_2$ ), à la fin de la réaction, la surface du substrat se noircit, ce qui montre la possibilité de croissance de nano-objets de Co sur cette surface. Après le lavage du substrat au toluène, l'échantillon est immergé dans une solution THF+HDA, et traité dans un bain d'ultrasons pendant une minute afin d'ôter les objets déposés à la surface.

Les observations MEB montrent un réseau de NFs sur la totalité de la surface du substrat (Figure II.61). La direction de croissance des NFs n'est pas aussi homogène que dans le cas de la croissance sur un substrat de Pt(111). En considérant que les fils croissent à partir des plans Cu(111), cela pourrait être lié à la dispersion de l'orientation des plans Cu(111). La longueur des NFs paraît être micrométrique, comme celle de la croissance sur une couche de Pt(111).

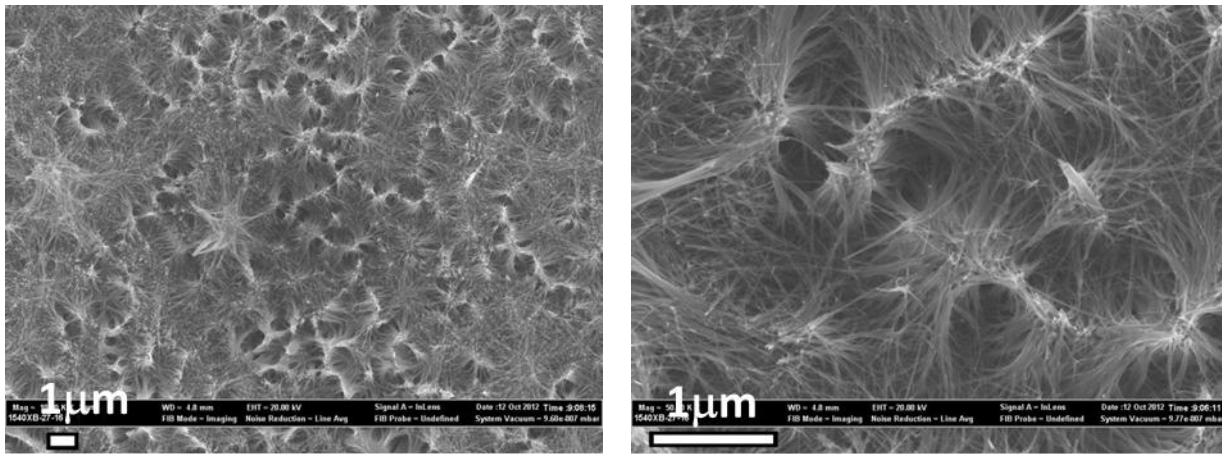


Figure II.61. Images MEB de la surface d'un substrat de Cu massif après la croissance de NFs de Co, avec Co/LA/HDA=1/2/2, [Co]=5 mM,  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

La question qui se pose alors est la suivante: pourquoi cette réaction aboutit à la croissance de NFs de Co sur un substrat de Cu massif, tandis qu'elle échoue en présence d'une couche mince de 20 nm de Cu(111). Ce qui diffère entre les substrats utilisés est l'épaisseur de la couche de Cu (20 nm dans le premier cas, et 1 mm dans le cas du substrat massif), et *a priori*, l'orientation cristalline du Cu. Sauf que dans le cas de la réaction en présence d'un substrat avec une couche mince de Cu, la dégradation de la couche de Cu pourra être la raison de l'absence d'une croissance de NFs, problématique qui semble être résolue en présence d'un substrat de Cu massif.

### III. Croissance de nanostructures de Co sur des surfaces cristallines de symétrie 4

Toutes les croissances présentées auparavant dans ce chapitre (hormis la croissance de NFs de Co sur Cu massif) ont été réalisées en présence de surfaces cristallines de symétrie 6, *i.e.* Pt(111), Co(0001), Ru(0001), Au(111) et Cu(111). La direction de croissance est apparue identique quel que soit la nature du métal (à part sur le Cu(111) qui s'est dégradé au cours de la réaction), si bien que l'on peut conclure que l'accord de symétrie entre les plans cristallographiques du substrat et le plan basal de la structure hcp du Co impose une direction de croissance perpendiculaire au substrat, indépendamment de sa nature.

Afin d'affiner la compréhension de l'influence de la cristallinité du substrat sur la croissance des nanostructures de Co, nous étudions ici la croissance de ces mêmes fils de Co sur des surfaces métalliques de symétrie 4.

#### III.1. Croissance de NBs de Co/Pt(001)

Dans un premier temps, on utilise une surface de Pt(001). En conservant une surface de platine et en changeant seulement la symétrie de la surface exposée, on pourra comparer uniquement l'influence du type de plans cristallographiques en surface sur la croissance des NBs/NFs. Le substrat consiste en l'empilement Pt(001)(20nm)/Cr(5nm)/MgO(001) de manière à obtenir une qualité épitaxiale. L'élaboration et la caractérisation de ces substrats sont présentées en annexe partie II.F. La synthèse est réalisée selon des conditions identiques à celles utilisées pour les synthèses de NBs sur Pt(111) : rapport des concentrations Co/LA/HDA = 1/1.2/1.2, avec [Co] = 2.1 mM, H<sub>2</sub> (3 bar), le toluène comme solvant, à 100°C. Après 90 heures de réaction, la solution devient bleue-violette et la couleur du substrat devient plus sombre qu'initialement. La couleur de la zone masquée du substrat (à cause du support mécanique du substrat pendant le dépôt PVD des couches minces, voire annexe partie II) reste inchangée, montrant l'absence de croissance sur cette zone qui n'est constituée que par MgO(001).

Les observations MEB montrent un réseau homogène de NBs couvrant la totalité du substrat (Figure II.62). La surface est plutôt propre, avec peu de nano-objets déposés. Ceci est cohérent avec l'absence de nano-objets sur la grille TEM préparée à partir de surnageant de la solution prélevée après synthèse. Les observations MEB indiquent que les NBs sont orientés suivant 4 directions discrètes dont les projections dans le plan du substrat sont suivant 2 directions perpendiculaires. En l'occurrence, ces directions correspondent aux directions de type <110> du film de Pt monocristallins (Figure II.62).

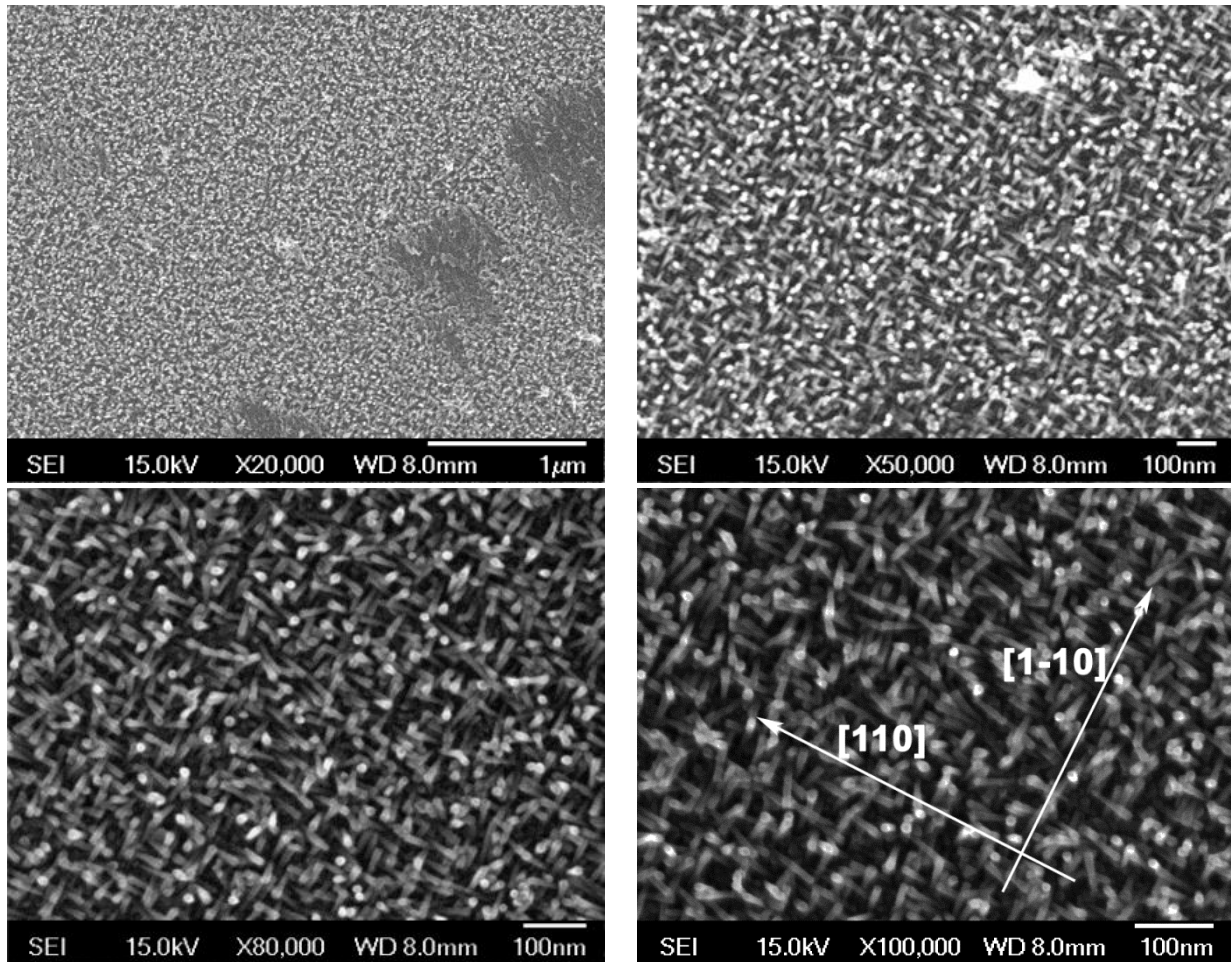


Figure II.62. Images MEB d'un réseau de NBs de Co/Pt(001)(20 nm)/Cr(5nm)/MgO(001) obtenu dans les conditions Co/LA/HDA=1/1.2/1.2, [Co]=2.1 mM, 90 heures à 100°C dans le toluène. Les projections dans le plan du substrat des directions de croissance des NBs sont indiquées sur l'image par des flèches et correspondent aux directions Pt <110>.

Les observations MET, présentées sur la figure II.63, confirment la croissance inclinée des NBs par rapport à la normale au substrat, *i.e.* la direction Pt[001]. Une étude statistique de l'angle entre la projection des NBs dans le plan d'observation et la surface du substrat montre que la projection des NBs dans le plan d'observation présente un angle moyen de 51.3° par rapport à la surface. Le diamètre des NBs est de 8 nm, et leur longueur autour de 60 nm.

Un point intéressant est l'apparition d'un film mince de Co à l'interface entre la couche de Pt et les NBs. Ce film fait autour de 5 nm d'épaisseur et la croissance des NBs semble commencer à partir de ce film.



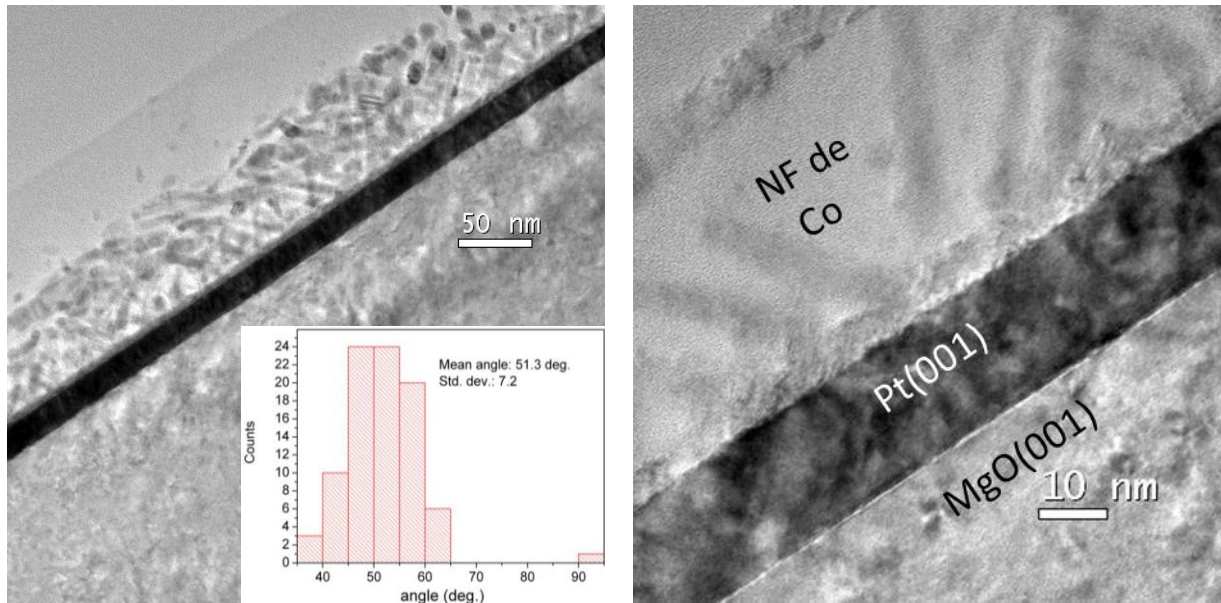


Figure II.63. Clichés MET (à gauche) et HRTEM (à droite) en coupe transverse d'un réseau de NBs de Co/Pt(001). Insert : Distribution de l'angle mesuré sur les clichés entre l'axe des NBs et la normale au substrat.

L'analyse MET ne permet de déterminer que l'angle entre la projection des fils dans le plan d'observation et la surface du substrat.

Afin de déterminer l'angle réel, nous avons réalisé des mesures de textures par diffraction des rayons X. Cela permet ici de déterminer la figure de pôles des réflexions Co{0002} qui sont les plans de croissance des fils. Ainsi on pourra déterminer l'angle entre les plans Co{0002} et la normale à l'échantillon.

La figure de pôles des réflexions Co{0002} est présentée sur la figure II.64. On détecte 5 spots où l'intensité diffractée est significative, un central résultant de NBs perpendiculaires au substrat, et 4 situés à  $\chi \approx 47^\circ$ , avec une périodicité de  $\phi$  de  $90^\circ$ .

Ainsi on conclue que la croissance des NBs s'opère suivant 4 directions inclinées à  $47^\circ$  de la normale au substrat, avec une projection dans le plan du substrat suivant ses deux diagonales (directions Pt[110] et Pt[-110]), conformément aux observations MEB. Une représentation schématique de l'orientation spatiale des NFs est donnée sur la figure II.65.

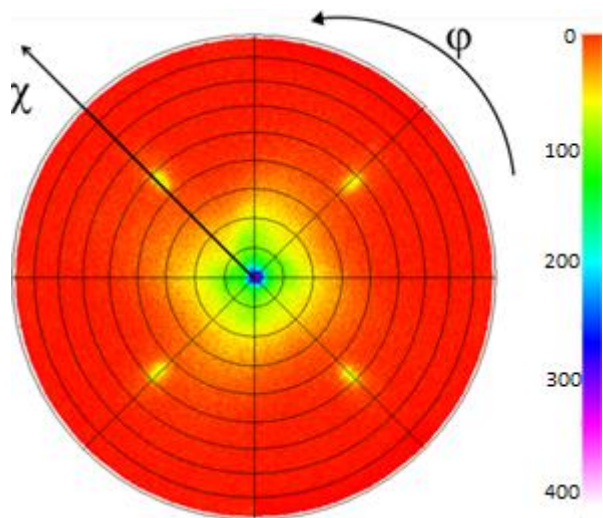


Figure II.64. Figure de pôles des réflexions  $Co\{0002\}$  d'un réseau de NBs de Co/Pt(001).

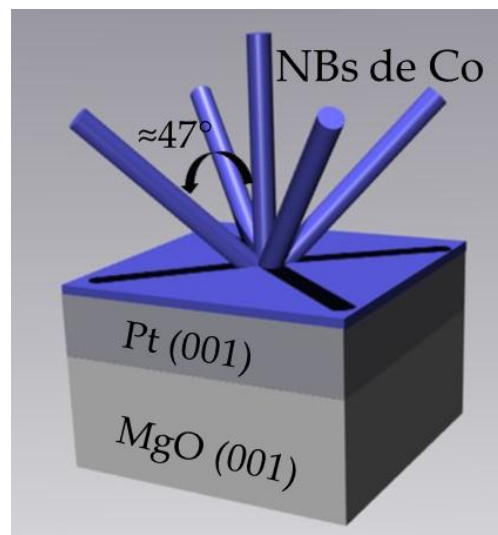


Figure II.65. Schéma 3D représentant les différentes orientations des NBs du réseau obtenu sur une couche de Pt(001).

Une mesure de diffraction X en configuration symétrique ne montre que les pics relatifs au substrat MgO(001) et celui du Pt(002). Dans le diagramme XRD (Figure II.66), on ne détecte pas clairement de pic relatif à la réflexion Co(0002) attendue à  $2\theta = 51.47^\circ$ . Toutefois, ce pic est très proche de la réflexion MgO(002) à  $50.24^\circ$  très intense si bien qu'il est probable qu'il ne soit pas détectable.

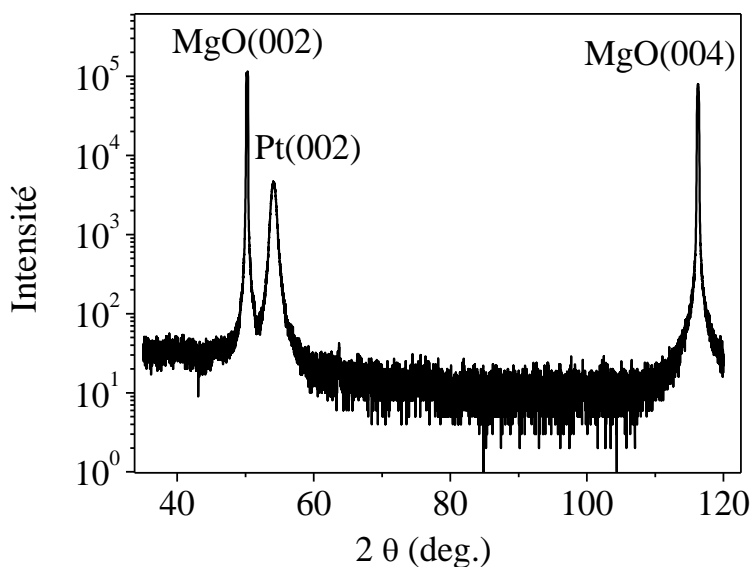
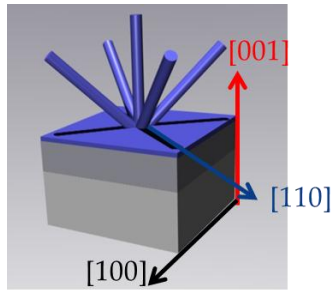


Figure II.66. Diffractogramme XRD en configuration symétrique obtenu sur un réseau de NBs de Co/Pt(001).

Des mesures magnétiques SQUID à 300 K ont été réalisées sur un substrat présentant une croissance inclinée de NBs sur Pt(001)/MgO. On applique le champ suivant 3 axes différents : 2 directions planaires [100] et [110], et perpendiculairement au substrat [001] (Figure II.67). L'existence d'impuretés paramagnétiques dans les substrats de MgO rend les mesures magnétiques à basse température (5 K) inexploitable.

Les cycles d'hystérésis  $M(H)$  obtenus sont présentés sur la figure II.68, et le tableau II.5 résume les propriétés magnétiques mesurées.



Configuration	[001]	[100]	[110]
$H_C$ (Oe)	650	530	450
$M_R/M_S$	0.37	0.67	0.62

Figure II.67. Les 3 différentes directions d'application du champ magnétique. Tableau II.5. Propriétés magnétiques relevées sur les cycles  $M(H)$  à 300 K.

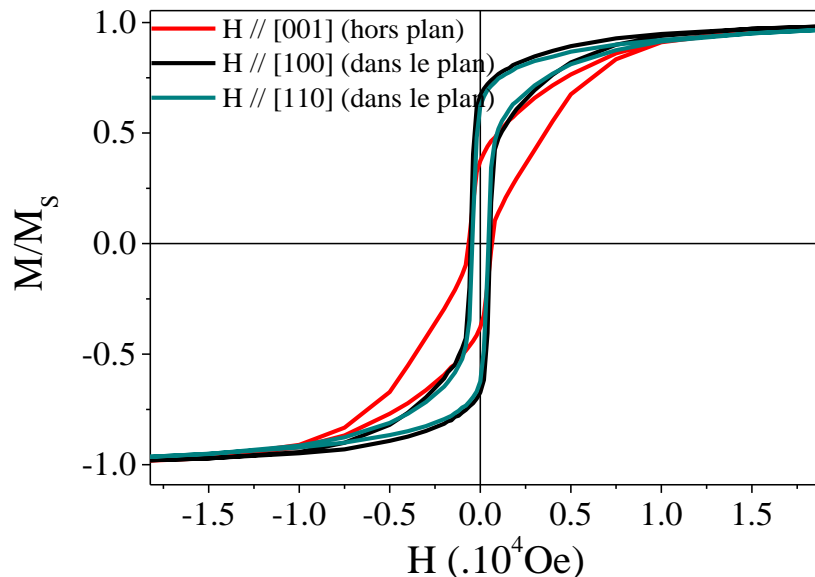


Figure II.68. Cycles d'hystérésis mesurés à 300K sur un réseau de NBs de Co/Pt(001).

En appliquant le champ parallèlement à la surface du substrat, on mesure quasiment les mêmes cycles d'hystérésis d'aimantation suivant les deux directions [100] et [110]. En comparant avec le cycle d'hystérésis obtenu en appliquant le champ perpendiculairement au plan du substrat, on a tendance à avoir un axe d'anisotropie parallèle au plan du substrat vu que les valeurs de la rémanence sont beaucoup plus importantes selon cette direction.

Nous avons vu précédemment que l'axe de croissance des NBs dans ce cas n'est pas unique. Dans le cas de la croissance des NBs de Co/Pt(111), les axes d'anisotropie (celui de l'anisotropie de forme et celui de l'anisotropie magnétocristalline) étaient tous deux perpendiculaires à la surface du substrat ce qui induit une forte anisotropie effective parallèle à l'axe des NBs. Dans le cas des NBs inclinés, il existe alors plusieurs axes d'anisotropie. L'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme restent parallèles à l'axe des NBs mais vu qu'il existe 5 axes différents de croissance des NBs, on remarque l'absence d'une direction purement facile ou difficile. L'anisotropie effective qui a la tendance à être planaire dans ce cas résulte des contributions des différentes orientations de NBs mais aussi de l'existence de la couche de Co de 5 nm à l'interface entre la couche de Pt et les NBs, dont la contribution à l'anisotropie totale serait plutôt planaire vu son anisotropie de forme.

### III.2. Croissance de NFs de Co/Pt(001)

L'étape suivante consiste à modifier les conditions de synthèse pour induire la croissance de NFs de Co sur Pt(001). Les conditions de réaction utilisées sont celles de la croissance des NFs de Co/Pt(111), *i.e.* un rapport de concentration des réactifs de Co/LA/HDA = 1/2/2, une température de 150°C dans l'anisole.

Après 24 heures, temps de réaction pour lequel on observe des NFs de longueur micrométriques sur Pt(111), le substrat change de couleur et devient plus sombre qu'initialement. La solution est transparente avec un précipité noir. Des observations MET (figure II.69) de ce précipité montrent l'apparition d'oursins de NFs de Co, comme ceux obtenus précédemment en présence d'un substrat de Pt(111) ou de Co(0001). La longueur de ces structures est micrométrique et on voit bien que la nucléation homogène en solution n'a pas été éliminée.

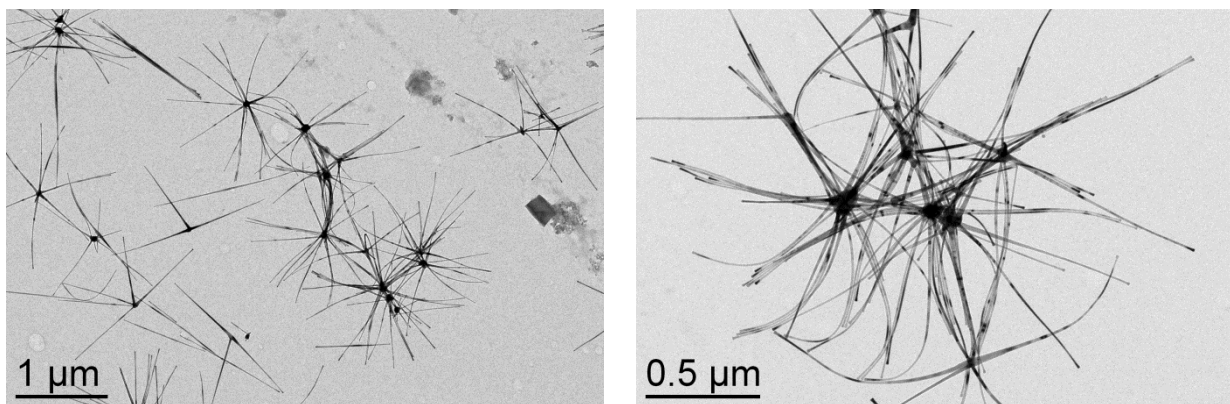


Figure II.69. Images MET des nano-objets de Co formés en solution au cours d'une réaction avec Co/LA/HDA=1/2/2, à 150°C dans l'anisole et en présence d'un substrat de Pt(20nm)(001)/MgO(001).

Après lavage dans une solution de HDA+THF et passage une minute aux ultrasons, les observations MEB du substrat montrent l'absence de croissance de NFs (Figure II.70). On détecte néanmoins sur la surface des structures identiques à celles observées sur l'échantillon préparé avec le surnageant de la solution. Ainsi le lavage n'a pas été efficace pour un nettoyage complet de la surface.

A forts grossissements, on remarque un début de croissance de nanostructures sur le Pt : il apparaît des structures 3D en faible densité à partir desquelles semble débuter une croissance de structures unidimensionnelles.

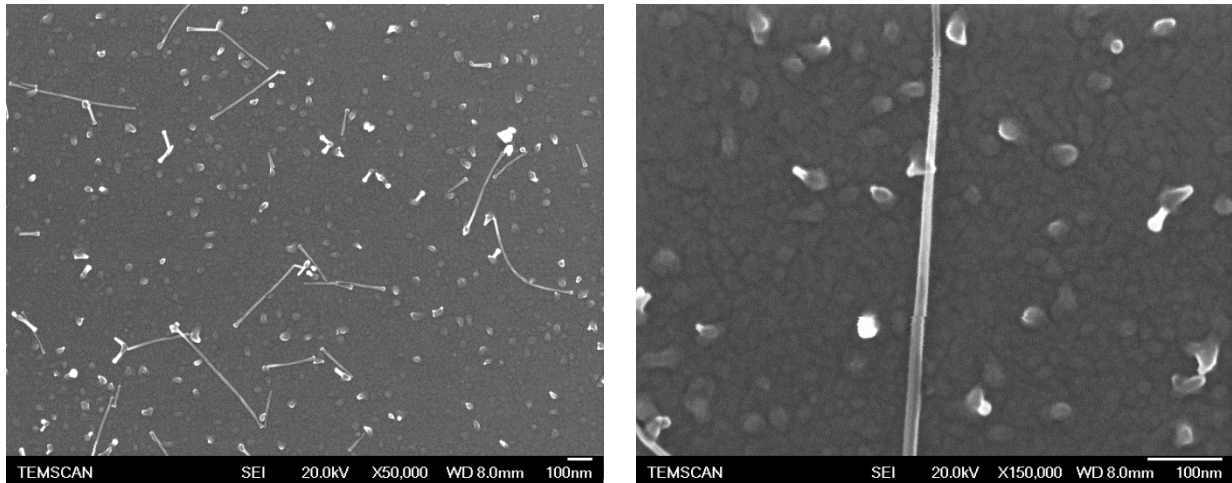


Figure II.70. Images MEB de la surface d'un substrat de Pt(001)/MgO(001) après la décomposition de Co/LA/HDA=1/2/2, à 150°C, dans l'anisole sous atmosphère d'H<sub>2</sub> (3 bar), après 24 heures de réaction.

Des NBs de Co relativement courts apparaissent à quelques endroits du substrat, avec deux axes de croissances, dont les projections dans le plan du substrat sont perpendiculaires (Figure II.71) Ces directions sont les directions  $\langle 110 \rangle$  du substrat de Pt.

La figure de pôles des réflexions  $\{0002\}$  du Co (Figure II.72) fait apparaître un spot central et 4 spots peu intenses à  $\chi = 47^\circ$  de périodicité  $\varphi = 90^\circ$ . Ceci signifie que les NBs, certes en faible quantité, croissent suivant des axes de croissance à  $47^\circ$  de la normale au substrat, et dont les projections dans le plan du substrat sont colinéaires aux directions  $\langle 110 \rangle$  du Pt. Le spot relativement intense ( $\chi = \varphi = 0^\circ$ ) au centre de la figure de pôles indique la présence de plans  $\{0002\}$  parallèles au substrat. Cette orientation pourrait provenir d'îlots de Co en orientation de croissance (0001) sur Pt(001) et éventuellement de fils courts ayant nucléé sur ces mêmes îlots et croissant donc perpendiculairement au substrat.



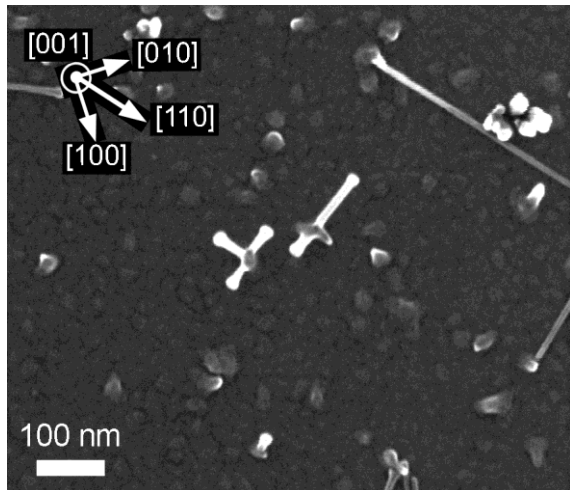
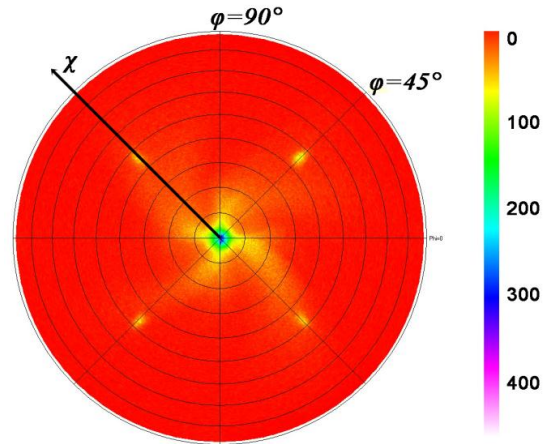


Figure II.71. Images MEB de la croissance des NBs de Co sur la surface d'un substrat de Pt(001)/MgO(001) après la décomposition de Co/LA/HDA=1/2/2, à 150°C, dans l'anisole sous atm. d'H<sub>2</sub> (3 bar), 24h de réaction.

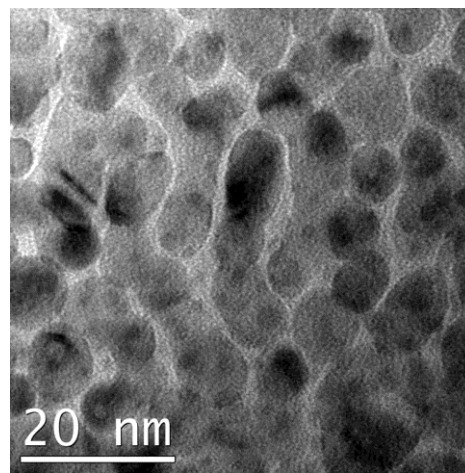
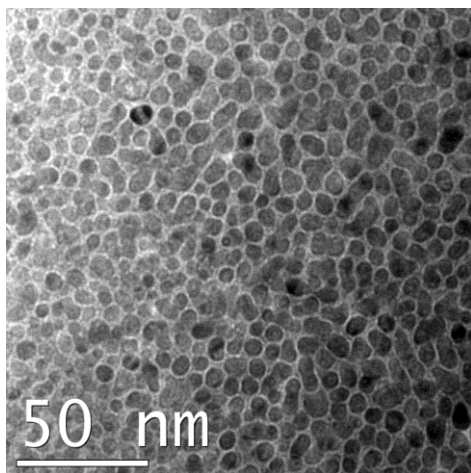


(0002) Reflections

Figure II.72. Figure de pôles des réflexions {0002} du Co hcp.

Les structures observées ici peuvent expliquer le premier stade de croissance de NBs/NFs sur Pt(001). En effet la transparence de la solution après 24 heures de réaction et la formation du précipité noir montrent l'épuisement du précurseur de Co dans la solution, ce qui rend l'allongement de ces structures impossible.

Des observations MET en vue plane de l'échantillon font apparaître des îlots 3D de Co en partie coalescés (Figure II.73). Ces îlots ont un diamètre moyen autour de 7 nm, et ne présentent aucun facettage évident. L'analyse HRTEM des îlots n'a malheureusement pas permis de déterminer leur structure cristalline et leur orientation de croissance sur Pt(001).



Figures II.73. Images MET en vue plane de la surface du substrat de Pt(001)/MgO(001) après 24 heures de réaction avec Co/LA/HDA=1/2/2, à 150°C dans l'anisole.

On garde les mêmes conditions de réaction inchangées et on abaisse la température jusqu'à 110°C. Cela pourra ralentir la réaction, et réduire la nucléation homogène en solution, dans le but privilégier la croissance hétérogène sur la surface du substrat. On obtient la croissance d'un réseau de NFs de Co sur Pt(001) (Figure II.74).

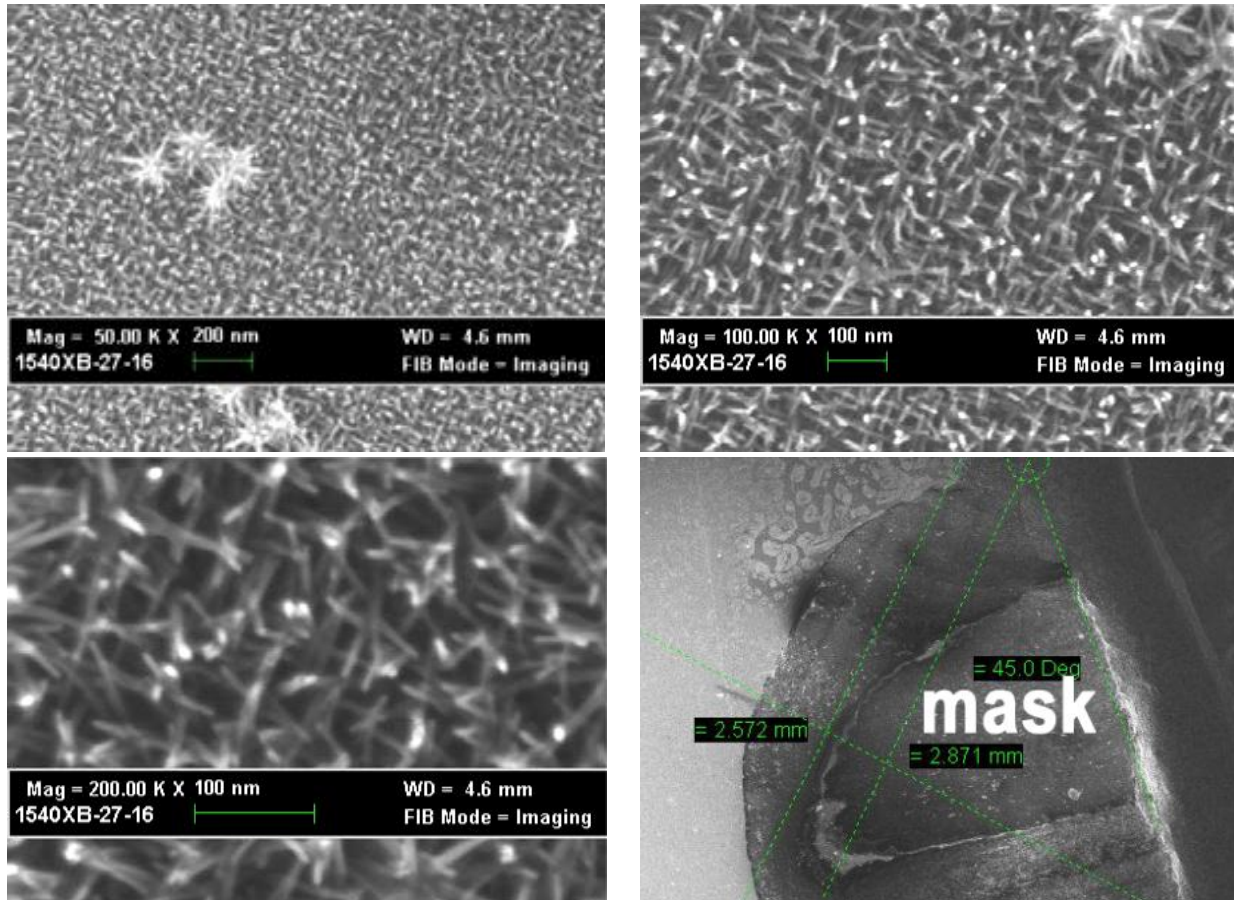


Figure II.74. Images MEB d'un réseau de NFs de Co sur une couche de Pt(001) avec un rapport de concentrations Co/HDA/LA=1/2/2, à 110°C, pendant 24 heures de réaction.

En effet, après 24 heures de réaction, le substrat noircit, et la couleur de la solution reste bleuâtre transparente, sans précipité détecté à œil nu. Des observations MET de l'échantillon préparé à partir du surnageant de la solution montre la présence limitée de nanostructures de Co en forme d'oursins. Leurs dimensions sont de l'ordre de 100-200 nm (Figure II.75).

Après nettoyage du substrat par une solution HDA+THF et passage une minute aux ultrasons, les observations par MEB montrent la croissance d'un réseau de NFs couvrant la totalité de la surface du substrat, à l'exception de la zone masquée (zone sans Pt) sur laquelle on observe quelques oursins de Co déposés. Ces oursins apparaissent également sur le réseau de NFs si bien que le traitement de nettoyage n'a pas été totalement efficace. Il se peut que la rugosité de surface du réseau dans ce cas favorise le contact des nanostructures déposées, ce qui rend leur

détachement plus difficile que dans le cas de nano-objets déposés sur un réseau de fils perpendiculaires.

Comme dans les cas précédents, les NFs croissent suivant 4 directions inclinées et dont les projections dans le plan du substrat coïncident avec les directions  $\langle 110 \rangle$  de la surface de Pt(001). Ce mécanisme de croissance est similaire à celui des NBs plus courts obtenus sur une couche de Pt(001) avec les concentrations Co/HDA/LA = 1/1.2/1.2 à 100°C.

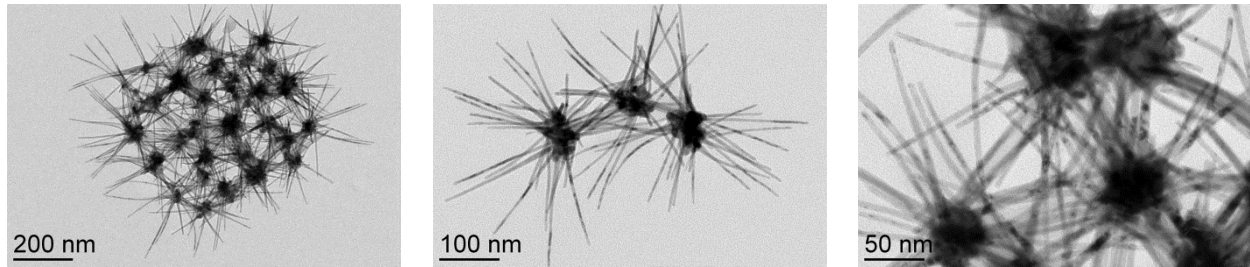


Figure II.75. Images MET des objets formés en solution après 24 heures de réaction, en présence d'un substrat de Pt(001)/MgO(001) en décomposant les réactifs avec Co/LA/HDA=1/2/2, à 110°C dans l'anisole.

Après 48 heures de réaction les NFs de Co observés sur Pt(001) possèdent une longueur plus importante (Figure II.76). Dans ce cas également le traitement du substrat avec la solution HDA+THF n'a pas abouti à un nettoyage complet de la surface puisqu'on observe quelques nanostructures déposées.

La figure de pôles des réflexions des plans Co{0002} est représentée sur la Figure II.77. Comme dans le cas de NBs de Co/Pt(001), on détecte 4 spots situés autour de  $\chi = 47^\circ$ , avec une périodicité de  $\varphi = 90^\circ$ . L'intensité de ces spots est plus intense qu'après synthèse à 150°C ce qui est cohérent avec un nombre plus important de fils inclinés sur la surface. Ici aussi on remarque un spot centré relativement intense ( $\chi = \varphi = 0^\circ$ ) qui peut provenir de la réflexion des plans (0002) des NFs qui croissent perpendiculairement à la surface du substrat. L'arrangement des NFs sur Pt(001) est donc identique à celui obtenu pour les NBs sur Pt(001).

Le pic du Co(0002) en provenance des NFs perpendiculaire au substrat est absent du diffractogramme XRD obtenu (Figure II.77). Il diffracte à  $2\theta = 51.17^\circ$  et peut être masqué par le pic de diffraction MgO(002) à  $2\theta = 50.32^\circ$ .



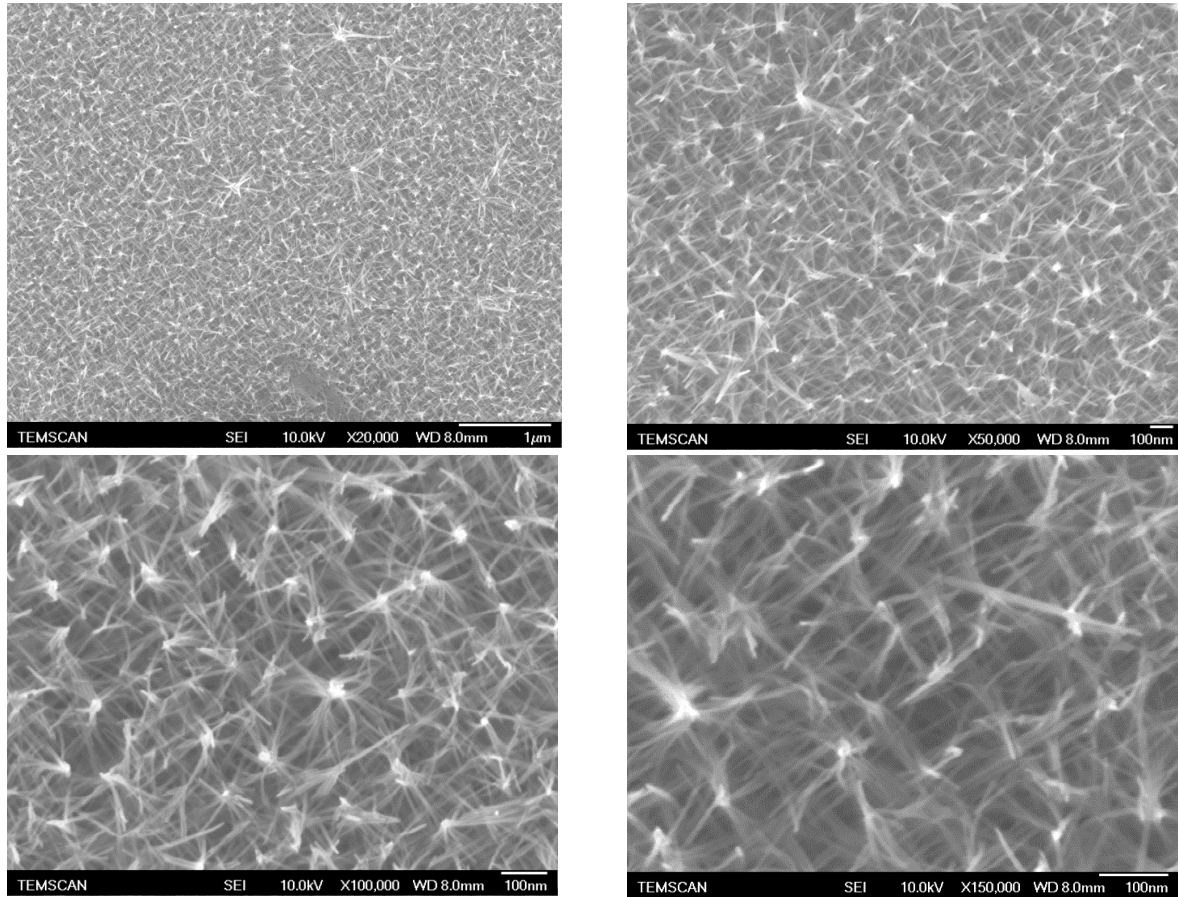


Figure II.76. Images MEB d'un réseau de NFs de Co sur Pt(001) avec un rapport de concentrations Co/HDA/LA=1/2/2, à 110°C, après 48 heures de réaction.

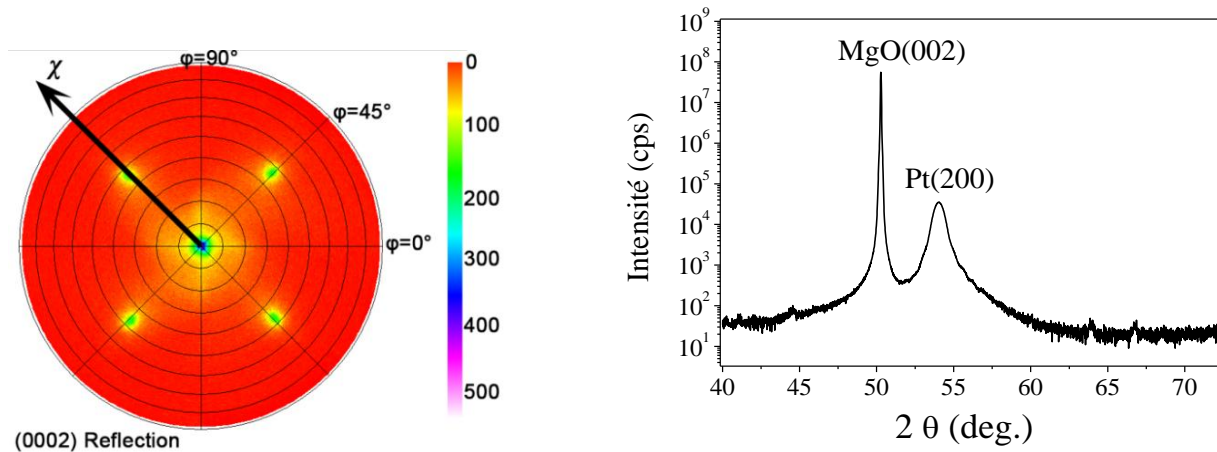


Figure II.77. Figure de pôles des réflexions  $Co\{0002\}$  et diffractogramme XRD en configuration symétrique obtenus sur un réseau de NFs de Co/Pt(001) après 48 heures de réaction à 110°C. Les pics non indexés correspondent aux réflexions du porte échantillon.

Dans le cas d'une croissance de NBs/NFs de Co/Pt(001), une détermination exacte de l'angle de croissance des NFs est présentée grâce à un  $\chi$  scan sur la réflexion Co{0002} en fixant  $\varphi$  à  $45^\circ$  (Figure II.78) : on détermine un angle moyen d'inclinaison de  $47.28^\circ$ .

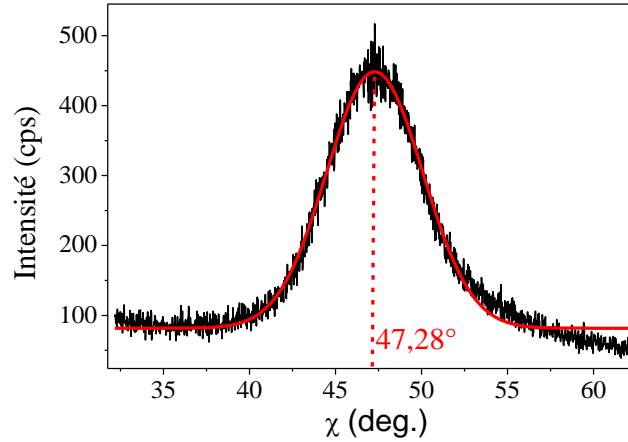


Figure II.78.  $\chi$  scan des plans Co{0002} à  $\varphi = 45^\circ$ , sur un réseau de NBs de Co/Pt(001) et ajustement du pic par une fonction gaussienne.

Les plans Co(0002) représentent les plans de croissance des NFs si bien que cela permet de conclure que les fils croissent selon quatre directions précises à  $47.3^\circ$  de la normale au substrat. D'après les analyses de la croissance à  $150^\circ\text{C}$ , il est raisonnable de penser que la structure de Co à l'interface avec la couche de Pt intervient dans les causes de cette croissance inclinée. D'après les résultats de la croissance de NBs/NFs sur des surfaces cristallines de symétrie 6, on sait que les fils croissent perpendiculairement aux plans Pt(111) (partie II.2) et Co(0001) (partie II.3.a). Plusieurs hypothèses peuvent donc être évoquées afin d'expliquer la croissance inclinée sur Pt(001). La première, la réaction induit une gravure humide du film de Pt qui laisserait ainsi apparaître des facettes Pt(111) sur lesquelles la croissance de fils pourrait s'opérer. Toutefois, selon cette hypothèse, les fils seraient alors inclinés à  $54.3^\circ$  de la normale au substrat car l'angle entre les plans Pt(111) et Pt(001) est de  $54.3^\circ$ .

L'hypothèse plus probable repose sur les îlots de Co présents sur la surface Pt(001) qui présenteraient des facettes inclinées à  $47.3^\circ$  constituées de plans permettant la croissance de fils. On pourrait tout d'abord imaginer que ces îlots de Co soient des îlots Co(001) cfc sur Pt(001) (Figure II.79). Bien que la croissance d'îlots de Co cfc (001) sur Pt(001) a déjà été mis en évidence lors de dépôts PVD, cela semble peu probable ici. Les plans de Co cfc susceptibles de donner lieu à une croissance de fils seraient Co(111), puisqu'ils sont très similaires aux plans Co hcp (0001). Là encore ces plans Co(111) sont inclinés à  $54.3^\circ$  des plans de Co(001) si bien que les facettes Co(111) donneraient lieu à une croissance de fils inclinés à  $54.3^\circ$  de la normale (Figure II.79).

Par contre, dans la structure Co hcp massif, les plans (0002) et (11-23) sont à  $47.23^\circ$  (Figure II.79). On fait alors l'hypothèse que la croissance de Co sur Pt(001) s'initie par des îlots de Co de structure hcp en orientation de croissance (11-23), *i.e.* Co(11-23) // Pt(001). Ces îlots seraient facettés avec notamment des facettes exposant les plans Co(0002) et donc inclinés à  $47.23^\circ$  de la normale au substrat. Ces plans (0001) ayant montré leur aptitude à engendrer la croissance de fils, ces facettes induiraient la croissance inclinées des fils (Figure II.79).

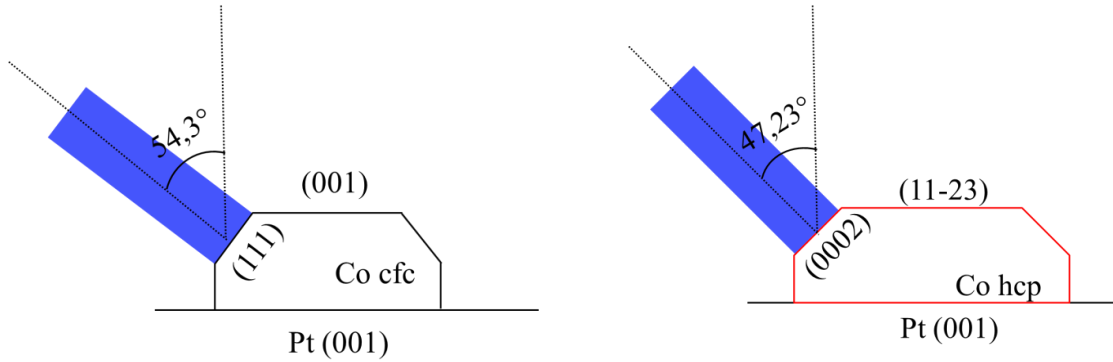


Figure II.79. Représentation schématique des plans (111) d'un îlot de Co fcc en orientation de croissance (001) (à gauche) et des plans (0002) d'un îlot de Co hcp en orientation de croissance (11-23).

Les plans (11-23) du Co hcp et leur superposition sur les plans (001) du Pt sont représentés schématiquement sur la figure II.80. Le calcul des désaccords paramétriques entre Co(11-23) et Pt(001) indique -0.34% suivant la direction Co  $\langle 33-62 \rangle$  (1 plan de Co chaque 2 plans de Pt) et +4.1% suivant la direction Co  $\langle 1-100 \rangle$  (2 plans de Co chaque 3 plans de Pt). Ces faibles désaccords soutiennent notre hypothèse. En effet la croissance de Co fcc sur Pt(001) induit un plus fort désaccord paramétrique de -9.6% par rapport au Pt ( $a(\text{Co}) = 0.3545 \text{ nm}$  et  $a(\text{Pt}) = 0.3920 \text{ nm}$ ).

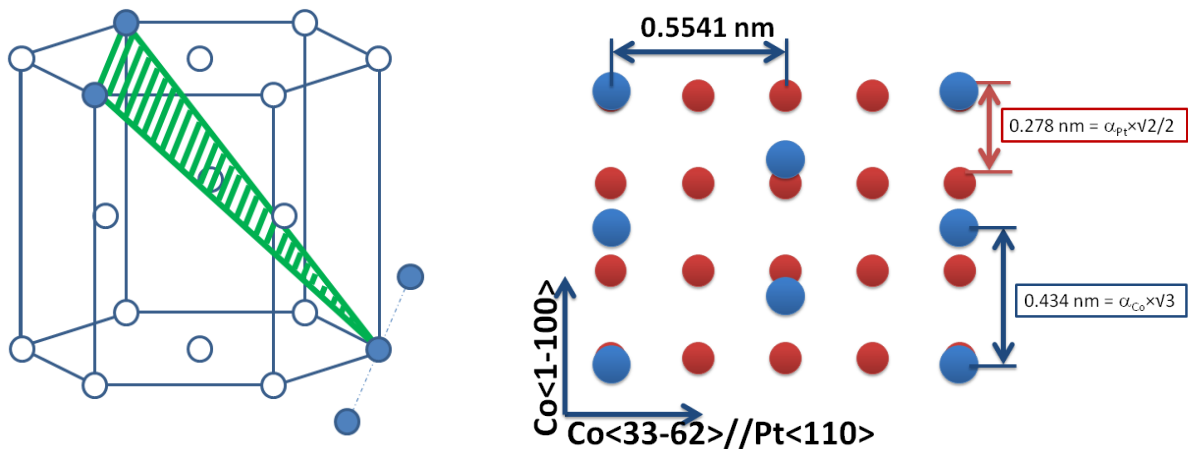


Figure II.80. Représentation des plans (11-23) du Co hcp (en bleu) et leur superposition avec les plans Pt(001) (en rouge).

Par ailleurs, cette orientation de croissance de Co(11-23) sur Pt(001) peut également expliquer les 4 directions de croissance inclinée. La figure II.81 montre la disposition des 4 variants possibles de croissance des plans (11-23) du Co sur Pt(001) qui peuvent expliquer les 4 directions de croissance de fils : les fils croissant perpendiculairement aux plans Co(0001) (en vert sur la figure), leurs projections dans le plan Pt(001) seraient bien selon Pt<110>, comme cela est observé expérimentalement.

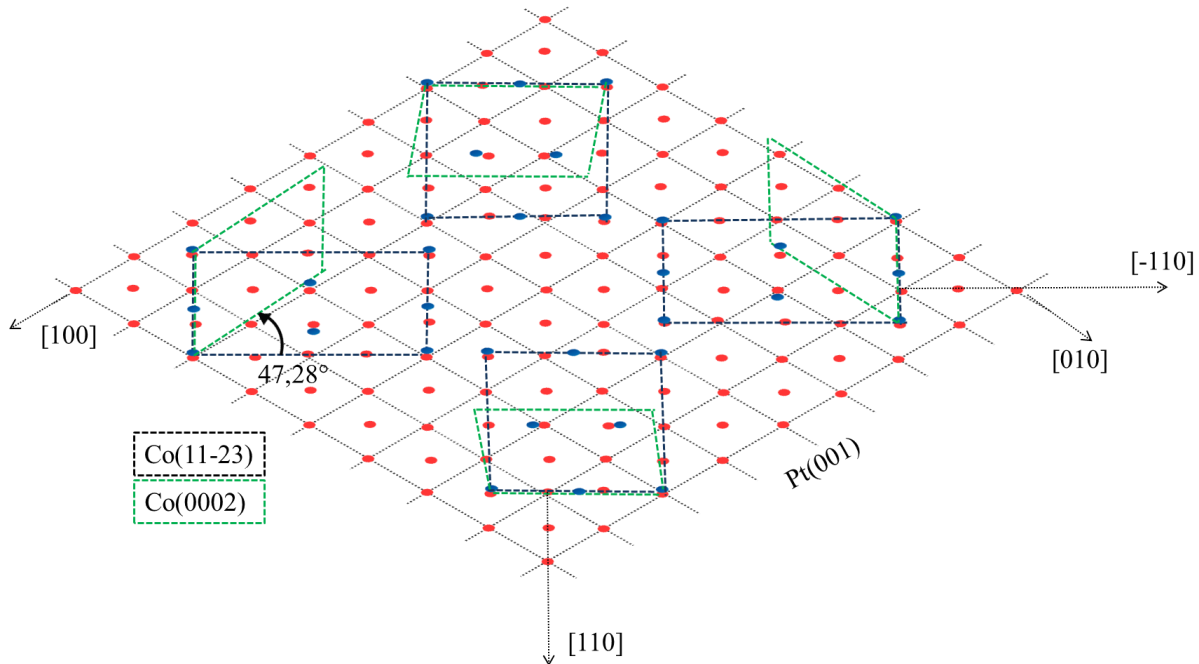


Figure II.81. Représentation des différents variants de croissance de Co (11-23) sur Pt(001) et positions des plans Co(0002) dans cette orientation de croissance.

On peut se poser la question de la possibilité réelle de croissance Co(11-23) sur Pt(001). Des études ont montré que la croissance de Co sur Pt(001) par évaporation à température ambiante est 3D et non épitaxiale [BOEGLIN1989, BOEGLIN1991, BOEGLIN1992]. A partir de 4 monocouches de Co, le film devient continu, et un recuit entre 200 et 410°C pourra cristalliser un alliage  $\text{CoPt}_3$  (cfc) à l'interface. Une étude par Valvidares *et al.* [VALVIDARES2004] montre qu'une couche de Co obtenue par évaporation sur une couche de Pt(001) possède une structure cubique centrée avec une distorsion tétragonale. Cette distorsion consiste en une compression de -1.8% dans le plan de croissance et une tension de 5.1% hors-plan. L'état de l'art montre que la croissance de Co sur Pt(001) par des techniques PVD n'est pas épitaxiale, assez contrastée et mal décrite. A ce titre, bien que non reportée à ce jour, il n'est pas déraisonnable de considérer une croissance Co(11-23)/Pt(001) dans ces conditions de synthèse encore mal connue.

Pour vérifier cette hypothèse, il serait utile de bien maîtriser la cinétique de la croissance, dans le but de stopper la réaction juste après les premiers stades de croissance, et réaliser des observations HREM pour une identification de la cristallographie des nanostructures. En

parallèle, il serait aussi intéressant d'étudier une couche de Co déposée par pulvérisation cathodique sur le Pt(001) vu que dans ce cas, on maîtrise bien l'épaisseur de la couche déposée. Il se peut que les observations HREM révèlent une croissance de la couche de Co avec des plans (11-23) // Pt(001).

### III.3. Croissance de NFs de Co/Cu(001)

On présente ici une synthèse de NFs en présence d'un film mince Cu(001), également de symétrie 4. Ces films minces sont élaborés suivant le protocole décrit en annexe partie II.G et sont constitués de l'empilement Cu(001)/Pt(001)/Cr/MgO(001). L'empilement Pt(001)/Cr est utilisé en couche tampon permettant d'obtenir l'épitaxie de Cu(001). Les conditions de la réaction restent inchangées (Co/LA/HDA = 1/2/2, [Co] = 5 mM, l'anisole comme solvant, à 150°C).

Des observations MET d'un échantillon préparé à partir du surnageant de la solution à la fin de la réaction révèle la présence de nanostructures de Co (Figure II.82). On remarque des oursins présentant des branches micrométriques. La nucléation homogène n'a pas été complètement éliminée.

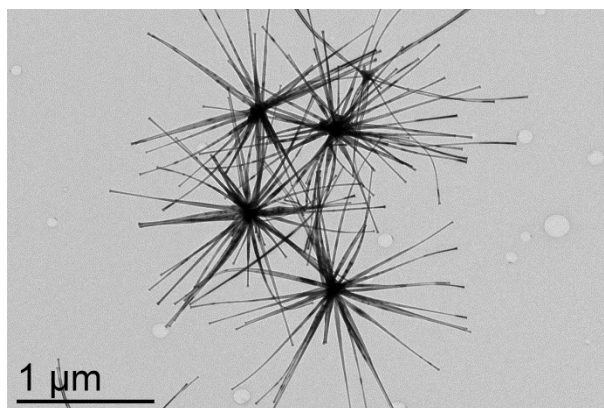


Figure II.82. Image TEM des objets formés en solution après 24 heures de réaction, en présence d'un substrat de Cu(001)/Pt(001)/Cr/MgO en décomposant les réactifs avec Co/LA/HDA=1/2/2, à 150°C dans l'anisole.

Les observations MEB du substrat après 24 heures de réaction sont présentées sur la figure II.83.



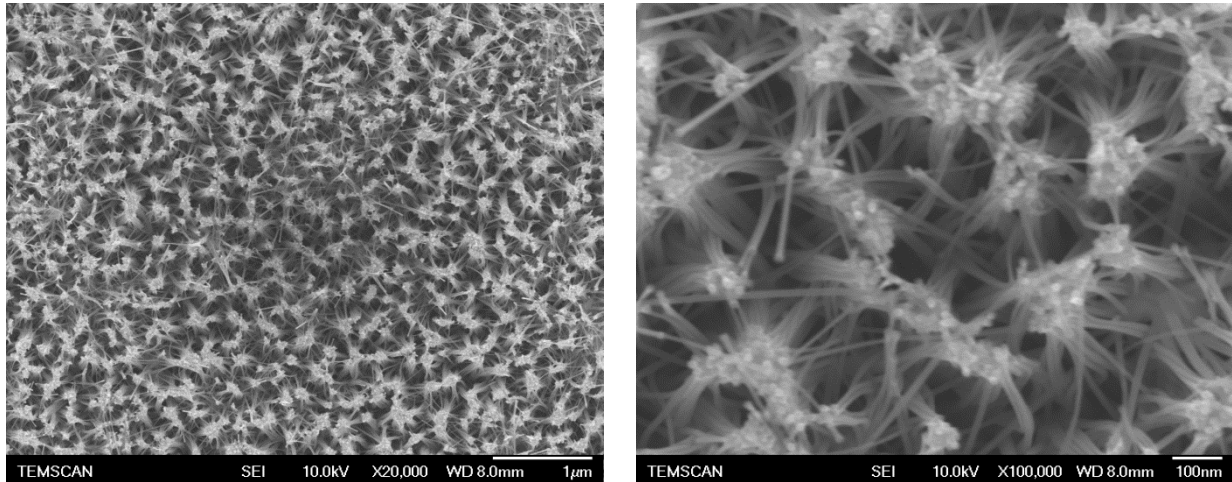


Figure II.83. Images MEB d'un réseau de NFs de Co sur une surface de Cu(001) obtenue par la décomposition de Co/HDA/LA=1/2/2, à 150°C, sous atmosphère d'hydrogène pendant 24 heures.

Les NFs croissent suivant des directions inclinées et ont tendance à se grouper et former des fagots. D'après les observations MET en coupe transverse d'un réseau de NFs de Co/Cu(001), la longueur des NFs estimée est autour de 700 nm, et leur diamètre de 10-20 nm (Figure II.84).

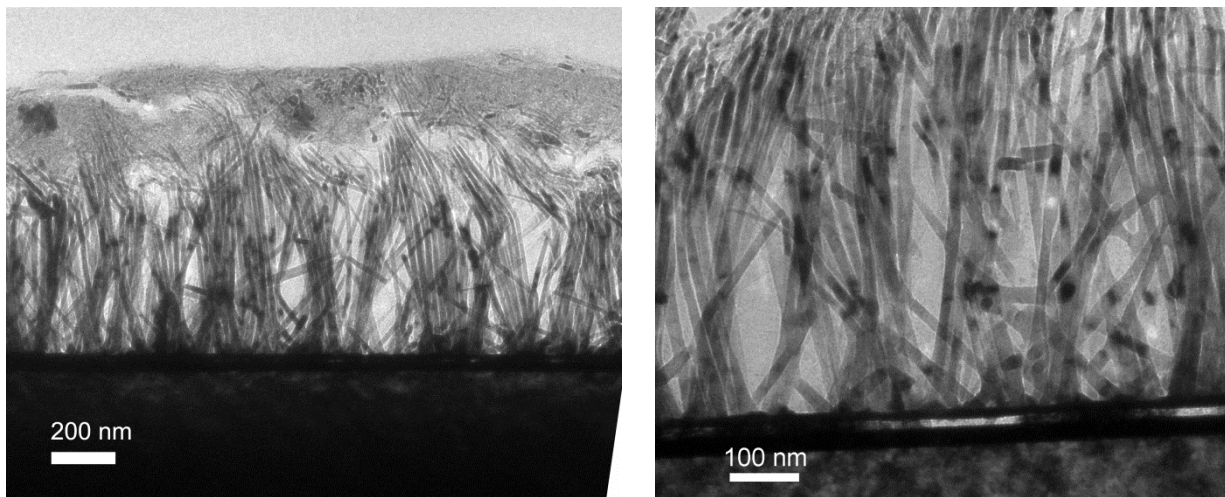


Figure II.84. Images MET en coupe transverse d'un réseau de NFs de Co/Cu(001).

Le diagramme de diffraction X en configuration symétrique est présenté sur la figure II.85. Hormis les pics MgO(002), Pt(002) et Cu(002) attendus, on détecte un pic à 52.03° associé aux plans Co hcp (0002) ou Co cfc (111) ; en effet ces plans présentant une même distance interréticulaire, ils diffractent au même angle  $2\theta$ . D'après les observations MEB (Figure II.83), on pourrait penser qu'une partie des NFs croit perpendiculairement au substrat. Cela serait cohérent avec l'apparition d'un pic relatif aux plans Co hcp (0002). Un autre pic observé à 60.73° pourrait être associé aux plans (002) du Co cfc. De plus, on détecte sur le diffractogramme un pic à 46.35°

associé à Pt(111) qui suggère des cristallites de Pt en orientation de croissance (111), *a priori* en faible quantité d'après l'intensité de ce pic par rapport à celle du pic de Pt(001).

La figure de pôles associée aux plans {0002} du Co hcp est présentée sur la figure II.85. Hormis le spot central observé ( $\chi = \varphi = 0^\circ$ ) qui peut être associé à des NFs perpendiculaires au substrat, deux familles de pôles apparaissent. La première est constituée de 4 spots à un angle  $\chi$  autour de  $15^\circ$ , tandis que la deuxième présente également 4 spots pour un angle  $\chi$  autour de  $55^\circ$ . Dans chacune de ces familles, les spots apparaissent avec une périodicité en  $\varphi$  de  $90^\circ$ .

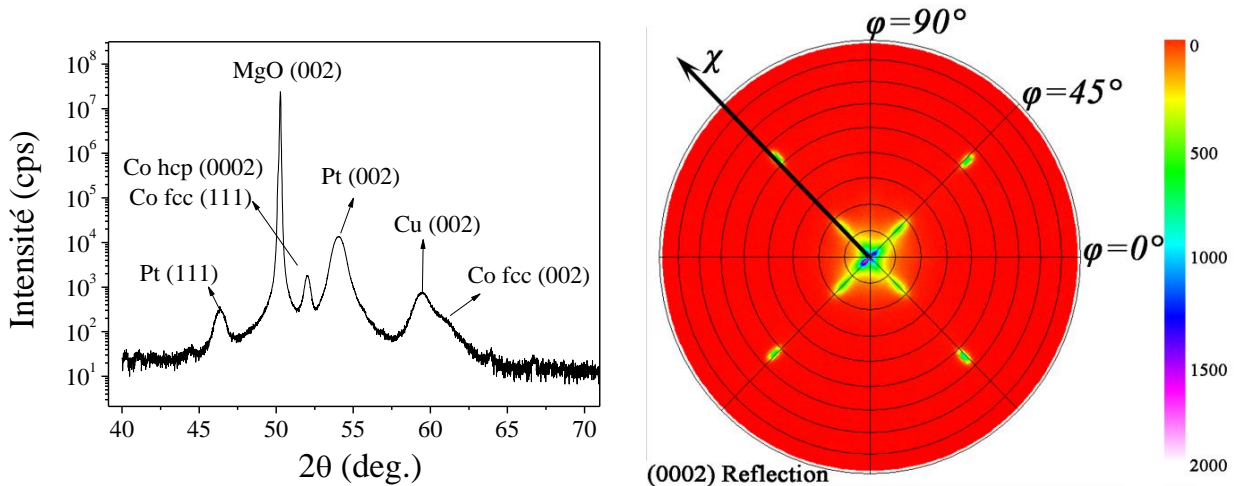


Figure II.85. Diagramme XRD obtenu en configuration symétrique d'un réseau de NFs de Co/Cu(001) et figure de pôles des réflexions {0002} du Co hcp.

Pour une détermination exacte de l'angle de croissance  $\chi$  des NFs de Co, on fixe  $\varphi$  à  $45^\circ$  et on réalise un  $\chi$  scan. Les diagrammes obtenus sont présentés sur la figure II.86. On déduit des angles  $\chi$  de  $15.5^\circ$  et  $54.3^\circ$ . Cela représente donc les angles que font les axes de croissances des NFs par rapport à la normale au substrat. La position du substrat pendant la mesure et la périodicité de  $\varphi = 90^\circ$  des spots montrent que les NFs croissent suivant des axes dont la projection dans le plan du substrat s'aligne avec les directions Cu  $\langle 110 \rangle$ .

Concernant le spot central de la figure de pôles, il reflète la présence de NFs orientés perpendiculairement à la surface du substrat. Cela est cohérent avec la présence de Co hcp (0002) observé dans le diffractogramme XRD en configuration symétrique (Figure II.85). Comme les observations MEB de la figure II.83 le montrent, les NFs se regroupent pour former des fagots. Ainsi, le regroupement des NFs va orienter la partie supérieure des NFs dans une direction plus ou moins perpendiculaire au substrat, et résulte en l'apparition d'un spot central relativement intense dans la figure de pôles des réflexions {0002} du Co hcp, et de l'apparition du pic du Co hcp (0002) dans le diffractogramme XRD obtenu en configuration symétrique.

Par ailleurs le diffractogramme fait apparaître des plans Co cfc (001) parallèle à la surface du Cu(001). Cela est conforme à la littérature de dépôt de couches minces de Co/Cu(001) par les techniques PVD. En variant les méthodes de dépôt entre évaporation thermique [TURKO2008], MBE [HEINRICH1991] ou EBH (Electron Beam Heating) [NAKAJIMA1996], les auteurs observent une croissance de Co cfc en orientation de croissance (001) sur Cu(001).

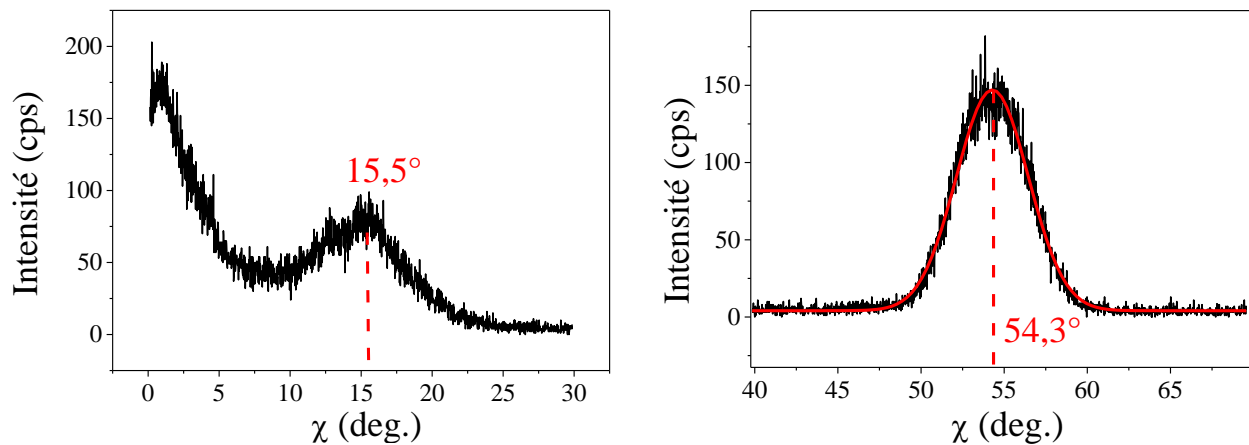


Figure II.86. Deux  $\chi$  scan de la famille des plans  $\{0002\}$  de la structure du Co hcp pour  $\varphi=45^\circ$ , réalisés sur un réseau de NFs de Co/Cu(001).

La croissance 3D de Pt (001) cfc /MgO(001) a été étudiée par pulvérisation cathodique sur MgO(001) à haute température (1000°C) par Gatel *et al.* [GATEL2003]. Des cristallites de Pt cfc schématisées sur la figure II.87 ont été observées : Nous faisons ici l'hypothèse que dans le cas présent de la décomposition organométallique d'un précurseur de Co en présence de Cu(001), le Co nucléé sous forme d'îlots Co(001) cfc.

Dans cette hypothèse soutenue par les mesures XRD, on peut imaginer que cette croissance s'opère par la formation d'îlots facettés, avec notamment des facettes de type (111) qui seraient alors à  $54,7^\circ$  de la normale au substrat. Ces plans Co cfc (111), similaires aux plans Co hcp (0001), seraient en mesure d'induire la croissance de fils. Ceci pourrait ainsi expliquer l'orientation de croissance des NFs suivant des directions à  $54,3^\circ$  par rapport à la normale à la surface du substrat, avec une périodicité de  $\varphi = 90^\circ$  en  $\varphi$ -scan (Figure II.87).



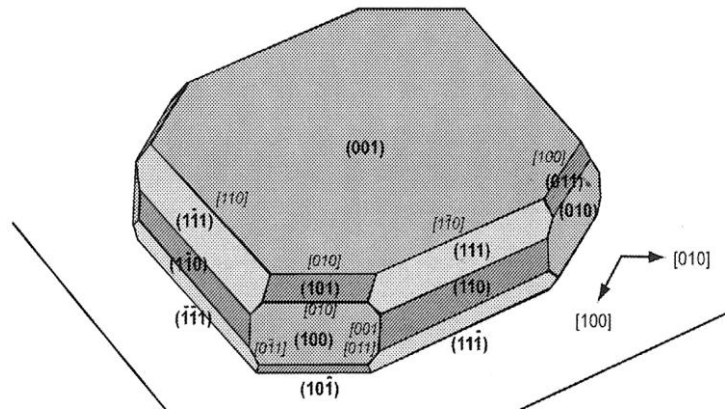


Figure II.87. Représentation schématique d'un îlot de Co cfc présentant des plans de croissance (001) parallèlement à la surface du substrat. Tiré de [GATEL2003].

Concernant l'orientation de fils à  $15.5^\circ$  de la normale au substrat, on peut supposer l'apparition d'îlots de Co cfc en orientation de croissance (221) sur Cu(001). En effet, dans la structure Co cfc massif, les plans Co(111) présentent un angle de  $15.8^\circ$  avec les plans (221). Une telle orientation de croissance Co(221) à l'interface pourrait apparaître du fait du faible désaccord paramétrique entre les plans Co(221) et Cu(001) (Figure II.88). Avec  $a(\text{Co cfc}) = 0.3545 \text{ nm}$ , et  $a(\text{Cu}) = 0.3615 \text{ nm}$ , on calcule un désaccord paramétrique de  $-1.9\%$  suivant la direction  $[110]$  de Cu(001) par rapport au Cu (Figure II.88).

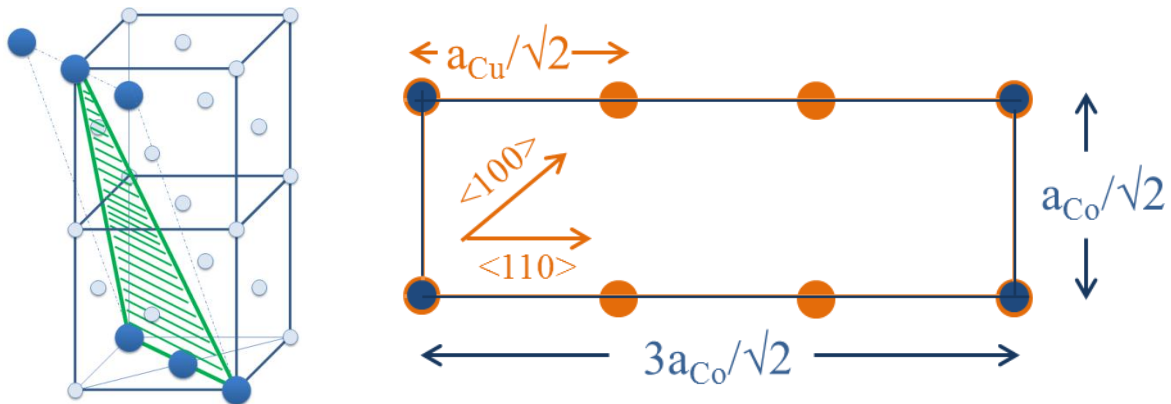


Figure II.88. Représentation schématique de la maille du Co cfc (en bleu) et des plans Co(221) comparés aux plans Cu(001) (en orange).

Dans cette hypothèse, ces îlots orientés (221) laissent apparaître des facettes (111) inclinées à  $15.5^\circ$  sur lesquelles les NFs croissent. La figure II.89 représente les 4 variants de croissance des plans du Co (221) sur les plans du Cu(001). Leur périodicité de  $90^\circ$  dans le plan de croissance justifierai la périodicité en  $\varphi$  des spots de  $90^\circ$  obtenue dans la figure de pôles à  $\chi = 15.5^\circ$ .

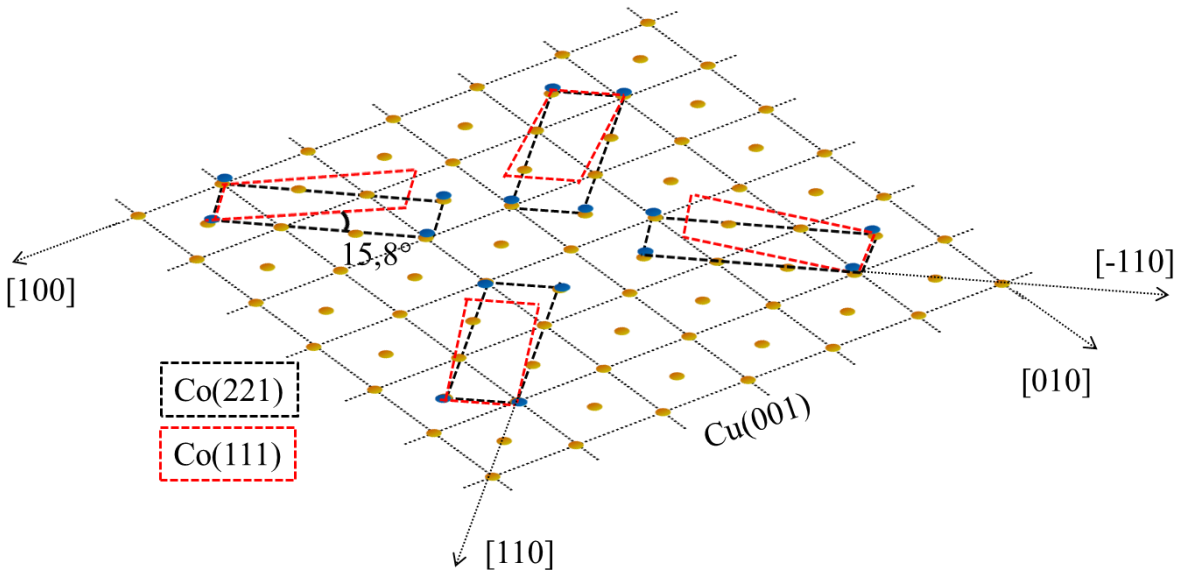


Figure II.89. Représentation des différents variants de croissance des plans du Co (221) sur les plans de Cu(001).

En conclusion, notre raisonnement se base sur l'existence d'une couche granulaire de Co cfc à l'interface avec Cu(001), avec deux populations d'îlots d'orientations de croissance respectives Co(001) et Co(221). Les plans de Co(111), à partir desquels la croissance des NFs de Co s'opère *a priori*, sont à  $54.7^\circ$  par rapport aux plans du Co(001), et à  $15.8^\circ$  par rapport aux plans Co(221). Alors que la croissance de Co cfc (001) sur des surfaces métalliques cfc (001) a été reportée dans la littérature, ce n'est pas le cas à notre connaissance de la croissance de Co(221)/Cu(001). La vérification expérimentale de cette orientation de croissance nécessiterai de maîtriser suffisamment la cinétique de réaction de Co sur Cu(001) afin de stopper la réaction aux premiers stades de croissance et ainsi étudier par HRTEM en vue plane l'orientation de croissance des îlots obtenus.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la croissance des NBs/NFs de Co sur différents types de substrats présentant des surfaces cristallines de symétrie 6 ou 4.

Les résultats obtenus sur des synthèses effectuées sur des surfaces de symétrie 6 indiquent clairement une croissance de NBs ou NFs perpendiculaire à ces surfaces, indépendamment du métal constituant cette surface (Pt(111), Co(0001), Ru(0001), Au(111), Cu(111)), et de la valeur de désaccord de paramètre de maille entre la structure du Co et la structure de la couche de croissance. Les NBs/NFs obtenus sont monocristallins hcp. Cette propriété est remarquable puisqu'elle n'a pas été observée dans les structures obtenues par électrodeposition, où les

NBs/NFs obtenus sont poly-cristallins. L'accord de symétrie entre le plan (0001) basal de la structure du Co hcp et la symétrie de la surface du film métallique induit clairement une croissance suivant l'axe c du Co. La croissance ne s'opère que sur la partie métallique de la surface de croissance, et ne se manifeste pas sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  et  $\text{MgO}(001)$ .

Sur du Pt(111), nous avons mis en évidence une croissance épitaxiale d'un réseau de NBs (de longueur  $\sim 140$  nm) ou des NFs micrométriques, en faisant varier des conditions de la réaction chimique. La densité du réseau de NFs obtenu ( $\sim 8$  TNFs/in<sup>2</sup>) et son arrangement triangulaire font de ce système un candidat prometteur dans les dispositifs d'enregistrement magnétique.

La croissance des NBs/NFs de Co sur les substrats de symétrie 4 montre un comportement différent. Dans ce cas, la croissance n'est plus perpendiculaire au substrat, suite au désaccord de symétrie existant entre le plan basal du Co hcp (ayant une symétrie 6) et la symétrie du substrat. Sur une couche de Pt(001), on fait l'hypothèse que la croissance du Co s'initie par une couche granulaire de Co(11-23). La croissance des NBs/NFs peut s'initier de ces plans, faisant un angle de  $47.23^\circ$  avec les plans (0002), et aboutir à 4 directions de croissance discrétisées. Sur le Cu(001) la croissance est encore plus exotique et elle a été associée à l'apparition d'une couche granulaire de Co cfc à l'interface avec le Cu(001), à partir de laquelle la croissance des NFs s'initie.

Le point important dans ce travail est l'adaptation d'un protocole de synthèse de nanoparticules magnétiques par chimie colloïdale pour les faire croître de manière épitaxiale sur des surfaces 2D. Ainsi, cette méthode présente une nouvelle voie pour la réalisation de la croissance épitaxiale des nano-objets métalliques, avec des diamètres inférieurs à 10 nm, suivant des directions contrôlées, sur les surfaces cristallines. Elle englobe différents avantages de la croissance colloïdale (bataillon, contrôle des tailles des objets, cristallographie des objets connue) et ceux de la croissance physique bottom-up (objets rigides, croissance épitaxiale avec des directions imposées par la surface du substrat).

Un des plus grands défis qu'on a rencontré au cours de cette étude était de privilégier la croissance hétérogène, *i.e.*, stopper la formation des nano-objets en solution, et la favoriser sur la surface du substrat. Le premier stade de la croissance hétérogène sur la surface du substrat restant inconnue pour ce moment, une question qui se pose est la suivante : quel est l'origine de l'arrangement du réseau des NBs/NFs obtenu, notamment triangulaire sur la surface de Pt(111). On fait l'hypothèse que dans une première étape, une nucléation dans la solution aboutit à la création d'une couche d'espèces moléculaires à la surface du substrat, à partir de laquelle la croissance des NFs se déroule en présence des ligands organiques, jouant le rôle d'agent stabilisateur pour l'obtention de la géométrie finale des nano-objets. Cette hypothèse est soutenue par la forme des « pieds » des NBs/NFs qui apparaissent dans quelques endroits à l'interface du substrat, et qui suggère une croissance débutante 2D avant que la forme des nano-objets se stabilise au fur et à mesure de la réaction par les ligands organiques.

## V. Références

- [ANLTONEN2003] T. Anltonen, P. Alen, M. Ritala, M. Leskela, Chem. Vap. Dep., 9, 45 (2003)
- [BOEGLIN1989] C. Boeglin, B. Carrière, Surface Science 211/212, 767 (1989).
- [BOEGLIN1991] C. Boeglin, A. Barbier, F. Scheurer, B. Carrière, and J. P. Deville, J. of Mag. Mag. Mat. 93, 31 (1991).
- [BOEGLIN1992] C. Boeglin, B. Carrière, J. Deville, F. Scheurer, C. Guillot, and N. Barrett, Phys. Rev. B, 45, 3834 (1992).
- [DING2005] H. Ding, A. Schmid, D. Keavney, D. Li, R. Cheng, J. Pearson, F. Fradin, and S. Bader, Phys. Rev. B 72, 035413 (2005).
- [DU2007] N. Du, H. Zhang, B. D. Chen, J. B. Wu, X. Y. Ma, Z. H. Liu, Y. Q. Zhang, D. R. Yang, X. H. Huang, and J. P. Tu, Adv. Mat. 19, 4505 (2007).
- [DUGAY2012] Intégration et mesures de magnéto-transport de nanoobjets magnétiques obtenus par voie chimique. Thèse. J. Dugay (2012).
- [FRUCHART1999] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. 83, 2769 (1999).
- [GATEL2003] C. Gatel, P. Baules, and E. Snoeck, J. Cryst. Grow. 252, 424 (2003).
- [GRUTTER1994] P. Grütter and U. Dürig, Phys. Rev. B, 49, 2021 (1994).
- [HEINRICH1991] B. Heinrich, J. Cochran, M. Kowalewski, J. Kirschner, Z. Celinski, A. Arrott, and K. Myrtle, Phys. Rev. B, Cond. Mat. 44, 9348 (1991).
- [JI2009] X. Ji, K. T. Lee, and L. F. Nazar, Nat. Mater. 8, 500 (2009).
- [LEE1990] C. Lee, R. Farrow, C. Lin, E. Marinero, and C. Chien, Phys. Rev. B 42, 11384 (1990).
- [LEROY2008] F. Leroy, G. Renaud, A. Létoublon, and R. Lazzari, Phys. Rev. B 77, 235429 (2008).
- [LIAKAKOS2012] N. Liakakos, B. Cormary, X. Li, K. Soulantica, J. Am. Chem. Soc. 134, 17922 (2012).
- [LIAKAKOS2013] Organometallic approach to the synthesis of metallic magnetic nanoparticles in solution and on substrates. Thèse. N. Liakakos (2013).
- [NAKAJIMA1996] K. Nakajima and T. Miyazaki, J. of App. Phys. 79, 4977 (1996).
- [SOULANTICA2009] K. Soulantica et al. App. Phys. Lett. 95, 152504 (2009).
- [TIAN2010] L. Tian, H. Zou, J. Fu, X. Yang, Y. Wang, H. Guo, X. Fu, C. Liang, M. Wu, P. K. Shen, and Q. Gao, Adv. Func. Mat. 20, 617 (2010).
- [TURKO2008] D. Turko, I. Morawski, and M. Nowicki, App. Surf. Sci. 254, 4391 (2008).
- [VALVIDARES2004] S. Valvidares, T. Schroeder, O. Robach, C. Quirós, T.L. Lee, and S. Ferrer, Phys. Rev. B 70, 224413 (2004).
- [WETZ2007] F. Wetz et al. Mater. Sci. Eng. C, 27, 1162 (2007).
- [WHITNEY1993] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien. Science 261, 1316 (1993).
- [XIA2009] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak. Angew. Chem. Int. Ed. 48, 60 (2009).
- [YU2001] C. Yu, D. Li, J. Pearson, and S. D. Bader, App. Phys. Let. 78, 1228 (2001).



## **CHAPITRE 3. PROPRIETES MAGNETIQUES DE RESEAUX DE NFS DE Co/Pt(111)**



## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré comment la décomposition organométallique d'un précurseur de Co en solution pouvait conduire à la croissance d'un réseau de NFs de Co ultra-dense sur un substrat de Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). De part leurs qualités structurales ces nanostructures constituent *a priori* des systèmes modèles pour l'étude des propriétés magnétiques de nanofils en réseaux réguliers : les NFs sont de structure hcp monocristallins avec l'axe c parallèle à l'axe des NFs et présentent une longueur de 1 μm et un diamètre de 6.25 nm. Le réseau obtenu est un réseau dense ( $7.97 \times 10^{12}$  NFs/in<sup>2</sup>) de NFs perpendiculaires au substrat avec une faible dispersion de +/-2° autour de la normale au substrat.

Cependant, nous nous sommes heurtés à différentes difficultés lors de l'étude des propriétés magnétiques de ces réseaux. La principale concerne l'oxydation, et finalement peu d'échantillons ont pu en être préservés. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les propriétés magnétiques d'un réseau de NFs de Co purement métalliques, *i.e.* sans d'oxyde. Une étude en température a été réalisée afin de déterminer les sources d'anisotropie entrant en jeu dans ce système et leur dépendance en température. Dans la partie suivante nous nous focalisons sur l'étude des effets de l'oxydation, puis nous présentons une étude des mécanismes de retournement de l'aimantation dans ces systèmes. La dernière partie sera consacrée à l'étude de l'influence de la longueur, et du rôle joué par le substrat.

## II. Propriétés magnétiques d'un réseau de NFs de Co/Pt(111) et dépendance en température

### II.1. Mesures magnétiques

Nous présentons dans cette partie l'étude des propriétés magnétiques de réseaux de NFs de Co sur une couche mince de Pt(111) (Figure III.1). Afin d'éviter tout risque d'oxydation, l'échantillon a été placé dans le VSM immédiatement après la synthèse. Cela signifie que cet échantillon n'a été ni lavé ni exposé aux ultrasons pour un nettoyage de sa surface. Le bémol est alors une forte probabilité qu'une proportion non négligeable de nano-objets recouvre la surface.



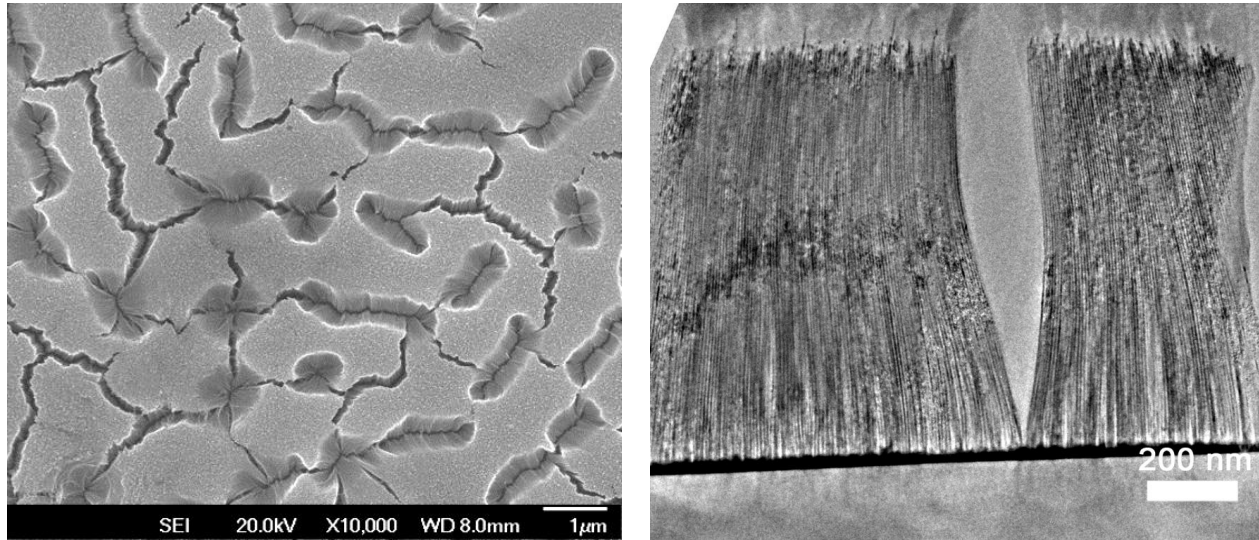


Figure III.1. Images représentatives d'un échantillon type élaboré dans des conditions similaires ; images MEB (à gauche) et MET d'une coupe transverse (à droite) d'un réseau de NFs de Co sur un substrat de Pt(111)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Co/LA/HDA=1/2/2 ([Co]=5 mM) après 24 heures de réaction à 150°C dans l'anisole.

Ainsi, dès la fin de la réaction de croissance des NFs, le réacteur sous pression d'H<sub>2</sub> est introduit en boîte à gants. Le substrat est extrait de la solution et laissé pendant moins d'une minute dans l'atmosphère d'Ar pour l'évaporation du solvant. Il est ensuite introduit dans une gélule contenant de la graisse à vide, de manière à ce que sa surface soit totalement couverte. Cette gélule servira comme support pour les mesures magnétiques réalisées au VSM (Vibrating Sample Magnetometer, magnétomètre à échantillon vibrant, PPMS, Quantum Design). Un ruban de téflon est ensuite enroulé afin de fermer la gélule.

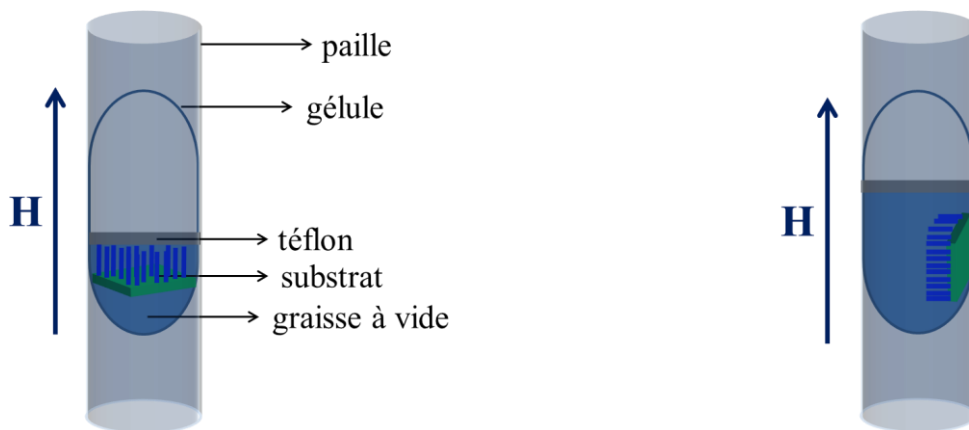


Figure III.2. Représentation de la gélule dans laquelle le substrat est introduit pour les mesures VSM dans les deux configurations : champ parallèle (à gauche) et perpendiculaire à l'axe des NFs (à droite).

Pour appliquer le champ parallèlement à l'axe des NFs, le substrat est placé de façon à ce que sa surface soit parallèle au plan de la section de la gélule. Celle-ci sera introduite dans une paille avant l'introduction au VSM comme le montre la figure III.2. Pour appliquer le champ perpendiculairement à l'axe des NFs, le substrat est tourné de 90° au sein de la gélule (Figure III.2).

La figure III.3 montre les cycles  $M(H)$  pour un champ appliqué suivant les deux directions (parallèle et perpendiculaire) en faisant varier le champ entre +/-50kOe à 300 K. La mesure présentée à 4 K a été réalisée après un refroidissement sous champ magnétique (Field Cooling, FC) de +50kOe depuis la température ambiante jusqu'à la température de mesure 4 K (Figure III.4).

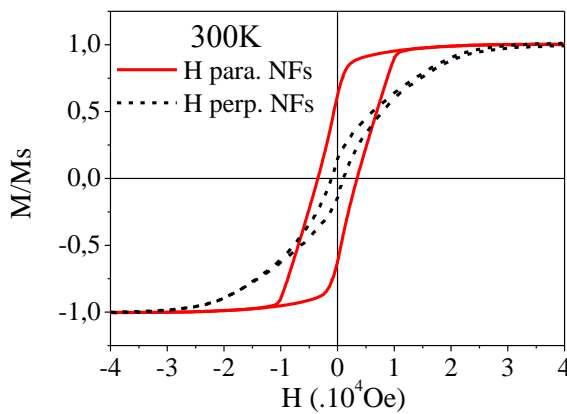


Figure III.3. Cycles d'hystérésis  $M/M_S(H)$  à 300 K de NFs de  $Co/Pt(111)/Al_2O_3$  obtenus dans deux configuration où le champ  $H$  est appliqué parallèlement et perpendiculairement aux NFs.

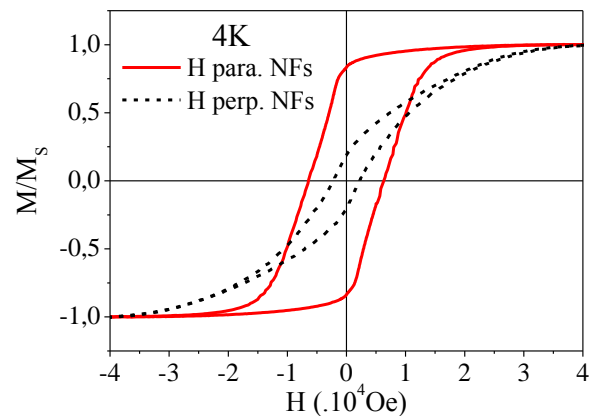


Figure III.4. Cycles d'hystérésis  $M/M_S(H)$  des NFs de  $Co/Pt(111)/Al_2O_3$  obtenus à 4K après FC dans deux configurations où le champ  $H$  est appliqué parallèlement et perpendiculairement au NFs.

A température ambiante, en appliquant un champ parallèle à l'axe des NFs, la mesure  $M(H)$  montre un champ coercitif de 3450 Oe et une rémanence de 62 %, à comparer respectivement avec 1090 Oe en coercivité et 14% de rémanence pour un champ perpendiculaire à l'axe des NFs. L'axe de facile aimantation est alors parallèle aux NFs, c'est à dire une anisotropie perpendiculaire au plan nettement marquée. A basse température, le comportement coercitif/anisotropie est renforcé.

Les cycles  $M(H)$  mesurés à 4 K sont bien symétriques et aucun champ d'échange significatif n'est détecté. Cela confirme l'absence d'oxydation, ou plus exactement l'absence de cristallite d'oxyde de cobalt de taille suffisante pour engendrer de l'échange. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'oxydation significative sur cet échantillon.

Afin d'affiner ces premières tendances et mieux comprendre le comportement magnétique, une étude plus systématique a été réalisée en fonction de la température. Les figures III.5 et III.6 présentent les cycles  $M(H)$  obtenus après un refroidissement sous champ magnétique (FC) de +50kOe depuis température ambiante jusqu'aux températures de mesure 4, 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250 et 300 K, pour des configurations respectivement en champ parallèle et perpendiculaire aux NFs.

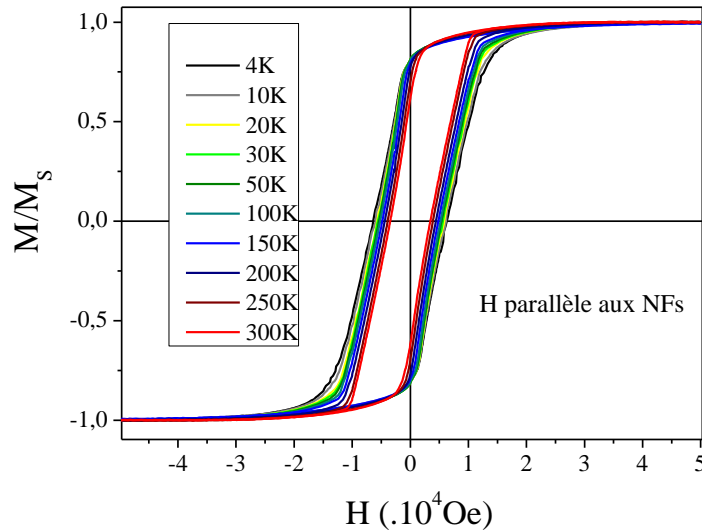


Figure III.5. Cycles d'hystérésis  $M/M_S(H)$  obtenus à différentes températures après un refroidissement sous champ (+50kOe) dans une configuration où le champ  $H$  est appliqué parallèlement aux NFs.

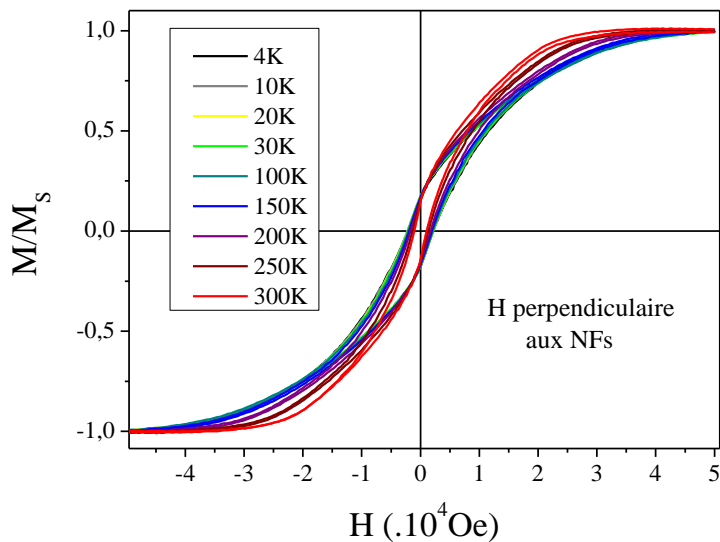


Figure III.6. Cycles d'hystérésis  $M/M_S(H)$  obtenus pour différentes températures après un refroidissement sous champ (+50kOe) dans une configuration où le champ  $H$  est appliqué perpendiculairement aux NFs.

Les valeurs des champs coercitifs  $H_C$  et des rémanences  $M_R/M_S$  mesurés aux différentes températures et configurations de champ sont résumées dans le tableau III.1.

T (K)	H parallèle aux NFs		H perpendiculaire aux NFs	
	$H_C$ (Oe)	$M_R/M_S$	$H_C$ (Oe)	$M_R/M_S$
4	6370	0,833	2560	0,378
10	6070	0,834	2670	0,381
20	5780	0,835	2690	0,373
30	5620	0,832	2460	0,357
50	5410	0,832	2270	0,354
100	5200	0,830	2150	0,333
150	4840	0,815	1910	0,279
200	4420	0,793	1710	0,226
250	3890	0,699	1160	0,225
300	3450	0,617	1090	0,213

Tableau III.1. Valeur des champs coercitifs et des rémanences pour différentes températures pour les deux configurations de champ : parallèle et perpendiculaire aux NFs mesurés après refroidissement sous champ (+50kOe).

La figure III.7 représente la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température, mesurée à partir des cycles d'aimantation en champ magnétique parallèle aux NFs. Celle-ci demeure quasiment constante avec la température (variation inférieure à 2%), comme attendu pour le Co massif [CULLITY]. L'incertitude sur les valeurs de  $M_S$  provient de l'incertitude de la valeur de la contribution diamagnétique utilisée lors du redressement des cycles (qui induit une incertitude sur la valeur de  $M_S$  de l'ordre de 3%), nettement plus importante que l'incertitude de l'appareil.

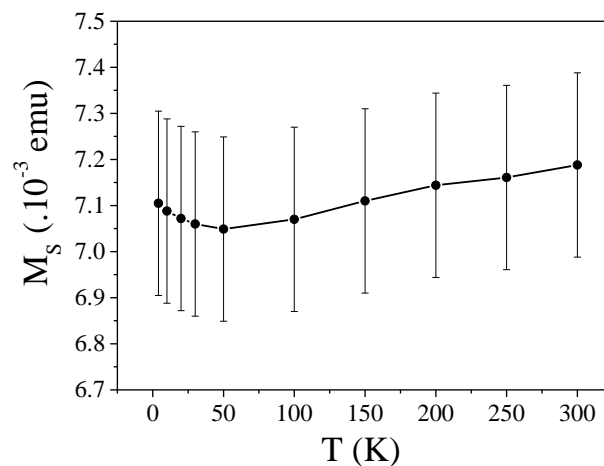


Figure III.7. Variation de l'aimantation à saturation des NFs de Co en fonction de la température en appliquant le champ suivant l'axe des NFs.

La variation de la rémanence en fonction de la température est représentée sur la figure III.8.

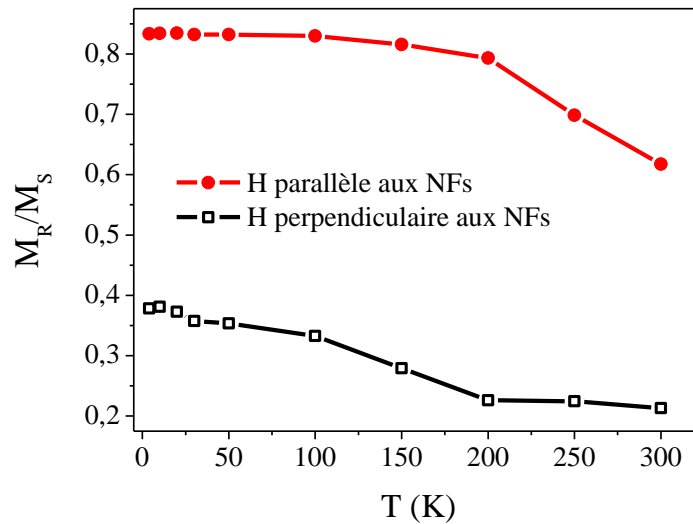


Figure III.8. Variation en fonction de la température de la rémanence d'un réseau de NFs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour un champ appliqué respectivement parallèlement et perpendiculairement aux NFs.

Si la rémanence est nettement plus faible pour la mesure selon la direction difficile (perpendiculairement à l'axe des NFs), celle-ci n'est pas nulle, comme cela est attendu dans le cadre du modèle de SW. Sa valeur est de 0.38 à 4 K ce qui est loin d'être négligeable.

Les variations du champ coercitif en fonction de la température sont représentées sur la figure III.9.

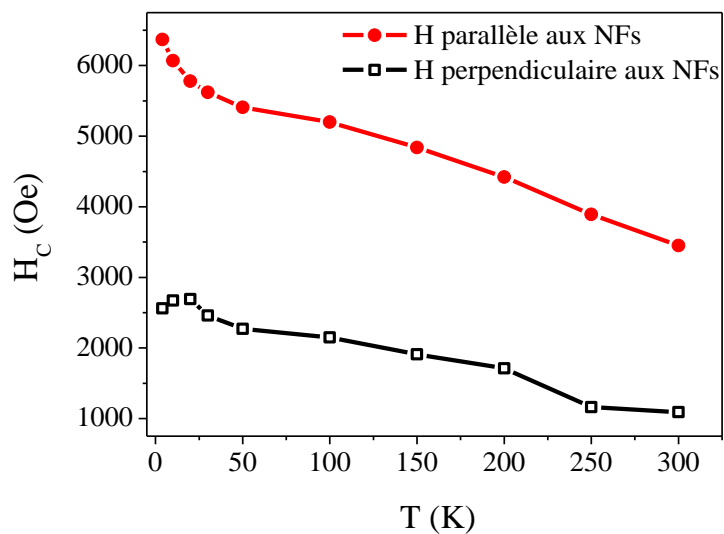


Figure III.9. Variation du champ coercitif d'un réseau de NFs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température, pour un champ appliqué respectivement parallèlement et perpendiculairement aux NFs.

Qualitativement, le comportement du champ coercitif en fonction de la température est identique dans les deux configurations du champ : parallèle et perpendiculaire aux NFs. Entre 4 et 300 K, en appliquant le champ suivant l'axe facile, *i.e.* parallèle aux NFs, la chute du champ coercitif est de 46%, bien qu'elle soit de 57% quand le champ est appliqué suivant l'axe difficile.

La figure III.10 représente la variation du champ coercitif et du champ de couplage d'échange FM/AFM ( $H_{EB}$ ) en fonction de la température, pour un champ appliqué parallèlement aux fils. Les barres d'erreur de mesure de  $H_{EB}$  proviennent des pas de champs importants utilisés lors de la mesure des cycles d'hystérésis. Si on considère les barres d'erreur, on peut conclure à l'absence d'effets d'échange.

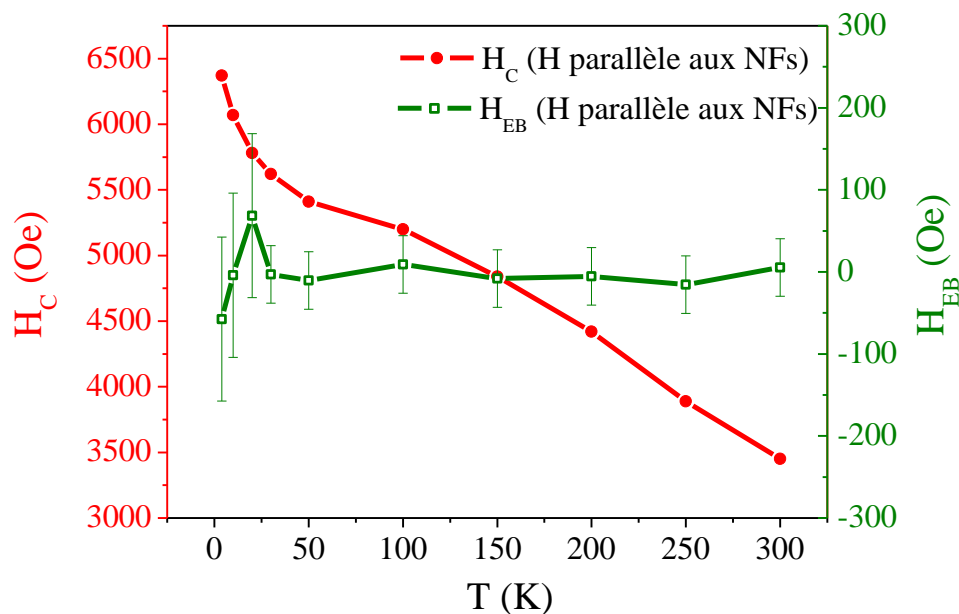


Figure III.10. Variation du champ coercitif et du champ de couplage  $H_{EB}$  après refroidissement sous champ (field cooling, FC) (+50kOe) d'un réseau de NFs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température, pour un champ appliqué suivant l'axe facile.

Afin de compléter ces données, la figure III.11 présente la variation du champ coercitif en fonction de la température après un refroidissement avec et sans champ (FC/ZFC). Le champ est ici appliqué suivant l'axe facile. Les mesures sont réalisées de la manière suivante : à température ambiante, un champ de +50kOe est appliqué, puis l'échantillon est refroidi jusqu'à 4 K (FC). Un premier cycle M(H) après FC est mesuré à 4 K, puis, en réchauffant, différents cycles à différentes température. Une fois à température ambiante, l'échantillon est désaimanté afin de supprimer toute rémanence résiduelle. Pour désaimanter l'échantillon, on réalise le protocole suivant : on applique un champ de saturation de +50kOe, et réalise ensuite des cycles mineurs tout en réduisant le champ de saturation, *i.e.* on cycle de +50kOe à -40kOe à +30kOe et ainsi de

suite. Les champs de saturation seront réduits au fur et à mesure pour atteindre un champ final de 10 Oe. Après désaimantation à 300K, l'échantillon est de nouveau refroidi à 4 K, cette fois-ci sans champ magnétique appliqué (ZFC). Après une première mesure  $M(H)$  ZFC à 4 K, les cycles sont progressivement mesurés aux mêmes températures que précédemment.

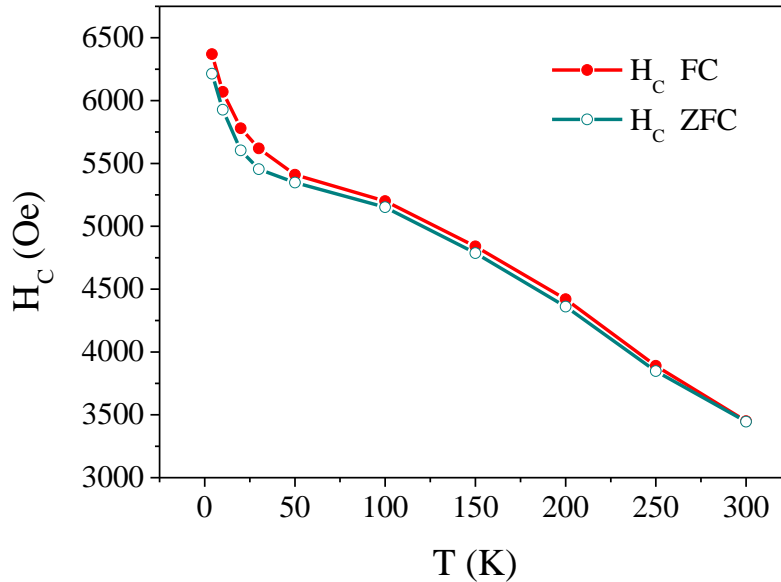


Figure III.11. Variation du champ coercitif d'un réseau de NFs de  $Co/Pt(111)/Al_2O_3$  en fonction de la température, pour un champ appliqué suivant l'axe des NFs (axe facile) après un refroidissement sous champ (FC) et sans champ (ZFC).

Un léger décalage existe entre les deux courbes qui ont la même allure. L'origine de ce décalage pourrait être une légère différence d'alignement de l'échantillon, vu que le substrat baigne dans la graisse à l'intérieur d'une gélule pendant la mesure. Celle-ci vibre à la fréquence de 50 Hz au cours de la mesure, et un faible désalignement du substrat à l'intérieur de la gélule pourra induire ce décalage entre les courbes  $H_c(T)$ . L'augmentation du champ coercitif pour les basses températures est présent aussi bien dans les courbes ZFC et FC. Nous concluons en l'absence d'oxyde.

Ainsi, cette série de mesures permet d'identifier une forte anisotropie perpendiculaire et l'absence d'oxydation. Nous allons maintenant essayer de mieux comprendre le comportement magnétique observé, de la forme des cycles aux valeurs mesurées du champ coercitif afin d'en déduire les influences respectives de l'anisotropie intrinsèque des nanofils et des interactions dipolaires.

## II.2. Analyse des mesures magnétiques, anisotropie intrinsèque et effets d'interactions dipolaires

En considérant un bâtonnet individuel isolé, nous pouvons estimer la valeur de l'anisotropie magnétique. Celle-ci comprend d'abord l'anisotropie de forme des NFs (chapitre 1 : partie II.1.b) de  $\pi M_S^2 = 5.9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  ( $M_S = 1370 \text{ emu/cm}^3$  pour le Co à 300 K [CULLITY]), puis l'anisotropie magnétocristalline de  $4.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  pour le Co hcp à 300 K [ONO1989]. L'anisotropie attendue pour un fil individuel comme étant la somme des anisotropies magnétocristalline et de forme :  $4.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3 + 5.9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3 = 10.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . Théoriquement, le champ coercitif défini par le modèle de SW est alors de  $H_C = 2K_{\text{eff}}/M_S = 2 \times 10.4 \times 10^6 / 1370 = 15180 \text{ Oe}$  (à 300K). Cette valeur est très supérieure au champ coercitif mesuré sur les cycles d'hystérésis de 3450 Oe.

Le même calcul peut être fait à basse température. En considérant la somme des anisotropies magnétocristalline et de forme attendues à basse température,  $7.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3 + 6.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3 = 14.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , le champ coercitif défini dans le modèle de SW est  $H_C = 2K_{\text{eff}}/M_S = 2 \times 14.1 \times 10^6 / 1440 = 19580 \text{ Oe}$ , très supérieur à la valeur mesurée (6370 Oe).

La différence entre la valeur du champ coercitif déduit des cycles d'aimantation et celui calculé est due à la présence d'interactions dipolaires qui ont tendance à aligner l'aimantation dans le plan du substrat, et réduisent alors l'anisotropie totale perpendiculaire.

Une façon de rendre compte des effets d'interaction dipolaires consiste à exprimer le champ d'interaction dipolaire en fonction de la porosité du système (chapitre 1, partie II.1.f). La porosité représente le rapport entre le volume de la matière magnétique et le volume total du réseau, ainsi elle définit la compacité du système et la densité de NFs.

A partir des observations de microscopie électronique, nous pouvons estimer la porosité  $P$  du système et par suite le champ d'interaction dipolaire planaire qui tend à coucher l'aimantation. Les observations HREM en section transverse ont montré un diamètre moyen de NFs de 6.25 nm et la valeur de la périodicité du réseau triangulaire obtenue par le cliché de diffusion de neutrons est de 9.67 nm (chapitre 2, partie II.2). On calcule alors la porosité expérimentale de l'arrangement triangulaire du réseau de NFs de 38%.

### II.2.a. Détermination de la porosité du réseau des NFs

Nous essayons dans cette partie de mieux comprendre l'allure générale et la forme des cycles. Nous détaillons ci-après la démarche suivie pour une analyse en considérant les effets de champs démagnétisant apparaissant dans un réseau de nano-aimants à aimantation perpendiculaire. En



effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (partie II.1.f), le champ démagnétisant d'un film de nano-aimants à aimantation perpendiculaire conduit à un effet de cisaillement du cycle : le cycle  $M(H)$  présente une pente constante, ou, en d'autres termes, la dérivée  $dM/dH(H)$  est rectangulaire (Figure III.12).

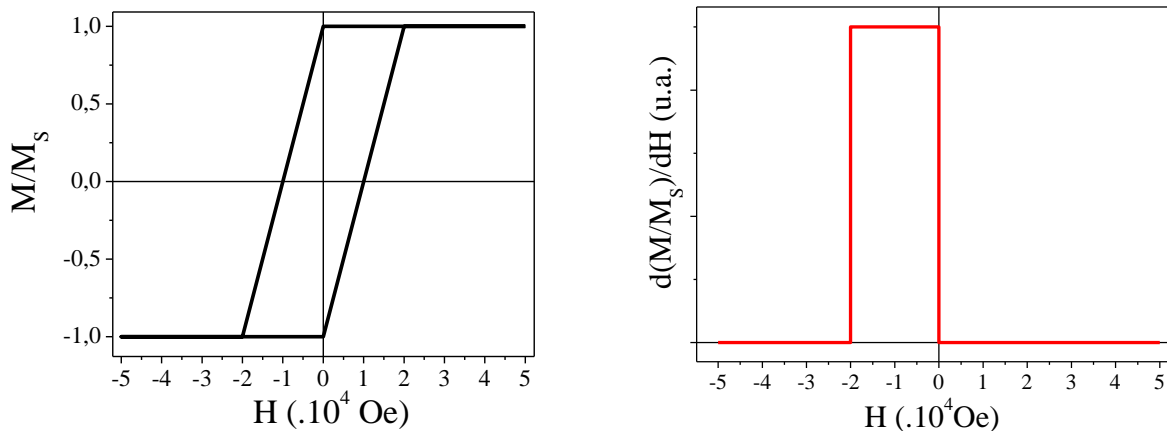


Figure III.12. Représentation schématique d'un cycle  $M/M_s(H)$  et de sa dérivée  $d(M/M_s)/dH(H)$  dans le cas d'un modèle théorique de SW où le champ est appliqué parallèlement à l'axe facile d'aimantation et en présence d'interactions dipolaires.

Du point de vue expérimental, nous constatons effectivement cet effet de cisaillement, avec quelques différences notables en particulier au début du retournement (figure III.13). Les dérivées  $dM/dH$  des cycles mesurés à 4 K et à 300 K sont présentées sur la figure III.14 après lissage des données expérimentales.

Si l'allure générale correspond bien à celle d'un créneau, un premier pic apparaît à champ nul pour les températures inférieures à 200 K (courbe à 4 K de la figure III.14), et un autre ressemblant à une gaussienne pour les petites valeurs de champ négatif dans la courbe sur toute la plage de température, auquel on associe la valeur de champ  $H_g$ . Le créneau obtenu pour  $dM/dH$  est centré autour du champ  $H_m$  auquel on associe la valeur de la dérivé  $(dM/dH)_m$ .

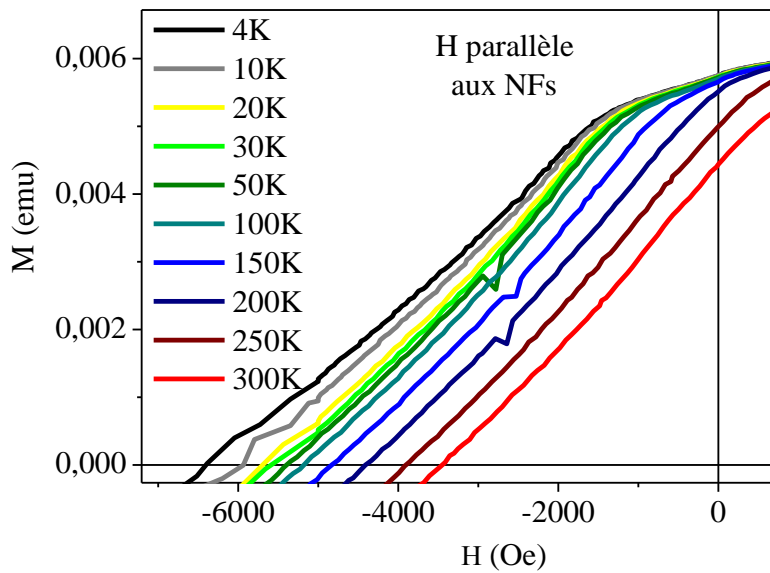


Figure III.13. Changement de pente du cycle  $M(H)$  au cours du retournement de l'aimantation en appliquant le champ suivant l'axe facile.

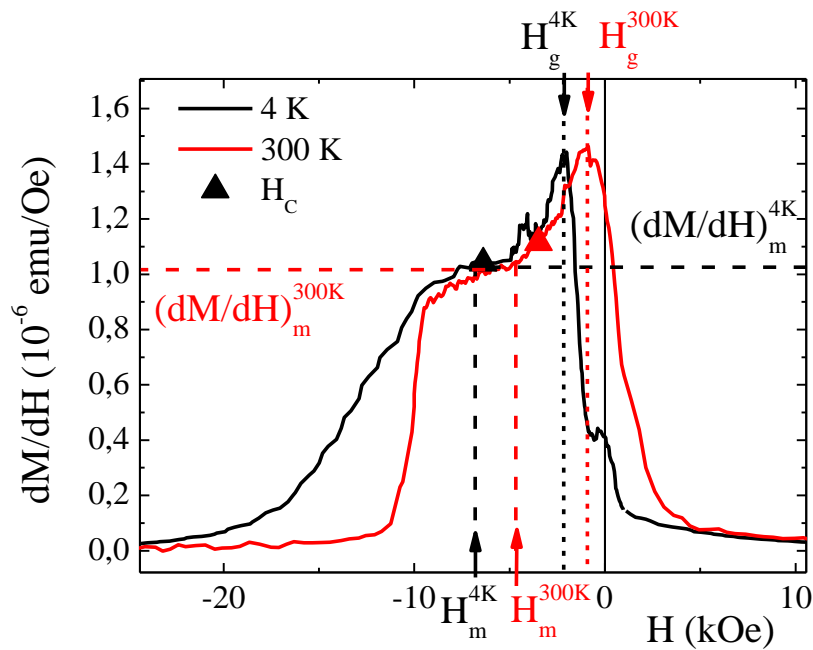


Figure III.14. Dérivées des cycles  $M(H)$  obtenus à 4 K et à 300 K après lissage des données expérimentales.

Les figures III.15 et III.16 présentent respectivement la variation de l'amplitude du créneau (valeur de  $dM/dH$ ) à  $H_C$  et à  $H_m$  et de sa largeur en fonction de la température.

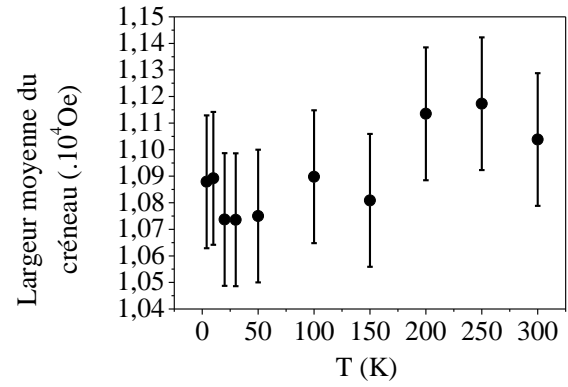
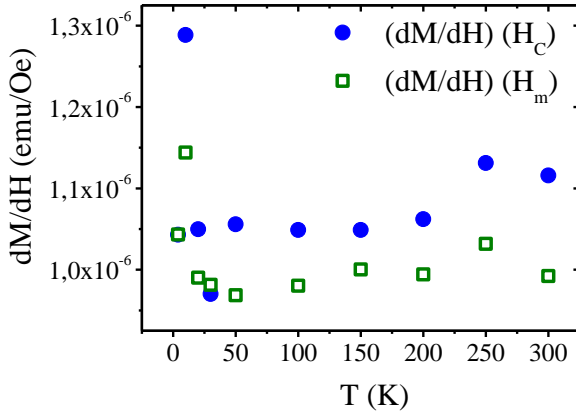


Figure III.15. Variation de l'amplitude du créneau de  $dM/dH$  en fonction de la température à  $H_C$  et à  $H_m$ .

Figure III.16. Variation de la largeur du créneau de  $dM/dH$  en fonction de la température.

Les variations de l'amplitude du créneau et de sa largeur en fonction de la température sont faibles. L'écart entre les valeurs minimales et maximales est de 8% pour l'amplitude à  $H_m$  et de 4% pour la largeur, ce qui nous permet de considérer que les variations observées en fonction de la température restent dans la barre d'erreur, et donc que ces grandeurs restent quasiment constantes en fonction de la température.

La valeur de l'amplitude du créneau,  $dM/dH$ , représente simplement la pente du cycle. Nous avons vu au chapitre 1, partie II.1.f que la pente du cycle est due au champ d'interactions dipolaires et nous avons démontré par un modèle simple que l'inverse de la pente est alors proportionnelle à la porosité  $P$ . Puisque nous venons de voir que la pente du cycle (à  $H_C$  ou à  $H_m$ ) ne varie pas en température, on déduit que les interactions dipolaires ne varient pas ou très peu en fonction de la température et peuvent alors être considérées constantes. En somme l'effet de cisaillement des cycles est donc indépendant de la température, puisque l'énergie dipolaire ne dépend que de l'aimantation à saturation et de la porosité.

L'inverse de la pente à  $H_C$  permet de déterminer la valeur de la porosité de 38%. Une autre manière de déterminer la porosité consiste à calculer le volume magnétique de l'échantillon en comparant l'aimantation à saturation absolue mesurée à celle attendue pour le Co massif. L'échantillon présenté ici (NL423b) montre une aimantation à saturation de  $7.19 \times 10^{-3}$  emu. Sa surface est de  $3.4 \times 3.4$  mm<sup>2</sup> et la longueur supposée des NBs est 1080 nm (d'après des observations MET en coupe transverse sur un échantillon similaire, BC208). En normalisant l'aimantation à saturation par rapport au volume total d'une couche de volume  $3.4 \times 3.4$  mm<sup>2</sup>  $\times$  1080 nm ( $1.15 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup>), l'aimantation par unité de volume est de 576 emu/cm<sup>3</sup>. En comparant

cette valeur à l'aimantation à saturation attendue pour le Co massif, nous déduisons alors une porosité  $P = 576/1370 = 42\%$ , valeur supérieure à celle déduite de la pente du cycle à  $H_C$  (38%). Nous pouvons comparer ces valeurs de  $P$  à celles déduites à partir des expériences de diffusion de neutrons et des études structurales. La périodicité du réseau mesurée en SANS de 9.67 nm et le diamètre des NFs de 6.25 nm correspondent à une porosité de 38%, égale à celle déduite de la pente du cycle à  $H_C$ . A noter que la détermination de la porosité à partir du volume magnétique dépend de la longueur réelle des fils qui est ici supposée, et également des éventuels objets déposés sur la surface du réseau qui peuvent conduire à un volume magnétique plus important qu'attendu, ce qui serait alors cohérent avec les mesures.

Les variations en fonction de la température du champ coercitif  $H_C$  et celle du champ moyen au centre du créneau  $H_m$  ont des variations similaires (figure III.17). Cependant, les courbes  $dM/dH(H)$  présentent de nombreuses différences par rapport au créneau théorique. La montée et la descente de la courbe  $dM/dH(H)$  ne sont pas abruptes. Cela donne une incertitude sur la valeur moyenne de champ autour duquel le créneau est centré et un décalage apparaît entre les deux courbes  $H_C(T)$  et  $H_m(T)$ . En effet, dans le cas parfait, on s'attend à ce que  $H_C$  et  $H_m$  coïncident, c'est-à-dire que la pente du cycle soit centrée sur  $H_C$ .

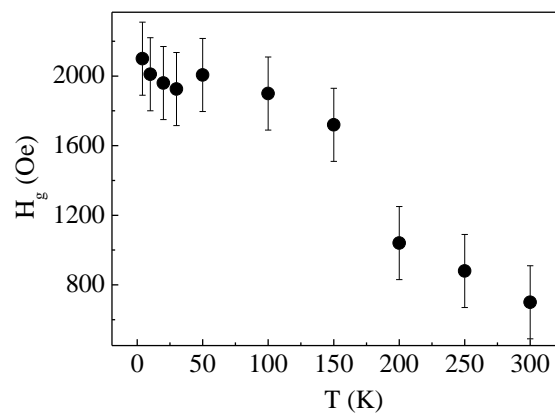
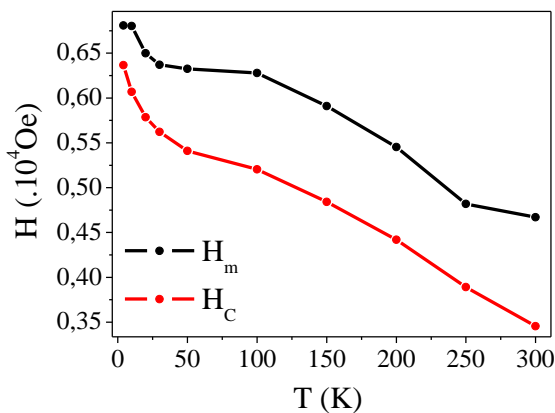


Figure III.17. Variation de la valeur moyenne  $H_m$  du champ moyen du créneau (en valeur absolue) et celle du champ coercitif  $H_C$  en fonction de la température.

Figure III.18. Variation de  $H_g$  en fonction de la température.

A bas champ, deux gaussiennes se superposent au créneau carré : la première de faible amplitude à champ nul et une deuxième de plus forte amplitude centrée sur  $H_g$  ( $dM/dH$  à 4 K de la figure III.14). La variation thermique de  $|H_g|(T)$  est présentée sur la figure III.18. Celle-ci décroît de 2kOe à basse température à 700 Oe à température ambiante. A ce stade, il est difficile d'identifier l'origine de cette contribution. Une première hypothèse concerne les objets parasites qui peuvent être déposés en surface, qu'ils soient de symétrie sphérique (nanoparticules) ou en forme

d'oursins. Les mesures magnétiques sur des poudres composées d'oursins ou de multipodes de Co montrent une forte réduction du coercitif par rapport aux nanofils avec des valeurs de l'ordre de 2 à 3kOe, soit du même ordre que  $H_g$  [LIAKAKOS2013]. Quant aux objets sphériques, le champ coercitif peut être réduit à quelques 100 Oe [OHNISHI2006]. Cette hypothèse de présence d'objets parasites à faible coercivité en surface du réseau est soutenue par le fait que cet échantillon n'a pas été traité aux ultrasons après la synthèse. Cette hypothèse est par ailleurs cohérente avec l'hypothèse d'un volume magnétique supérieur à celui du réseau de NFs qui a été envisagée lors de la détermination de la porosité à partir de la valeur de l'aimantation à saturation mesurée.

De ces premières analyses, il ressort que les effets dipolaires jouent un rôle important dans le mécanisme de retournement de l'aimantation de ces réseaux de nanofils. La densité estimée à partir du modèle de porosité est en bon accord avec celle déduite des études structurales. Cependant, la présence d'objets parasites de type multipodes ou nanoparticules est très probable.

## II.2.b. Analyse de la variation thermique du champ coercitif $H_C(T)$ – Anisotropie intrinsèque des nanofils.

### # *Modèle de retournement de Stoner Wohlfarth:*

Nous nous intéressons maintenant à l'analyse du comportement du champ coercitif en fonction de la température. Un modèle simple qui peut être utilisé est le modèle de retournement cohérent. En supposant que notre système s'approche du modèle de SW, dans lequel il faut prendre en considération l'effet des interactions dipolaires présentes entre NFs, et les effets dynamiques de relaxation de Néel-Brown, Sharrock *et al.* ont établi la relation suivante (Chapitre 1, partie II.3.d):

$$H_C = H_K \left[ 1 - \left( \frac{\ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) k_B T}{K_{\text{eff}} V} \right)^{\frac{1}{m}} \right]$$

*Equation 1 : Variation du champ coercitif en fonction de la température attendue dans le modèle de relaxation de Néel appliqué au modèle de SW.*

Cette équation a été utilisée par de nombreuses équipes pour l'ajustement de courbes  $H_C(T)$  expérimentales obtenues sur des réseaux de NFs de Co [ZENG2002, SCHIO2010, VIDAL2012, SCHIO2013] (chapitre 1 : partie II.3.d). En général, pour réaliser l'ajustement des courbes  $H_C(T)$ , les auteurs supposent que le champ d'anisotropie  $H_K = 2K_{\text{eff}}/M_S$  est constant en fonction de la température. Cela est généralement justifié par le fait que les fils sont polycristallins composés de cristallites cfc d'anisotropie magnétocristalline faible, ou mixtes cfc/hcp avec des cristallites hcp

rarement orientées avec l'axe c suivant l'axe des fils. Ainsi, l'anisotropie magnétocristalline est négligée, *a fortiori* sa dépendance en température. D'autre part, les interactions dipolaires sont négligées dans ces études étant données les faibles densités de NFs. L'anisotropie dans ces systèmes est donc constituée de l'anisotropie de forme ( $\pi Ms^2$ ) qui ne varie que très peu en température puisque, comme nous l'avons vu, l'aimantation à saturation du Co n'évolue que très peu en température.

Dans le cas présent de nanofils monocristallins hcp avec l'axe c parallèle à l'axe des fils, le terme de l'anisotropie magnétocristalline doit être considéré dans l'anisotropie totale ou effective et particulièrement sa variation en température (Chapitre 1, partie II.1.a).

Ainsi l'anisotropie effective n'est pas indépendante de la température et pour cela, la variation de  $K_{\text{eff}}(T)$  doit être prise en considération, si bien que l'expression utilisée devient :

$$H_C = \frac{2K_{\text{eff}}(T)}{M_S} \left[ 1 - \left( \frac{\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) k_B T}{K_{\text{eff}}(T)V} \right)^{\frac{1}{m}} \right] \quad (\text{Equation 2})$$

Dans l'équation 2, l'anisotropie effective  $K_{\text{eff}}$  intègre l'anisotropie magnétocristalline de la structure hcp du Co (dépendante de la température), l'anisotropie de forme des NFs, et un terme d'anisotropie due à l'effet du champ dipolaire entre les NFs. Les interactions dipolaires aboutissent à des champs coercitifs inférieurs à ceux attendus dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (calcul dans l'introduction de la partie II.2). Toutefois, l'intégration de manière rigoureuse leurs effets dans une estimation quantitative de l'anisotropie effective reste une question ouverte.

### # *Analyse des résultats expérimentaux:*

Dans une première étape, nous analysons la variation  $H_C(T)$  avec l'expression 1, en considérant les paramètres d'ajustement  $H_K$  et  $E_0 = K_{\text{eff}} \times V$  indépendant de la température (Figure III.19).

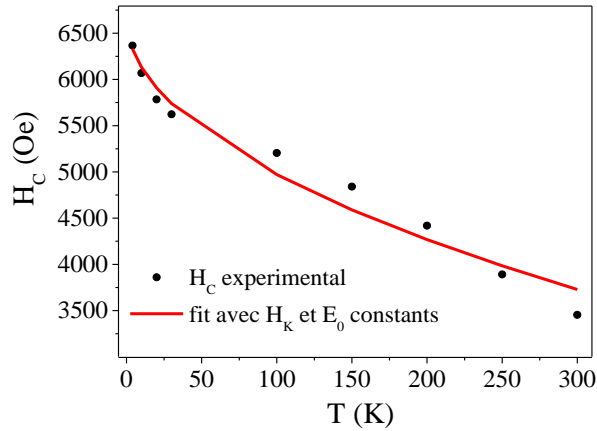


Figure III.19. Variation de  $H_C(T)$  expérimentale et son ajustement par l'équation 1, en considérant  $K_{\text{eff}}$  et  $E_0 = K_{\text{eff}} \cdot V$  en paramètres avec  $m = 2$ .

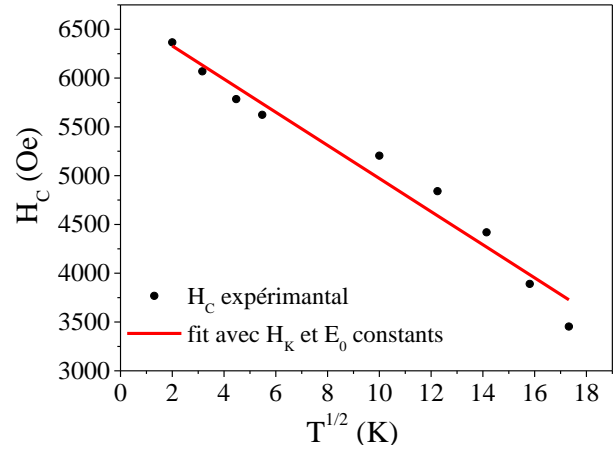


Figure III.20. Variation de  $H_C(T^{1/2})$  expérimentale et son ajustement par l'équation 1, en considérant  $K_{\text{eff}}$  et  $E_0 = K_{\text{eff}} \cdot V$  en paramètres avec  $m = 2$ .

Le meilleur résultat est obtenu pour une valeur d'anisotropie de  $K_{\text{eff}} = 4.67 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , et un volume  $V = 1.14 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 = 1140 \text{ nm}^3$ . Ce volume correspond à des tronçons du NF d'une longueur  $\sim 50 \text{ nm}$ , soit  $\sim 1/20$  du volume du NF. Cependant, on peut constater des déviations encore importantes entre la courbe expérimentale et la loi en  $T^{1/2}$  normalement attendue (Figure III.20), et l'autre point important concerne l'effet de variation de l'anisotropie intrinsèque des nanofils qui n'est ici pas prise en compte.

En effet, l'ajustement présenté figure III.19 est réalisé en considérant  $H_K$  et donc  $K_{\text{eff}}$  indépendant de la température alors que l'on s'attend une variation en température de l'anisotropie magnétocristalline des NFs. En d'autres termes, dans l'analyse précédente, toute la variation de  $H_C(T)$  est due au terme d'activation thermique. Cela permet d'estimer le volume d'activation lors du retournement, le volume estimé ainsi étant le volume d'activation minimal puisque l'anisotropie utilisée ici ( $H_K$  indépendant de la température) est l'anisotropie à température nulle donc maximale.

En utilisant l'équation 2, nous pouvons faire le travail symétrique, en estimant l'anisotropie correspondante pour chaque valeur de  $H_C(T)$ . La figure III.21 montre la variation thermique  $K_{\text{eff}}(T)$  qui ainsi ajuste les valeurs expérimentales de  $H_C(T)$  en fonction de la température, et ce pour différentes valeurs de volume considérées.

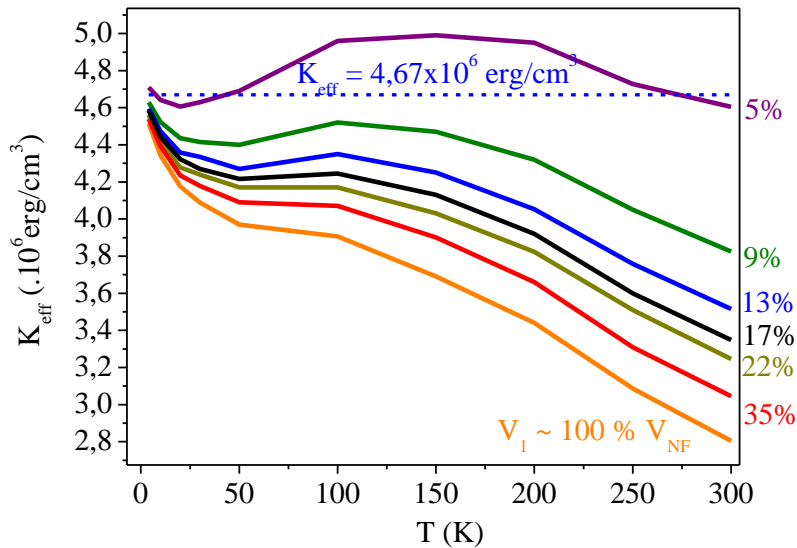


Figure III.21. Variation de l'anisotropie effective qui ajuste les valeurs expérimentales de  $H_C(T)$  en fonction de la température, pour différentes valeurs de volume.

Nous pouvons constater que pour des volumes inférieurs à 20% du NF ( $V_{\text{NF}} \approx 23 \times 10^3 \text{ nm}^3$ ),  $K_{\text{eff}}(T)$  devient non monotone, ce qui n'est pas physiquement acceptable.

Il est difficile d'aller au-delà de cette simple analyse et de tirer des valeurs plus précises du volume d'activation et de la dépendance thermique de l'anisotropie intrinsèque. Ce qui peut être dit est que le volume d'activation est très important ce qui justifie l'hypothèse d'un retournement à fort caractère cohérent. Bien que supérieure aux valeurs couramment mesurées pour des NFs de Co à des diamètres équivalents, l'anisotropie effective demeure faible au regard des valeurs attendues de l'ordre de  $7-8 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  (regroupant les contributions de l'anisotropie magnétocristalline, de forme, et celle due à la présence des interactions dipolaires dans le réseau). Sa dépendance en température est aussi très différente de celle que l'on pourrait attendre, quasiment équivalente à celle de l'anisotropie magnétocristalline du Co massif (Figure I.7 du chapitre 1), puisque c'est le seul terme dépendant en température. On observe notamment une remontée à basse température. Une origine possible serait alors la présence d'impuretés sur la surface du réseau avec de faibles volumes d'activation et donc qui subissent la relaxation thermique à basse température.

L'anisotropie effective et le rôle des interactions dipolaires dans les assemblées de NBs et de NFs demeurent une question ouverte. Des études magnétiques sur des assemblées 3D de NBs ont révélé des comportements surprenants. Dans notre équipe, des mesures magnétiques ont été réalisées par R. Tan *et al.* sur des NFs de Co en poudre, synthétisés par voie organométallique, de longueur 50 nm et de diamètre 5 nm. Les études structurales montrent que ces structures sont monocristallines hcp avec l'axe « c » parallèle à l'axe de croissance des NFs. Les mesures ont été



réalisés sur ces NBs alignés sous champ magnétiques à différentes concentrations : poudre dense orientée, NBs dilués et orientés à moins que 1 pour 1000 en volume.

La figure III.22 présente les variations thermiques des  $H_C(T)$  et les compare au réseau de NFs sur substrats. Cela illustre notamment le rôle joué par les interactions dipolaires sur le champ coercitif qui passe d'une valeur de 9220 Oe (NFs en poudre) à une valeur de 23450 Oe (NFs dilués) à 4 K.

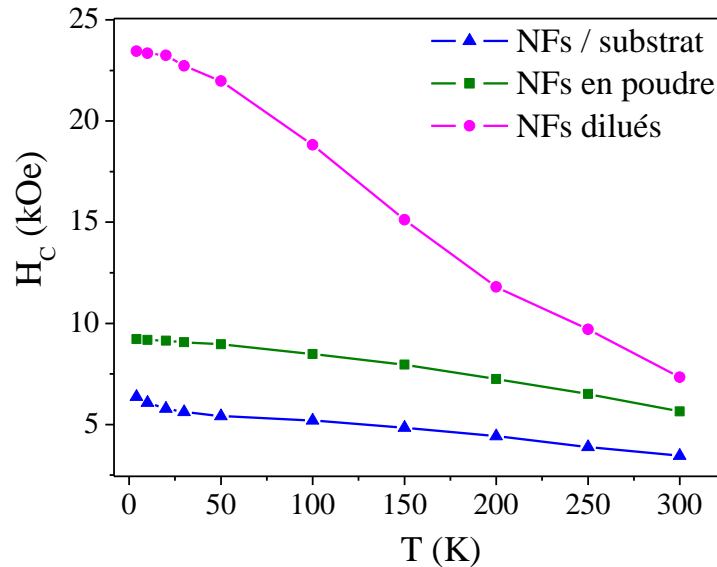


Figure III.22. Comparaison de variations du champ coercitif en fonction de la température dans le cas d'un réseau de NFs de Co/Pt(111), de NFs en poudre et de NFs de Co dilués dans une matrice de tétracosane.

Dans le cas des NFs epitaxiés sur Pt(111), malgré la longueur plus élevée des NFs ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), les champs coercitifs mesurés sont les plus faibles. Étonnemment, sur les NFs dilués, la valeur du champ coercitif à 4 K dépasse la valeur prédite par le modèle de SW (Figure III.22). Cela suppose l'existence d'une nouvelle source d'anisotropie habituellement négligée, qui peut provenir de terme d'ordre supérieur dans l'anisotropie magnétocristalline ou de l'anisotropie de surface, qui vient s'ajouter aux anisotropies magnétocristalline et de forme. On note également une dépendance plus forte en fonction de la température. Cela serait compatible avec l'hypothèse d'une contribution de surface qui généralement est très sensible aux effets de température [DORMANN1998].

En réalisant un ajustement des points expérimentaux de  $H_C(T)$  dans le cas des NFs dilués avec l'équation de Sharrock, R. Tan *et al.* déterminent l'anisotropie effective en fonction de la température (Figure III.23), et par suite les différentes sources d'anisotropie. En effet, en

retranchant la contribution de l'anisotropie de forme et magnétocristalline supposée celle de massif ( $K_1(T)$  figure I.7 du chapitre 1) à l'anisotropie effective mesurée, on déduit alors une courbe montrant la variation en température du terme supplémentaire d'anisotropie (éventuellement de surface) des NFs en fonction de la température (Figure III.24).

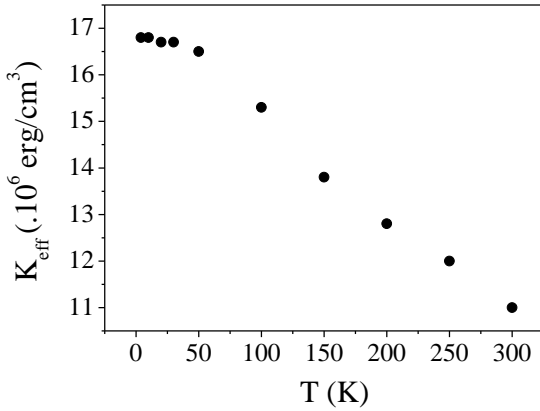


Figure III.23. Variation de l'anisotropie effective en fonction de la température dans le cas des NFs dilués.

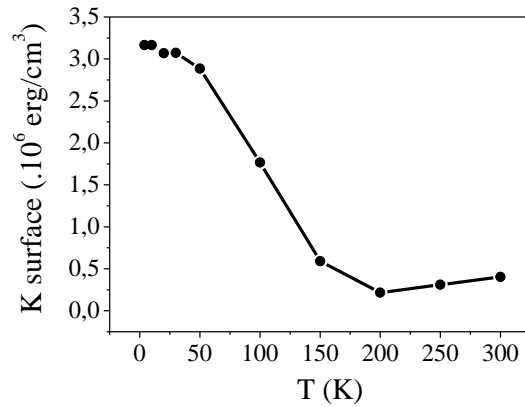


Figure III.24. Variation de l'anisotropie de surface en fonction de la température dans le cas des NFs dilués.

On remarque que l'anisotropie de surface du système apparaît pour les faibles températures, à partir de 100 K, et pour  $T \leq 50$  K, elle a une valeur autour de  $3 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> ce qui correspond à une valeur de l'ordre de  $0.41$  erg/cm<sup>2</sup> à basse température ( $K_{\text{eff}} = K_V + 4K_S/d_{\text{NF}}$ ), du bon ordre de grandeur par rapport aux valeurs attendues (Chapitre 1 : partie II.1.e). A ce stade l'interprétation de cet effet d'augmentation de l'anisotropie n'est pas arrêtée. Des analyses en tenant compte des termes d'anisotropie magnétocristalline d'ordre supérieur sont en cours. Afin de mieux comprendre l'effet de surface, des calculs de structure électronique, moment magnétique et anisotropie sont réalisés par G. Pastor et J. Dorantes Davila. Quoiqu'il en soit, ces résultats sur NBs uniques soulignent la qualité de synthèse par les voies de chimie organométallique qui préservent les propriétés structurales et les propriétés électroniques.

En résumé, le système de réseaux de NFs de Co/Pt(111) élaboré et caractérisé dans cette partie présente des propriétés magnétiques marquantes. On regroupe les valeurs de champ coercitif / diamètre des NFs obtenues dans un grand nombre d'études sur les réseaux de NFs de Co qu'on présente dans la figure III.25. Les références des indices présentés dans le graphe ci-dessous sont jointes à la partie « VI. Références » de ce chapitre.

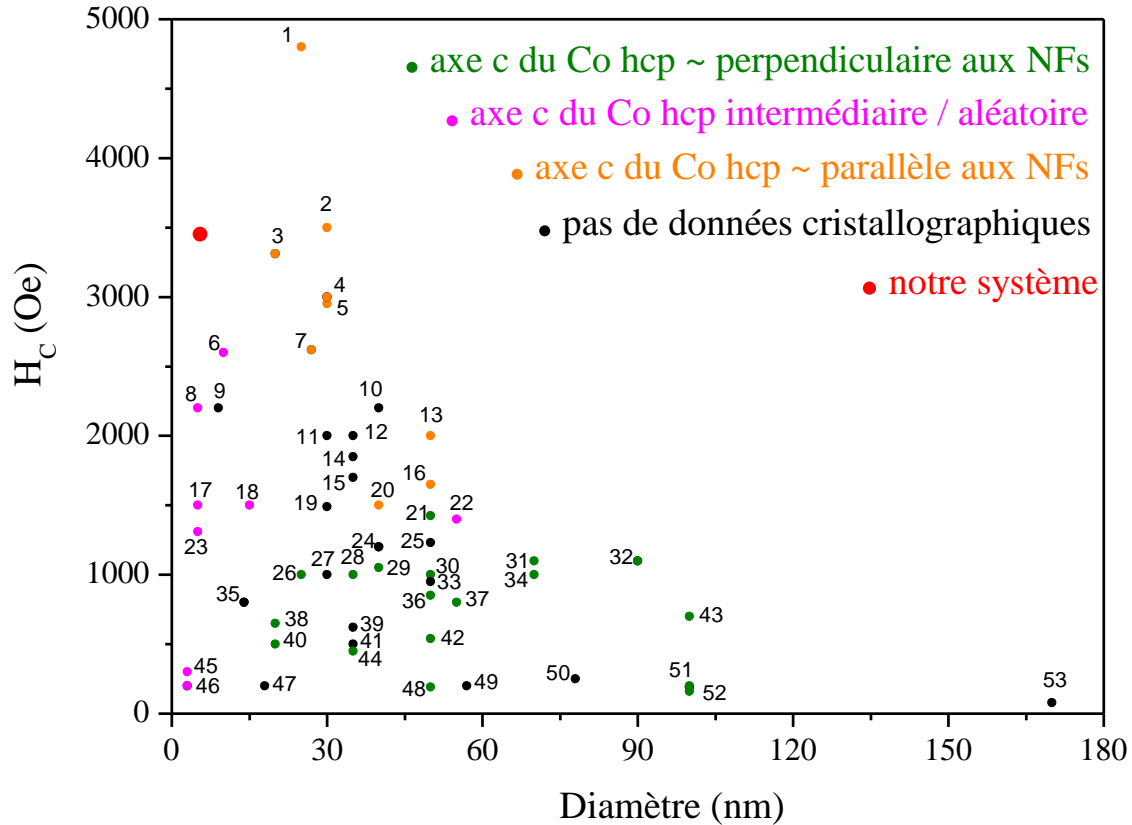


Figure III.25. Variation du champ coercitif mesuré sur des réseaux de NFs de Co à température ambiante en fonction du diamètre.

En augmentant le diamètre des NFs, le champ coercitif mesuré diminue. Hormis le point [1] et le point correspondant à notre système, tous les points sont obtenus pour des réseaux de NFs de Co de structure polycristalline, avec si indiqué, l'orientation de l'axe c des cristallites Co hcp. Pour les réseaux de NFs de diamètres inférieurs à 20 nm, notre système possède le champ coercitif mesuré le plus élevé (3450 Oe à 300 K), malgré la très importante densité, densité jamais atteinte pour le moment dans les autres travaux.

Au-delà, se pose la question de l'effet des interactions dipolaires, et de l'effet de la dépendance de l'anisotropie intrinsèque des NFs à la variation du champ coercitif en fonction de la température, qui reste à cet instant une question ouverte.

### III. Propriétés magnétiques d'un réseau de NFs de Co oxydés sur Pt(111)

Nous nous focalisons dans cette partie sur l'étude de l'effet d'oxydation du système précédent, et l'évolution induite sur les propriétés magnétiques. Nous commençons par les études structurales avant de présenter les études magnétiques.

#### III.1. Etude structurale de l'oxyde de cobalt CoO

Afin d'avoir une oxydation détectable, un réseau de NFs de Co a été oxydé pendant 2 mois naturellement à l'air.

L'oxyde natif du cobalt est le CoO, et il cristallise selon la structure NaCl et présente un ordre antiferromagnétique (AFM) jusqu'à 291 K. C'est, en général, l'oxyde qui se forme de manière naturelle. D'autres oxydes existent ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) eux aussi AFM, mais avec des températures de Néel beaucoup plus basses, qui ne peuvent donc expliquer les effets d'échange que nous présenterons ultérieurement. Les structures du Co hcp et du CoO sont représentées dans les figures III.26 et III.27 respectivement. Les analyses par microscopie électronique n'ont pas permis de déterminer la présence d'oxyde en surface des NFs. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le contraste entre fils est délicat à interpréter dans les observations en section transverse et les fils sont de faible diamètre si bien qu'il a été impossible de mettre clairement en évidence un réseau cristallin associé à un oxyde de Co en surface des fils.

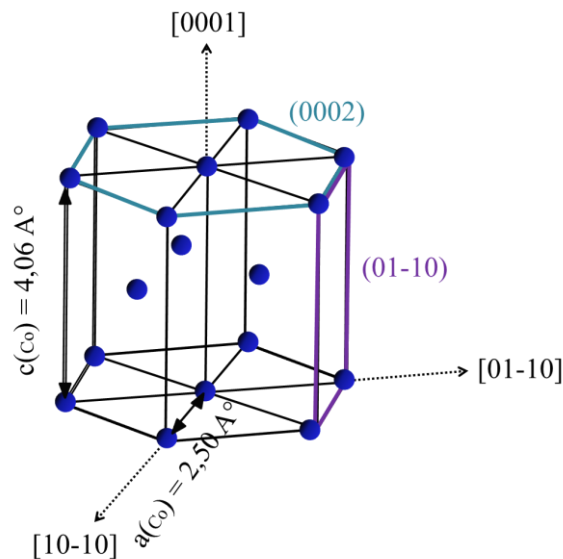


Figure III.26. Représentation de la maille du Co hcp.

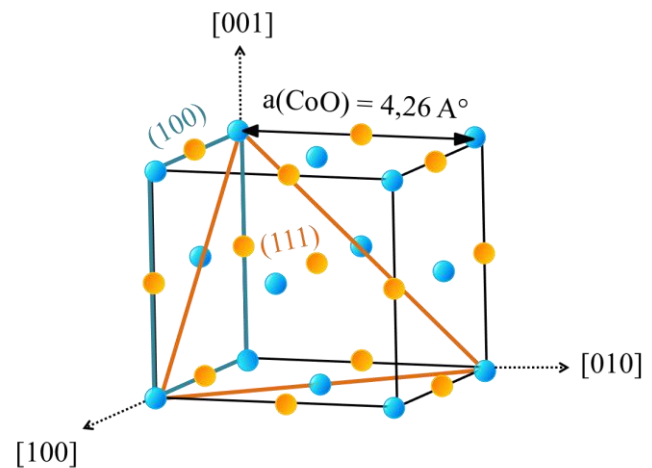


Figure III.27. Représentation de la maille élémentaire du CoO fcc.

En diffraction des rayons X en configuration symétrique, il n'apparaît pas de pics relatifs à un quelconque oxyde de Co dans le diffractogramme (Figure III.28). Les pics les plus intenses du CoO sont attendus à  $2\theta_{(111)} = 42.68^\circ$  et à  $2\theta_{(200)} = 49.70^\circ$  et celui du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $2\theta_{(311)} = 43.06^\circ$ .

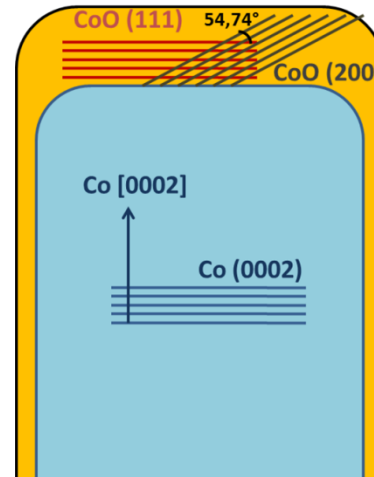
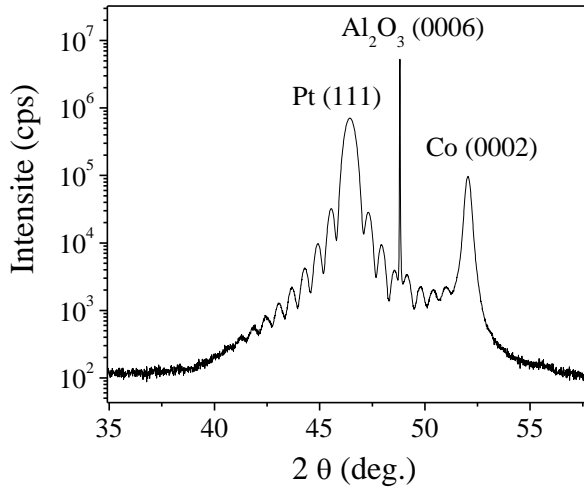


Figure III.28. Diffractogramme XRD en configuration symétrique obtenu sur un réseau oxydé de NFs de Co/Pt(111).

Figure III.29. Représentation schématique des plans cristallographiques des structures Co et CoO.

L'oxydation des fils doit conduire à des cristallites d'oxyde de Co de longueur de cohérence limitée si bien que l'intensité des pics associés à cette phase doit être faible. Il est donc probable que ces pics, s'ils existent, soient masqués par les autres pics du diffractogramme. On peut s'affranchir de ce problème en réalisant des mesures en configuration asymétrique. Pour ce faire, nous supposons que pour des raisons de symétrie, l'oxydation mène à des plans  $\text{CoO}(111)$  parallèles aux plans  $\text{Co}(0002)$  sur la surface circulaire des extrémités supérieures des NFs (Figure III.29). Cette orientation cristalline de l'oxyde  $\text{CoO}$  par rapport à un fil de  $\text{Co}$  a par ailleurs déjà été observée [MAURER2009]. Partant de cette hypothèse d'orientation, nous réalisons des mesures XRD en configuration asymétrique afin de mesurer les plans  $\text{CoO}(200)$  associés aux cristallites en orientation  $\text{CoO}(111)//\text{Co}(0002)$ , cristallites *a priori* présentes sur la surface circulaire supérieure des NFs. Les plans  $\text{CoO}(200)$  étant désorientés de  $54.7^\circ$  par rapport à  $\text{CoO}(111)$ , il est nécessaire de positionner l'échantillon à  $\chi = 54.7^\circ$ . Un  $\varphi$  scan permet ainsi de sonder la présence de plans  $\text{CoO}(200)$  présents sur la surface supérieure des NFs (Figure III.30).

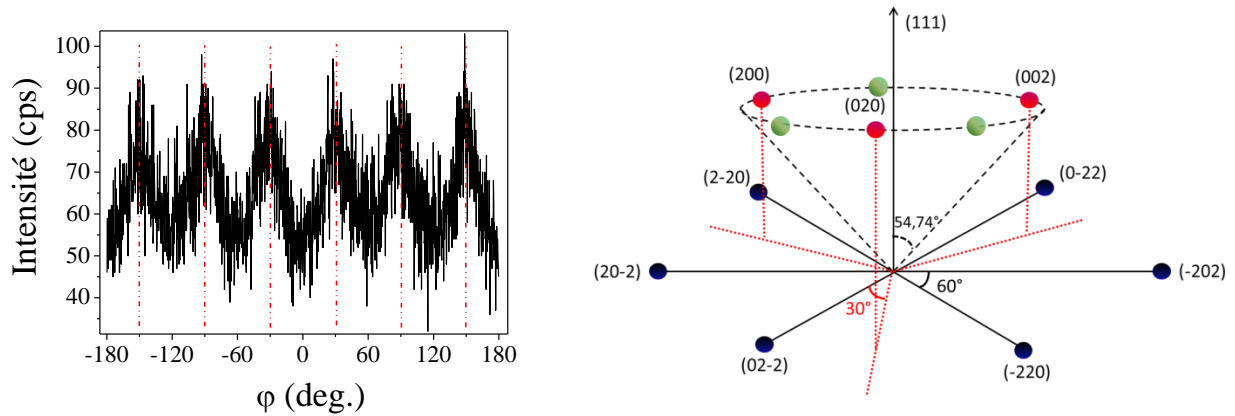


Figure III.30.  $\varphi$  scan des plans  $\text{CoO}(200)$  présent sur la surface supérieure des NFs ( $\chi=54.7^\circ$ ) et représentation schématique des nœuds du réseau réciproque de  $\text{CoO}$  montrant la famille de plans  $\{200\}$  (en rouge) et son deuxième variant (en vert).

6 pics sont obtenus, avec une périodicité en  $\varphi$  de  $60^\circ$ . Avec des plans  $\text{CoO}(111)$  parallèles au substrat, 3 pics de la famille des plans  $\{200\}$  sont attendus (en rouge sur la figure III.30 (à droite)). L'obtention des 6 pics peut être justifiée par l'existence de deux variants d'orientation, avec une rotation de  $60^\circ$  entre les deux (Figure III.30). Cela montre que le  $\text{CoO}$  apparaît sur la surface circulaire supérieure des NFs avec des plans  $\text{CoO}(111) // \text{Co}(0001)$ .

Nous réalisons ensuite des mesures XRD afin d'identifier les plans  $\text{CoO}$  associés aux cristallites éventuellement présents sur les surfaces latérales des NFs. Suivant Maurer *et al.* [MAURER2009], le  $\text{CoO}$  cristallise suivant des plans  $(110)$  parallèles aux plans  $\text{Co}(1-100)$ . Ces mesures n'ont pas permis d'identifier clairement le  $\text{CoO}$  présent sur les surfaces latérales des NFs. Cela peut être dû au faible volume du  $\text{CoO}$  présent à cet endroit. En effet, hormis les NFs présents en périphérie du substrat et exposant leurs surfaces latérales à l'air, le réseau obtenu est dense, ce qui augmente sa compacité et réduit l'oxydation de leurs surfaces latérales.

Ainsi, il semble que de manière préférentielle, l'oxydation des nanofils s'opère via leur sommet plus que par les faces latérales. Cela confirme une étude précédente réalisée par des techniques de microscopie électronique sur des NBs de  $\text{Co}$  élaborés sensiblement dans les mêmes conditions par F. Dumestre au Laboratoire de Chimie de Coordination dans le groupe de B. Chaudret [DUMESTRE2003].

## III.2. Etudes magnétiques de NFs oxydés

### III.2.a. Mesures des cycles d'hystérésis en fonction du temps d'oxydation

Les mesures magnétiques présentées ci-dessous ont été réalisées durant 4 campagnes de mesures, sur un réseau de NFs de Co/Pt(111) élaboré sur un substrat de  $3.4 \times 3.4 \text{ mm}^2$ . Durant la première campagne, l'échantillon est non oxydé, le résultat des mesures a été présenté dans la partie précédente. Après un stockage en boîte à gants (BAG) pendant 3 mois, la deuxième série de mesures magnétiques révèle la présence de couplage d'échange FM/AFM, signe d'une oxydation partielle des NFs de Co. La troisième série de mesures est réalisée 9 mois après la toute première, l'échantillon étant exposé 4 jours à l'air avant la mesure. La quatrième série de mesures est réalisée après un passage durant 26 jours à l'air.

La figure III.31 présente les cycles brut obtenus à 4 K et 300 K pour un champ magnétique appliqué selon l'axe des NFs, après un refroidissement sous champ (FC) à +50kOe.

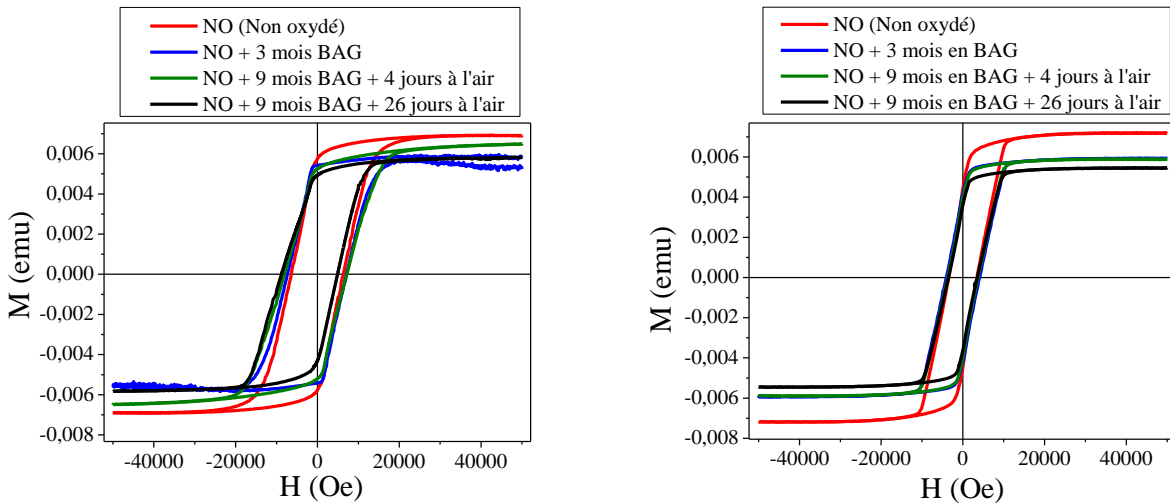


Figure III.31. Cycles d'aimantation bruts obtenus à 4 K (à gauche) et à 300 K (à droite) à différents degrés d'oxydation de l'échantillon.

Comme attendu l'oxydation en CoO se traduit par un effet d'échange entre les cristallites de CoO et le corps non oxydé des NFs. Si on inverse le cycle  $M(H)$  obtenu à 4 K sur l'échantillon non oxydé (NO) et celui après 9 mois en BAG et 26 jours à l'air, on voit bien l'effet du couplage FM/AFM à l'interface entre le Co et son oxyde, qui aboutit à une forte asymétrie du cycle mesuré à basse température (Figure III.32 et III.33 respectivement). Cet effet n'apparaît pas à 300 K, puisque la température de Néel de l'oxyde est inférieure.

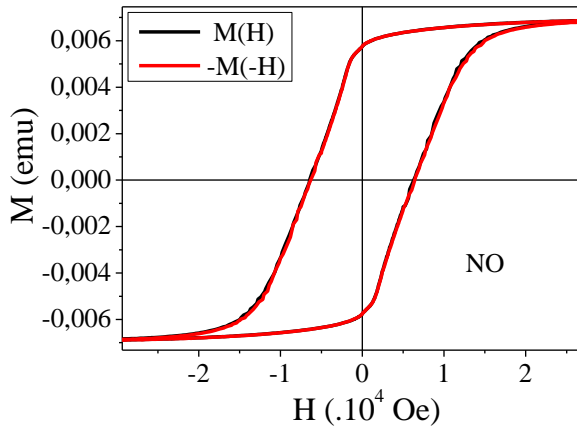


Figure III.32. Cycles  $M(H)$  droit et inversé obtenus sur l'échantillon non oxydé ( $T = 4$  K).

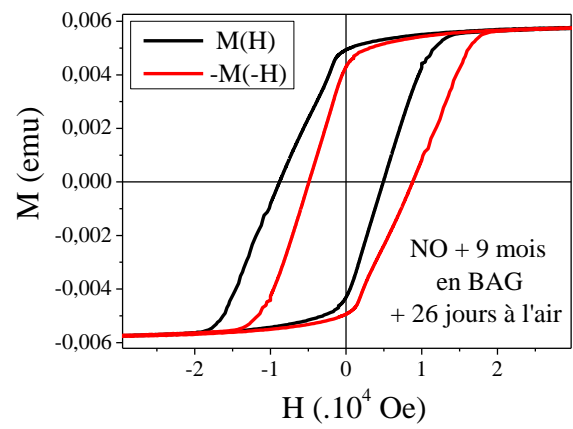


Figure III.33. Cycles  $M(H)$  droit et inversé obtenus sur l'échantillon après 9 mois en BAG et 26 jours à l'air ( $T = 4$  K).

L'aimantation à saturation se réduit avec la durée d'oxydation. Celle-ci chute de manière abrupte dès la première exposition. A 300 K, en augmentant le temps d'oxydation, on remarque une chute de l'aimantation à saturation qui s'explique par une oxydation partielle du cobalt en oxyde de cobalt non ferromagnétique (Figure III.34). Cette tendance est également observée à 4 K, sauf pour le cycle « NO oxydé + 3 mois en BAG » dont la partie saturée de l'aimantation n'est pas plate et qui est clairement irréversible en champ positifs, ce qui nous laisse penser à un artefact de mesure.

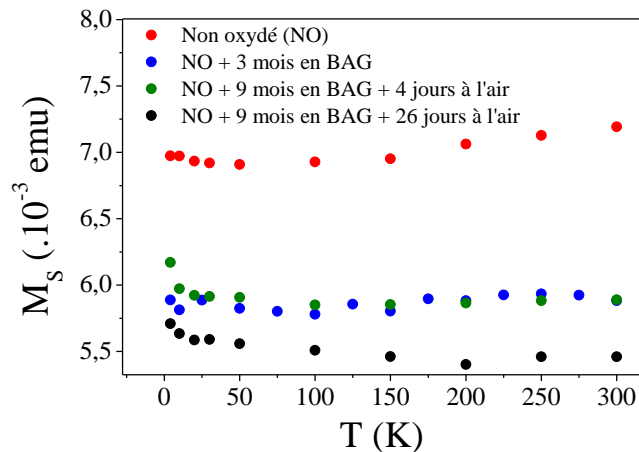


Figure III.34. Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).



A 300 K, l'aimantation à saturation chute de 16 % entre la première série de mesure (non oxydé) et la mesure faite après le stockage de l'échantillon 3 mois en BAG (Figure III.34). Entre cette 2<sup>ème</sup> mesure et celle réalisée après un stockage de 9 mois en BAG et exposition pendant 4 jours à l'air, le  $M_S$  reste quasiment inchangé. Toutefois, après 26 jours à l'air, une chute de 21% de  $M_S$  est mesurée, à comparer avec la valeur de  $M_S$  de la structure non oxydée. *A priori*, cela veut dire que 21 % de la quantité de Co s'est oxydée en CoO. Si on suppose une oxydation homogène sur la totalité de la surface de chaque NF de diamètre 6.25 nm, on déduit une épaisseur d'oxyde de 0.3 nm enrobant chaque NF, soit à peu près une monocouche, ce qui paraît peu probable. On déduit alors que l'oxydation doit être non uniforme en particulier sur les sommets, ce qui paraît plus vraisemblable du fait de la compacité du réseau, comme indiqué par les mesures d'XRD.

### III.2.b. Variation du champ coercitif et du couplage d'échange FM/AFM en fonction du temps d'oxydation

Les figures III.35 et III.36 représentent respectivement les variations du champ coercitif et de la rémanence des NFs de Co en fonction de la température.

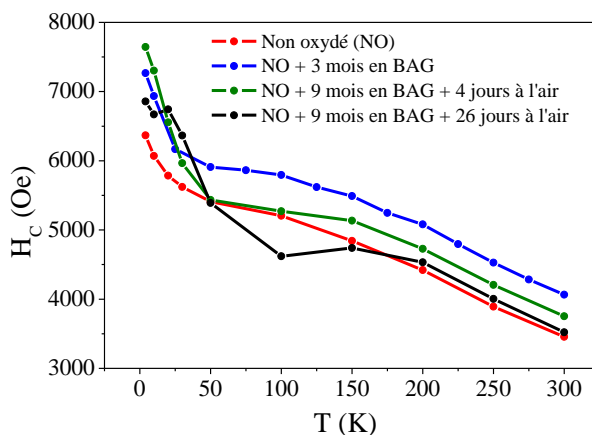


Figure III.35. Variation du champ coercitif en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).

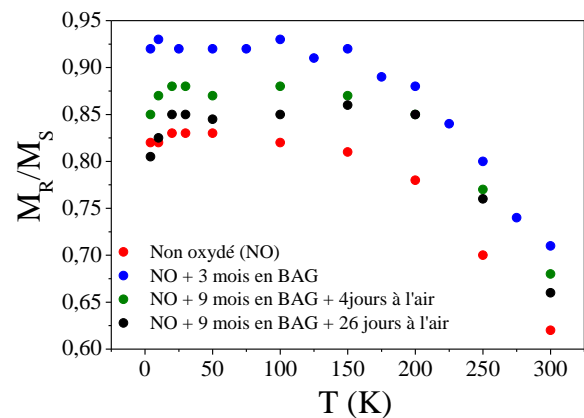


Figure III.36. Variation de la rémanence en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).

Le couplage FM/AFM induit un décalage du cycle d'hystérésis ainsi qu'une augmentation du champ coercitif en dessous de la température de Néel du CoO [IGLESIAS2008] ( $T_N = 291$  K [KITTEL]). Sur la figure III.35 représentant la variation du champ coercitif en fonction de la température pour différents temps d'oxydation, l'oxydation conduit à une augmentation de la

valeur de  $H_C(300K)$ , ce qui n'est pas envisageable dans le cas d'un couplage d'échange Co/CoO étant donné la température de Néel de CoO. Cet effet pourrait donc être dû à une variation de l'alignement de l'échantillon dans la gélule entre les différentes mesures (Figure III.2). Pour s'affranchir de cet effet dans les discussions, on normalise les courbes obtenues suivant la valeur de  $H_C$  ou  $M_R/M_S$  obtenue à 300 K (Figures III.37 et III.38).

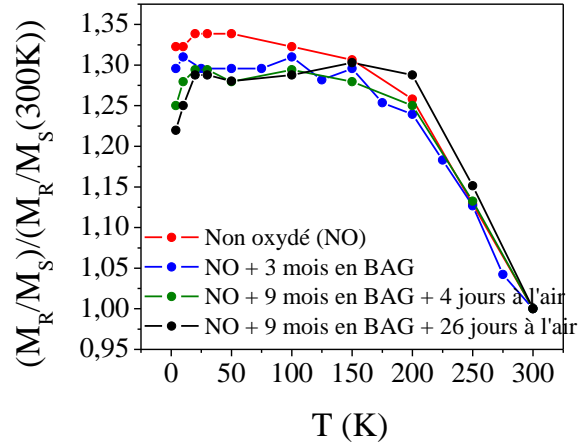
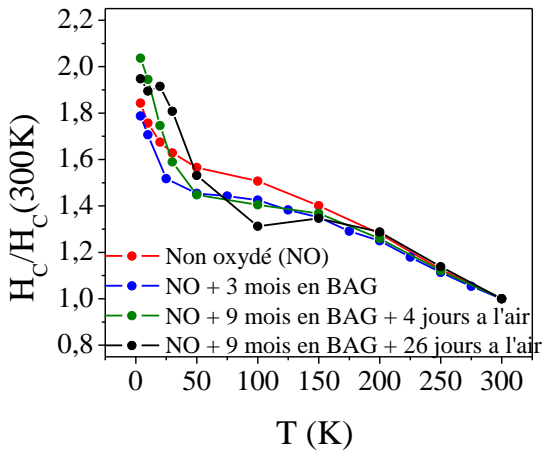


Figure III.37. Variation du champ coercitif normalisé par rapport à sa valeur à 300 K en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).

Figure III.38. Variation de la rémanence normalisée par rapport à sa valeur à 300 K en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).

La valeur de  $M_R/M_S$  représentée est la valeur moyenne de  $M_R/M_S(<0)$  et  $M_R/M_S(>0)$ . Le couplage FM/AFM va décaler le cycle suivant les valeurs négatives de l'axe du champ, augmenter  $M_R/M_S(>0)$  et diminuer  $M_R/M_S(<0)$  en valeur absolue, ce qui rend l'effet de l'oxydation sur les valeurs moyennes de  $M_R/M_S$  à peu près non détectable.

Par contre, l'effet de l'oxydation se manifeste dans l'apparition d'un champ de couplage  $H_{EB}$  (Figure III.39). Après 3 mois de stockage en BAG, on mesure  $H_{EB} = -150$  Oe à 4 K, avec une température d'apparition du couplage  $T_{EB} = 10$  K. La valeur du champ d'échange augmente à -460 Oe après un stockage de 9 mois en BAG et exposition 4 jour à l'air avec  $T_{EB}$  de 20 K, puis atteint -1940 Oe après un contact à l'air de 26 jours avec  $T_{EB} = 30$  K.

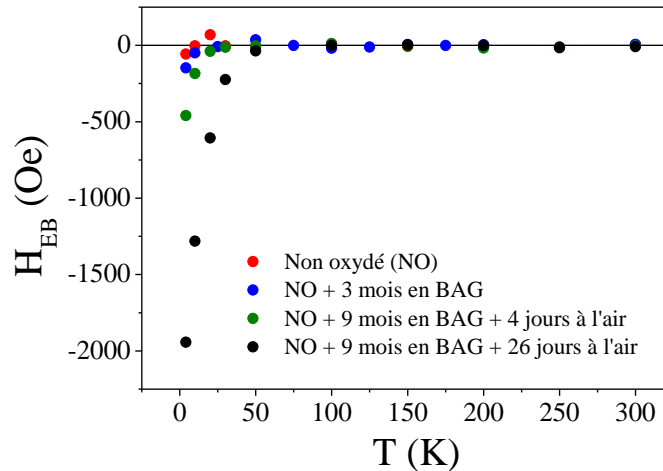


Figure III.39. Variation du champ de couplage en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111).

L'ordre de grandeur du champ d'échange obtenu est proche de celui obtenu par Maurer *et al.* [MAURER2009] qui mesurent un champ d'échange de l'ordre de 1000 Oe à 5 K sur des NFs oxydés de Co monocristallins (hcp avec l'axe c parallèle à l'axe des NFs). Des champs d'échange de cet ordre de grandeur (autour de 500 Oe à 10 K) ont été mesurés sur des NFs de Co polycristallins électrodéposés et oxydés [DELATORREMEDINA2009].

L'ordre AFM de l'oxyde de Co diminue quand la température augmente, jusqu'à sa disparition au-dessus de la température de Néel de l'oxyde de Co ( $T_N = 291$  K) [KITTEL]. Dans les nanostructures, de manière générale, le couplage d'échange se manifeste à une température  $T_{EB}$  inférieure à la température de Néel de l'antiferromagnétique [IGLESIAS2008], dite température de blocage. Cela est attribué aux propriétés structurales de l'oxyde de Co constitué d'une assemblée de cristallites, qui de part leur taille nanométrique présentent un comportement superparamagnétique (pour  $T_{EB} < T < T_N$ ), chacune d'elles restant AFM [IGLESIAS2008, MAURER2009, PENG2000]. Ainsi le couplage d'échange se manifeste à basse température en dessous de la température de stabilité des cristallites AFM.

La superposition des variations de  $H_C(T)$  et de la température d'apparition du champ d'échange  $T_{EB}$  pour différents états d'oxydation de l'échantillon, montre que l'augmentation du champ coercitif à basse température précède à chaque fois  $T_{EB}$  (Figure III.40). En effet, pour de tels systèmes expérimentaux, la valeur mesurée du champ coercitif est en général supérieure à celle mesurée après un ZFC, pour  $T < T_N$  [IGLESIAS2008].

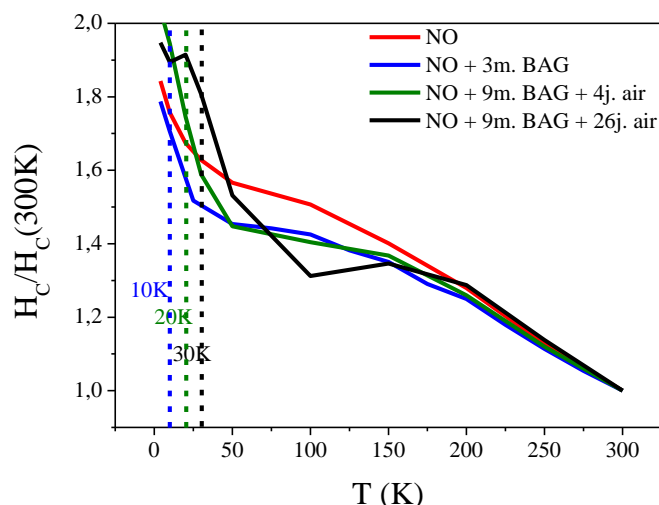


Figure III.40. Variation du champ coercitif normalisé par rapport à sa valeur à 300 K en fonction de la température pour différents temps d'oxydation d'un réseau de NFs de Co/Pt(111). Est également indiqué pour chaque stade d'oxydation la température de blocage  $T_{EB}$ .

### III.2.c. Porosité et distribution de champ de retournement en fonction du temps d'oxydation

Quelle que soit la durée d'oxydation, les cycles sont cisailés à l'image du cycle mesuré à basse température (Figure III.31). Nous reprenons la même démarche que précédemment afin d'étudier l'influence de l'oxydation sur l'effet de cisaillement. Les figures III.41 et III.42 présentent l'influence de l'oxydation sur la pente des cycles d'aimantation obtenus, plus précisément les courbes lissées des dérivés  $dM/dH$  des cycles à différents stades d'oxydation à 4 et 300 K respectivement.

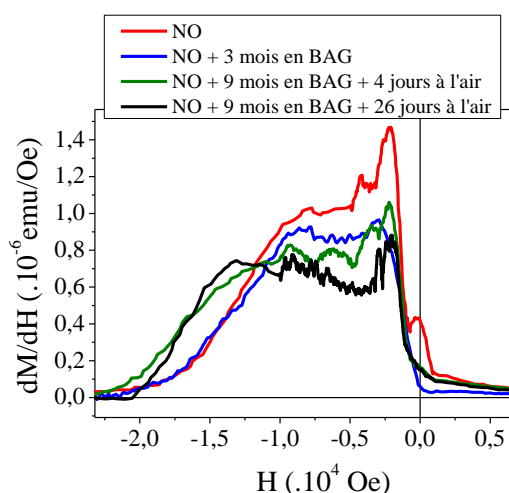


Figure III.41. Dérivées  $dM/dH$  des cycles  $M(H)$  obtenus à 4 K pour différents stades d'oxydation.

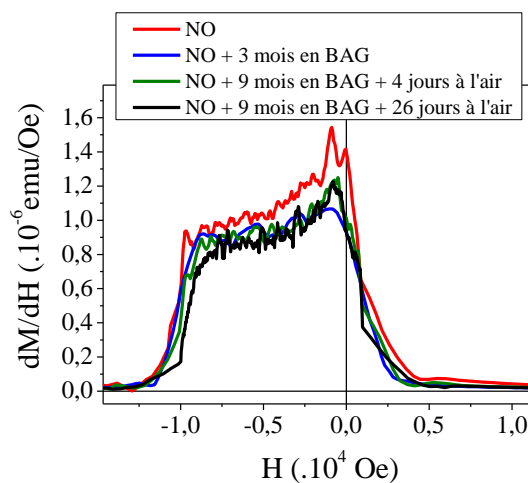


Figure III.42. Dérivées  $dM/dH$  des cycles  $M(H)$  obtenus à 300 K pour différents stades d'oxydation.

Le champ sur lequel est centrée la gaussienne observée à bas champ reste quasiment inchangée pour les différents stades d'oxydation (autour de -2050 Oe à 4 K et -700 Oe à 300 K), son amplitude tendant à se réduire. Si l'allure de créneau au sein des courbes  $dM/dH$  demeure très nette pour les mesures à 300 K, celles-ci sont moins nettes à basse température à mesure que l'oxydation progresse et avec elle les effets d'échange. En effet le créneau a tendance à s'élargir à 4 K en augmentant le temps d'oxydation (de 11600 Oe à 15500 Oe entre l'état NO et NO + 3 mois en BAG + 26 jours à l'air), bien qu'à 300 K, il a tendance à conserver la même largeur. Cela nous permet de déduire que la présence de l'anisotropie d'échange FM/AF dans la structure oxydée a tendance à élargir la distribution du champ de retournement. Dans le même temps, on remarque une réduction de l'amplitude du créneau à mesure que l'oxydation progresse (Figure III.41). A 300K, la valeur moyenne de  $dM/dH$  reste quasiment constante. On remarque une chute entre les valeurs moyennes de la mesure faite sur l'échantillon non oxydé et les 3 autres mesures (de  $1.01 \times 10^{-6}$  emu/Oe jusqu'à  $9.09 \times 10^{-7}$  emu/Oe).

Les figures III.43 et III.44 présentent la variation de l'amplitude moyenne des « créneaux » de  $dM/dH$  à 4 et 300 K.

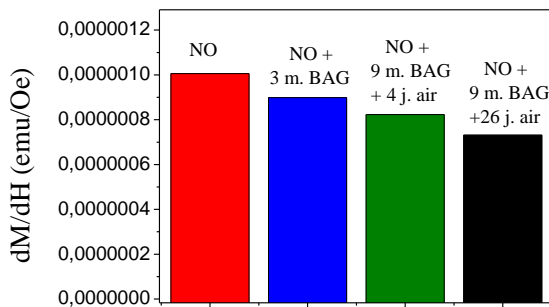


Figure III.43. Variation de la valeur moyenne de l'amplitude du 'créneau' de  $dM/dH$  à 4 K, en fonction du temps d'oxydation de l'échantillon.

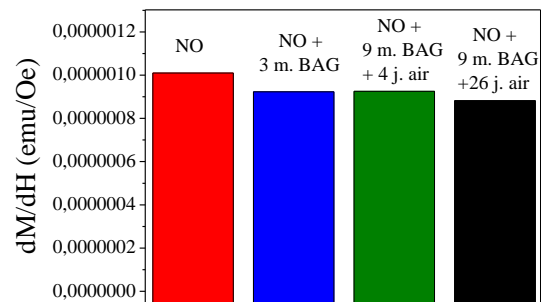


Figure III.44. Variation de la valeur moyenne de l'amplitude du 'créneau' de  $dM/dH$  à 300 K, en fonction du temps d'oxydation de l'échantillon.

Etant donné que la porosité est proportionnelle à l'inverse de la valeur de  $(dM/dH)$  (chapitre 1, partie II.1.f), nous déterminons cette porosité à partir des tracés  $dM/dH(H)$ . Pour cela, nous faisons l'hypothèse que la fraction oxydée ne contribue plus à l'aimantation à saturation et déduisons la valeur du volume de la matière magnétique de l'échantillon, propre à chaque état d'oxydation. Les courbes  $dM/dH$  normalisées et lissées à 4 K et 300 K sont représentées sur les figures III.45 et III.46 respectivement.

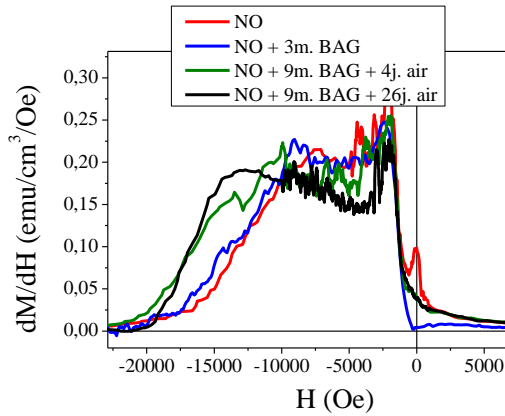


Figure III.45. Dérivées des cycles  $M(H)$  normalisées obtenues à 4 K pour différents stades d'oxydation.

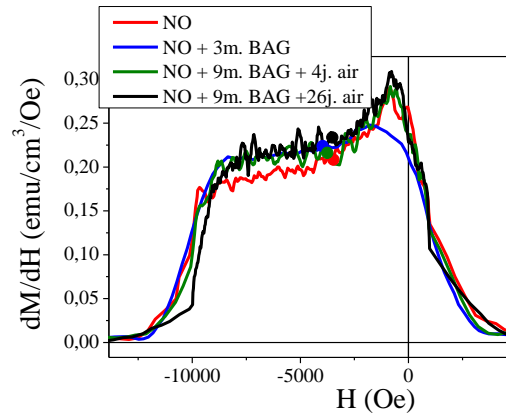


Figure III.46. Dérivées des cycles  $M(H)$  normalisées obtenues à 300 K pour différents stades d'oxydation.

Sur les courbes  $dM/dH$  obtenus à 300 K, le champ coercitif pour chaque mesure  $M(H)$  correspondante est reporté. Nous déduisons ensuite la porosité du système à partir de cette valeur  $dM/dH$  à  $H_C$ , qui n'est rien d'autre que la pente du cycle  $M(H)$ . Avec les unités choisies de  $dM/dH$  ( $\text{emu}/\text{cm}^3/\text{Oe}$ ), il suffit d'inverser la valeur ( $dM/dH$ ) et de diviser par  $4\pi$  (Chapitre 1 : partie II.1.f). L'historgramme représentant la variation de  $dM/dH$  à  $H_C$  et la porosité en fonction du temps d'oxydation de l'échantillon est représenté sur la figure III.47. La barre d'erreur ajoutée à l'historgramme provient du bruit de  $dM/dH$  malgré les lissages.

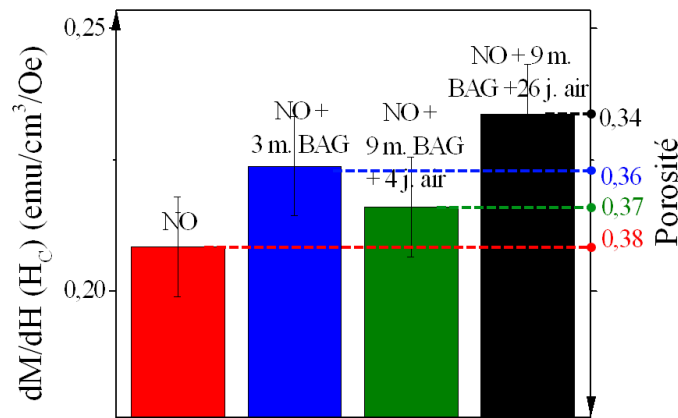


Figure III.47. Variation de  $dM/dH$  à 300 K repérée à la valeur du champ coercitif et de la porosité déduite en fonction du temps d'oxydation de l'échantillon.

On remarque la tendance générale d'une baisse de la porosité de l'échantillon en fonction du temps d'oxydation. La baisse de la porosité en fonction du temps d'oxydation est attendue, vu qu'une partie de la matière magnétique se transforme en oxyde, et par suite le rapport du volume magnétique sur le volume total diminuera. Finalement l'oxydation de la structure ne semble pas modifier de manière drastique le mécanisme de retournement, en particulier à 300K, où le cycle garde globalement les mêmes caractéristiques à l'effet de porosité près. A basse température, un effet additionnel de champ d'échange vient contribuer comme une source d'anisotropie supplémentaire.

### III.2.d. Retournement de l'aimantation

Le faible rayon des NFs ( $\approx 3.12$  nm) élimine *a priori* la possibilité d'apparition de domaines magnétiques au sein d'un NF. Pour un NF de Co de structure hcp, et de rapport d'aspect de 10, on calcule un rayon critique en dessous duquel la configuration magnétique est monodomaine de  $R_{SD} = 70$  nm [SUN2005]. Au regard de l'anisotropie magnétocristalline du Co, le rayon critique est estimée à  $R_C = 7.5$  nm au-dessous duquel le retournement de l'aimantation sera cohérent (Chapitre 1 : partie II.3).

Toutefois, cette configuration ne signifie pas forcément un retournement cohérent de l'aimantation ; des modes de retournement non uniforme et autres effets de localisation du retournement peuvent apparaître, en particulier de type curling ou encore buckling. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (partie II.3), les différents modes de retournement se différencient notamment au travers des comportements différents dans la variation de  $H_C$  en fonction de l'angle  $\alpha$  entre la direction du champ magnétique appliqué et l'axe du fil.

Afin d'identifier le mode de retournement de l'aimantation dans les réseaux de NFs de Co, nous avons réalisé des mesures de magnétométrie VSM en faisant varier l'angle  $\alpha$  entre les nanofils et le champ magnétique appliqué. En collaboration avec C. Bran et M. Vazquez, ces mesures ont été réalisées au sein de l'Institut des Sciences des Matériaux de Madrid « Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) » dans le « Group of nanomagnetism and magnetization process ». Toutes les mesures présentées ont été réalisées à température ambiante.

Plusieurs échantillons de  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>, préalablement observés en MEB (Figure III.48), ont été mesurés à température ambiante. Pour ces mesures, aucune couche de protection contre l'oxydation n'a été déposée.



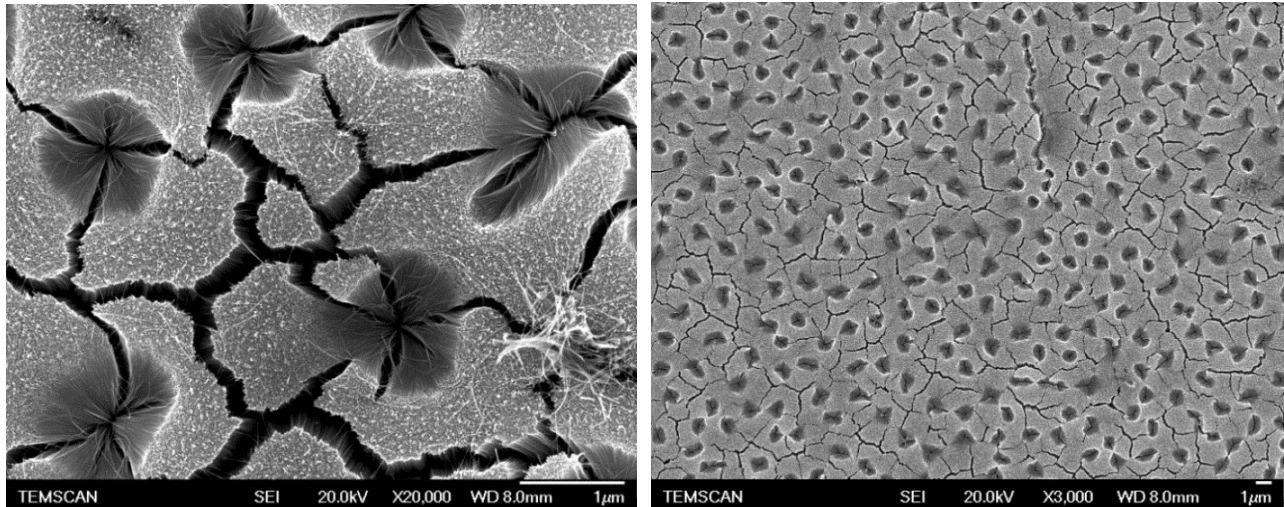


Figure III.48. Images MEB d'un réseau de NFs de Co/Pt(111), substrat mesuré au VSM en faisant varier l'angle  $\alpha$  entre les NFs et le champ magnétique appliqué.

Les cycles  $M(H)$  obtenus pour différents angles  $\alpha$  sont représentés sur la figure III.49.  $\alpha = 0^\circ$  correspond à un champ magnétique appliqué parallèlement aux NFs et  $90^\circ$  un champ magnétique appliqué perpendiculaire aux NFs. On mesure les cycles  $M(H)$ . Deux mesures supplémentaires à  $\alpha = 95^\circ$  et  $100^\circ$  ont été réalisées afin de s'assurer du minimum de coercivité qui doit se trouver à  $\alpha = 90^\circ$ .

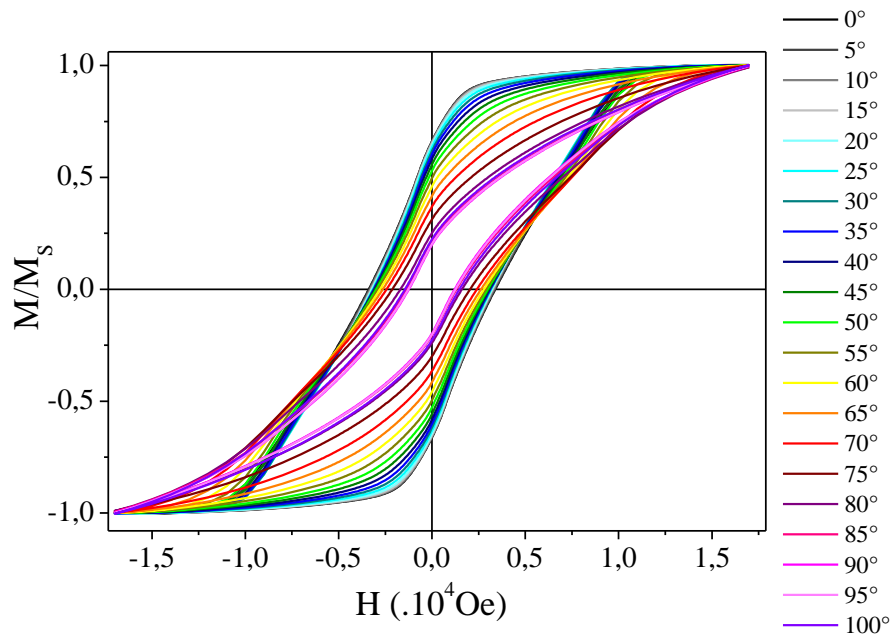


Figure III.49. Cycles  $M(H)$  à température ambiante pour différents angles  $\alpha$  entre les NFs et le champ magnétique appliqué, entre  $\alpha = 0^\circ$  (champ parallèle aux NFs) à  $90^\circ$  (champ perpendiculaire aux NFs).



Les valeurs obtenues du champ coercitif et de la rémanence pour les deux directions, parallèle et perpendiculaire aux NFs,  $\alpha = 0^\circ$  et  $90^\circ$  respectivement, sont regroupés dans le tableau III.2, et la variation du champ coercitif en fonction de l'angle d'application du champ magnétique est présentée dans la figure III.50. Nous rappelons à titre indicatif les champs coercitifs et les aimantations à la rémanence obtenus sur un réseau de NFs non oxydés et ce pour les deux configurations  $\alpha = 0^\circ$  et  $90^\circ$  (mesure VSM du LPCNO).

	Réseau NFs oxydés Mesures ICMM Madrid		Réseau NFs non oxydés Mesures LPCNO Toulouse	
	H parallèle aux NFs	H perpendiculaire aux NFs	H parallèle aux NFs	H perpendiculaire aux NFs
$H_C$ (Oe)	3390	1230	3450	1090
$M_R/M_S$	0.66	0.21	0.62	0.21

Tableau III.2. Champs coercitifs et rémanence obtenus durant les deux configurations :  $H$  parallèle et perpendiculaire aux NFs à 300 K.

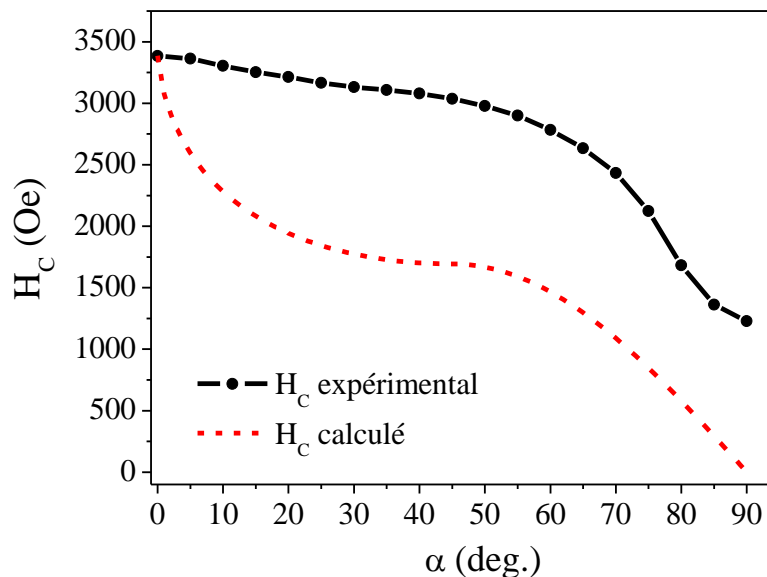


Figure III.50. Variation du champ coercitif en fonction de l'angle d'application du champ magnétique, et variation du champ coercitif dans le modèle de SW, i.e. en considérant un retournement cohérent de l'aimantation.

Au final, le champ coercitif décroît de manière monotone, de la direction colinéaire à l'axe du fil à la direction orthogonale au fil, avec une chute de 2160 Oe. Ce comportement est clairement opposé au comportement attendu dans le mode de retournement non uniforme curling puisque dans celui-ci le champ coercitif augmente en fonction de  $\alpha$ , entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  (chapitre 1 : partie

II.3.b). Ce mode de retournement de l'aimantation (curling) a été observé dans des réseaux de NFs de Ni polycristallins obtenus par électrodéposition [LEDERMAN1995, OBARR1997]. Les auteurs observent une augmentation du champ de retournement en augmentant l'angle entre l'axe des NFs et la direction du champ, et obtiennent un accord acceptable entre les valeurs expérimentales et théoriques des champs de retournement attendus pour un retournement curling.

La diminution observée du champ coercitif en fonction de  $\alpha$  s'oppose également au mode de retournement non uniforme de type buckling (chapitre 1 : partie II.3.c). En effet, tout comme le mode curling, le mode buckling s'accompagne d'une augmentation du champ coercitif entre  $\alpha$  de 0 à 90° tel que cela a été observé sur des réseaux de NFs de NiFe [OLIVEIRA2008, OLIVEIRA2010].

La variation  $H_C(\alpha)$  attendue dans le cas d'un retournement cohérent de l'aimantation est représentée en rouge sur la figure III.50 (Equations 3 et 4) (chapitre 1 : partie II.3.a) dans le modèle de SW (à 0 K) :

$$H_C = \left(\frac{2K}{M_S}\right) (\cos^{2/3}\alpha + \sin^{2/3}\alpha)^{-3/2} \quad \text{si } 0 \leq \alpha \leq 45^\circ \quad (\text{Equation 3})$$

$$H_C = \left(\frac{2K}{M_S}\right) \sin\alpha\cos\alpha \quad \text{si } 45^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ \quad (\text{Equation 4})$$

La valeur de l'anisotropie effective introduite dans les deux équations 3 et 4 est déduite de la valeur du champ coercitif expérimental obtenu avec  $\alpha = 0^\circ$ . Les deux courbes, expérimentales et SW, ont des allures assez similaires qualitativement mais ne montrent pas un accord quantitatif. La principale raison est un champ coercitif non nul pour la direction difficile contrairement au comportement attendu dans le cas d'un NF à anisotropie uniaxiale.

Nous avons reporté dans le chapitre 1 (partie II.3.c) des études mentionnant un mode de retournement dit transverse dans des réseaux de Co poly-cristallins [LAVIN2009, VIVAS2012APL, VIVAS2012PRB, VAZQUEZ2011]. Il est intéressant de confronter ce mode de retournement au comportement mesuré ici. Dans ces études, l'anisotropie magnétocristalline du système considéré est négligeable devant l'anisotropie de forme des NFs (de  $5.9 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> pour un rapport d'aspect supérieur à 10 (chapitre 1 : partie II.1.b)). Le mode de retournement transverse considère que ce retournement localisé de l'aimantation s'opère dans des tronçons de faibles longueurs du fil, si bien que l'anisotropie de forme considérée est alors plus faible qu'un fil infini (chapitre 1 : partie II.3.c) et permet ainsi de calculer des champs coercitifs théoriques d'après le modèle SW du même ordre de grandeur que les champs coercitifs mesurés. Dans notre cas, le retournement de l'aimantation suivant le modèle transverse présenté dans la partie II.3.c du chapitre 1 est incompatible avec la présence de l'anisotropie magnétocristalline ( $4.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> à 300 K [ONO1989]). En effet, même en diminuant l'anisotropie de forme et en considérant une localisation du retournement, les valeurs du champ coercitif calculées restent

supérieures aux valeurs expérimentales, du fait de la présence de la forte anisotropie magnétocristalline.

En conclusion, il apparaît que le comportement de  $H_C(\alpha)$  mesuré ici s'apparente plutôt à un mode de retournement de l'aimantation de type cohérent tel que décrit par le modèle de SW. L'accord qualitatif n'est pas parfait et quantitativement les différences sont notables, mais c'est le mode qui rend le mieux compte des observations parmi les modes connus à ce jour, à savoir cohérent, curling, buckling et transverse.

### III.2.e. Viscosité Magnétique

Une technique expérimentale connue pour investiguer l'origine des mécanismes de retournement de l'aimantation est la mesure de viscosité magnétique. La méthode consiste à mesurer la dynamique de relaxation de l'aimantation en fonction du temps. L'analyse de ces mesures permet de tirer des informations sur les mécanismes de retournement, la distribution des barrières d'énergie, et par conséquent l'anisotropie et les volumes d'activation [SCHIO2013] (cf. Chapitre 1.II.4). Dans cet objectif, nous avons réalisé des mesures de viscosité magnétique sur un réseau de NFs dans l'état NO + 3 mois en BAG (série bleu dans l'étude des propriétés magnétiques en fonction du temps d'oxydation). Cet échantillon présente un champ coercitif de 7265 Oe à 4 K et 4065 Oe à 300 K. L'effet de l'oxyde apparaît sous la température  $T_{EB} = 10$  K, avec un champ d'échange  $H_{EB} = -147$  Oe à 4 K après refroidissement sous champ (+50kOe). Les mesures de viscosité ont été réalisées en champ parallèle à l'axe des NFs entre 4 K et 300 K. Après un refroidissement sous champ (+50kOe) jusqu'à 4 K, les mêmes mesures sont réalisées pour différentes températures entre 4 et 300 K. Après stabilisation à la température désirée, on sature l'échantillon suivant un champ positif (+50kOe), et on applique ensuite un champ négatif  $H_1$ . Après la mesure de la relaxation de l'aimantation  $M(t)$ , on sature à +50kOe de nouveau, puis on applique un champ négatif  $H_2$  et ainsi de suite. Ainsi, pour une température donnée, on balaye une plage de champs appliqués allant de 0 à -15kOe et on détermine ainsi la viscosité  $S$  pour chaque valeur de champ appliqué, ce qui permet de tracer  $S(H_i)$ .

La figure III.51 représente une courbe expérimentale typique de relaxation, i.e. la variation de l'aimantation en fonction du temps, à 4 K, sous un champ magnétique de -7kOe, suivant une échelle de temps logarithmique. On constate une décroissance de l'aimantation en fonction du temps qui suit une loi logarithmique. Comme décrit au chapitre 1, cette décroissance de la forme  $\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}(t_0) - \mathbf{S}(\mathbf{H}, \mathbf{T}) \ln(t/t_0)$ , avec  $S$  la viscosité. Cette dynamique de relaxation est couramment observée dans les assemblées de NFs [VIDAL2012, ULBRICH2010, SERLETIS2012]. Elle est typique d'un système présentant une large distribution de barrières d'énergie, distribution qui apparaît dans les structures réelles du fait de fluctuations d'anisotropie et de volume d'activation.

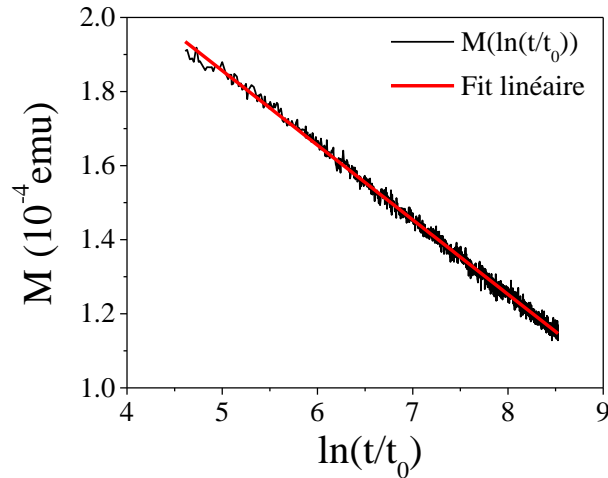


Figure III.51. Variation de l'aimantation en fonction du temps à 4K, sous un champ de -7kOe avec une échelle de temps logarithmique ( $t$  en s et  $t_0 = 1$  s).

### Dépendance en champ magnétique appliqué de la viscosité magnétique

Ces mesures ont été faites pour des valeurs de champ allant de 0 à -15kOe, après deux modes de refroidissement jusqu'à 4K, en FC ( $H = +50$ kOe), ou en ZFC (après désaimantation du substrat). Les courbes sont représentées sur la figure III.52 et montrent clairement un comportement identique ce qui suggère que le couplage d'échange Co/CoO n'affecte pas de manière drastique la dynamique de relaxation et la viscosité. Le seul petit écart, mais difficilement quantifiable ici, serait sur la valeur du champ pour laquelle la viscosité serait maximale.

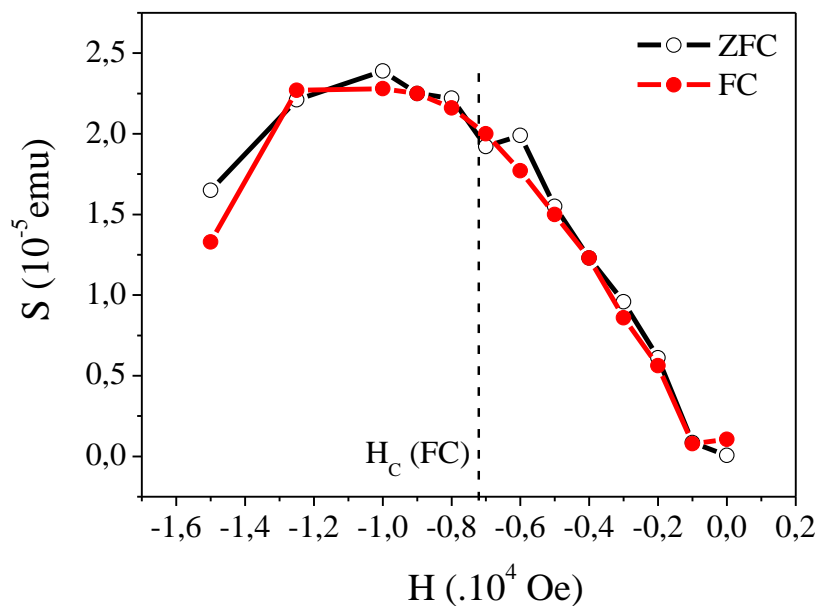


Figure III.52. Variation de la viscosité magnétique à 4 K en fonction du champ appliqué après un refroidissement en régime FC (+50kOe) et ZFC.

Le même protocole a été mis en œuvre pour différentes températures. Les courbes  $S(H_i)$  pour différentes températures (mesurés après FC) sont représentées dans la figure III.53. L'évolution de la viscosité en fonction de la température et du champ magnétique amène plusieurs questions. En général, la viscosité en fonction du champ doit suivre un comportement assez proche des courbes  $dM(H)/dH$ . Si cela est vérifié pour les mesures à 300K, il n'en est pas de même pour les températures plus basses. Une forte viscosité persiste y compris pour des champs importants, alors que l'aimantation est déjà quasiment saturée.

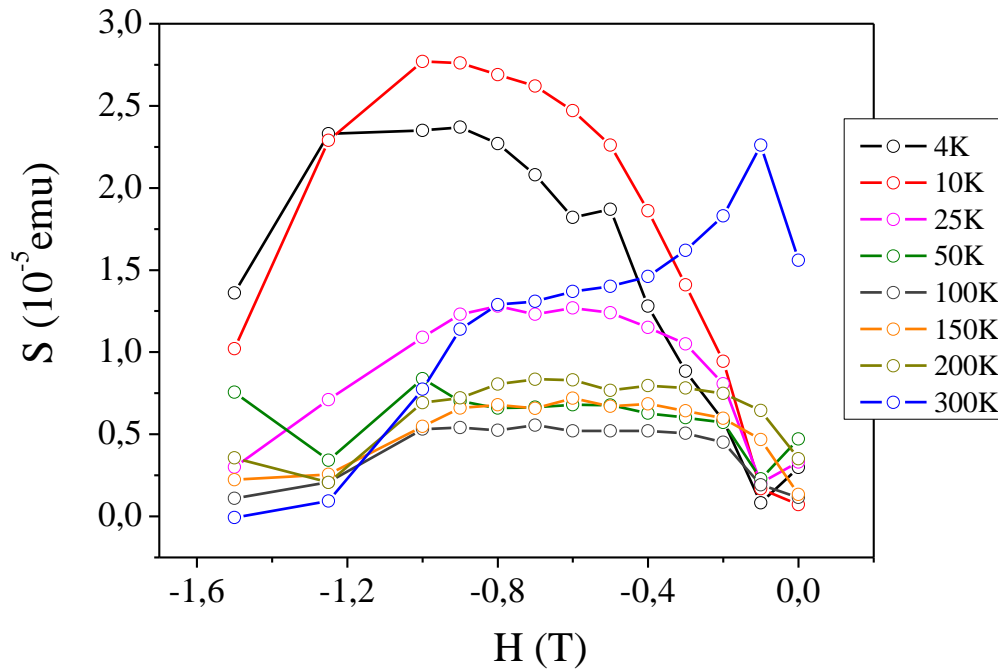


Figure III.53. Variation de la viscosité magnétique en fonction du champ appliqué pour différentes températures, en remontant de 4 à 300K, après un refroidissement FC (+50kOe).

Ce décalage de la courbe de viscosité vers les champs forts est nettement visible sur la figure III.54, qui présente la variation en fonction de la température du champ coercitif et du maximum de viscosité. Ce dernier est estimé après un ajustement avec un polynôme de degrés 2 ( $y = A+Bx+Cx^2$ ) de chacune des courbes  $S(H_i)$  à différentes températures (Figure III.53).

Si l'allure générale des courbes est identique, le champ pour lequel la viscosité est maximale est généralement plus élevé, hormis à 300K du fait de la forte relaxation à bas champ. En considérant une assemblée de NFs possédant une distribution de barrières d'énergie du fait d'inhomogénéités, le champ coercitif est alors le champ pour lequel la moitié du volume magnétique s'est renversée. Le plus souvent, cela se confond avec le champ pour lequel la plus grande proportion de barrière

est franchie. Il est attendu que la viscosité soit maximale à ce dernier champ, ce qui le plus souvent correspond donc au champ coercitif, ce qui n'est pas le cas dans le cas présent.

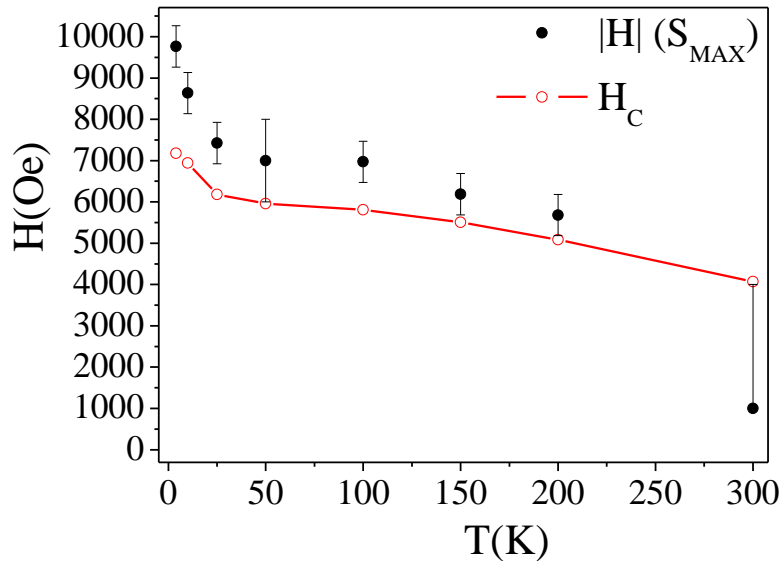


Figure III.54. Variation en fonction de la température du champ coercitif et du champ pour lequel un maximum de viscosité est déterminé.

Enfin, l'amplitude de la viscosité maximale varie de manière non monotone avec la température. En augmentant la température, elle chute rapidement avant de croître à nouveau à partir de 100K. Un comportement croissant et linéaire avec la température est normalement attendu [SCHIO2013].

Des mesures et analyses plus poussées en vue de déterminer plus précisément les susceptibilités irréversibles, les volumes d'activation et l'anisotropie ont été réalisées, mais n'ont pas permis de résoudre les questions posées. Malheureusement l'ensemble de ces mesures ne nous ont pas permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de relaxation et de retournement de l'aimantation.

En conclusion, après avoir montré un retournement cohérent de l'aimantation au sein du système, les mesures de viscosité ont été réalisées dans la perspective de déterminer le mécanisme de relaxation de l'aimantation au sein des NFs. Un retournement cohérent de l'aimantation tout le long des fils magnétiques formant des assemblées assez dense est difficilement obtenu, notamment suite aux fortes interactions dipolaires imposant des champs d'échanges entre NFs non négligeables.

Les mesures de viscosité semblent montrer une distribution complexe de la distribution des barrières d'énergies, celle-ci variant fortement avec la température. Une des causes les plus probables est la présence éventuelle d'objets parasites sur la surface du réseau. La quantité de ces nanostructures et leurs volumes restent inconnus. Au cours des mesures de viscosité, ces objets sont sondés, et leurs effets ne peuvent pas être négligés. De plus, l'échantillon sondé est partiellement oxydé vraisemblablement aux sommets ; cela va également avoir une influence sur les volumes d'activation de l'aimantation, et complexifier la variation de la viscosité en fonction de la température.

#### **IV. Propriétés magnétiques de réseaux de nanofils, effets de longueur et de couche d'interface**

Une des questions posées concerne le rôle de l'interface avec le substrat, et en particulier la présence d'une couche mince magnétique sous le réseau de nanofils, que les images HRTEM semblent indiquer, et son influence sur les mécanismes de retournement. Il est *a priori* difficile de répondre sur le rôle d'une couche continue magnétique sous le réseau de nanofils.

Une manière d'aborder la question est d'étudier les systèmes de NFs ou NBs de Co déposés sur une couche continue de Co et de mettre en parallèle les résultats obtenus en fonction de la longueur des fils. Dans le chapitre précédent, nous avons montré la croissance de NBs de Co/Co(0001)(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (chapitre 2 : partie II.3.a). Afin d'identifier le rôle propre des NBs de Co, nous présentons les mesures magnétiques SQUID sur une couche mince de Co de 20 nm préparées dans les mêmes conditions et protégée par une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faisant 100 nm d'épaisseur.

Les mesures SQUID ont été réalisées à 2 K et 300 K, avec le champ perpendiculaire et parallèle au substrat. Les cycles obtenus sur la couche mince de Co sont représentés sur la figure III.55 et ceux obtenus sur le réseau de NBs de Co (longueur ~50 nm) sur la figure III.56. Le tableau III.3 résume les valeurs des champs coercitifs, des champs d'échange et les valeurs de la rémanence pour les deux cas.

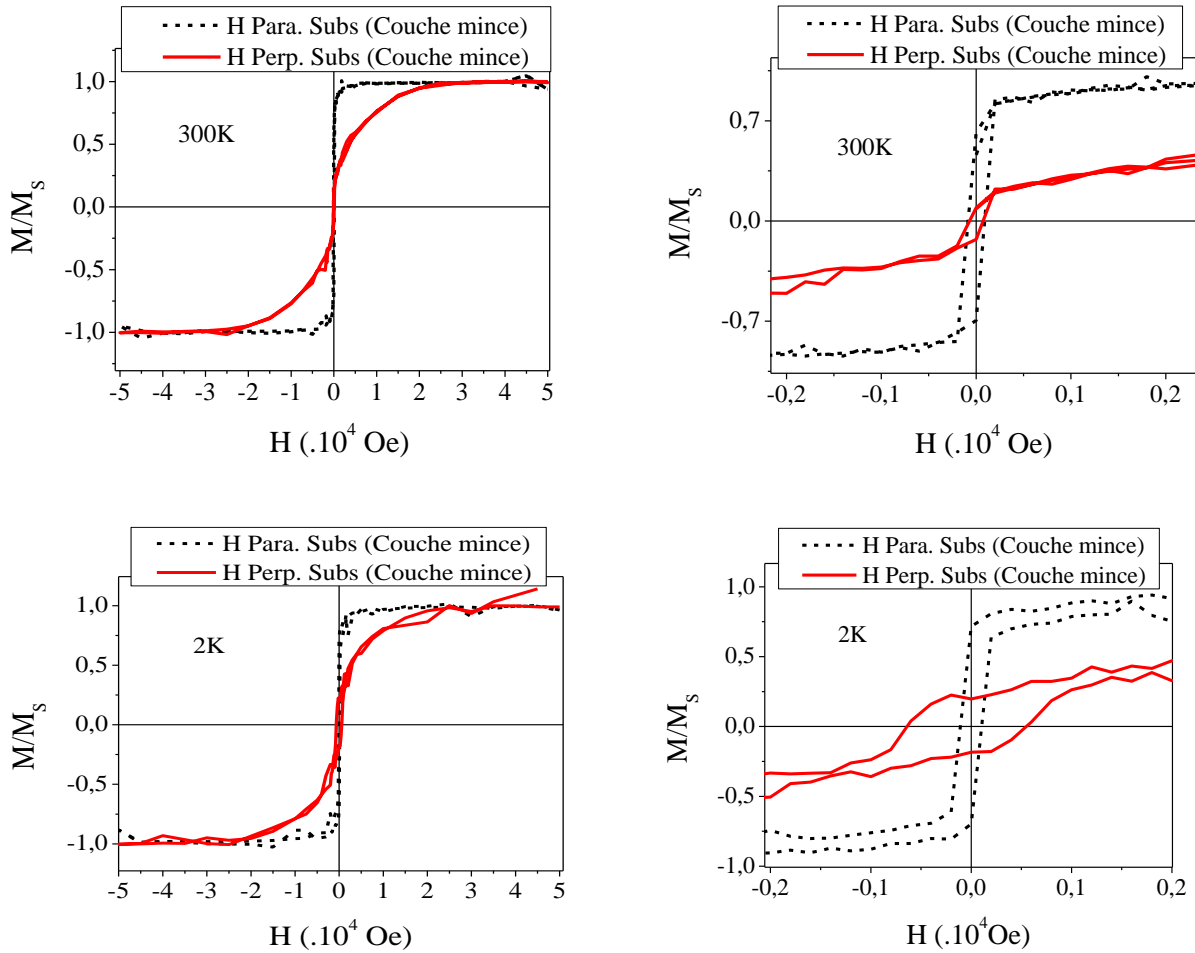


Figure III.55. Cycles  $M/M_S(H)$  à deux échelles différentes obtenus pour une couche mince de Co (20nm) à 300 K (en dessus) et 2 K (en dessous), le champ magnétique étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement au substrat.

D'après la figure III.55, l'axe facile de la couche mince est planaire, comme attendu. En effet, la structure du Co obtenue est hcp avec l'axe c perpendiculaire au substrat (Annexe : partie II). L'anisotropie magnétocristalline du Co est alors perpendiculaire au substrat et d'une valeur de  $7.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  à 2 K [ONO1989]. L'anisotropie de forme de la couche, de  $2\pi M_S^2 = 13 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  est planaire. Ainsi l'anisotropie de forme va dominer le comportement magnétique et conduire à une aimantation rémanente planaire. Une faible coercivité est observée. Dans le cas présent, les mécanismes de retournement impliquent des effets de nucléation et de propagation de domaines.



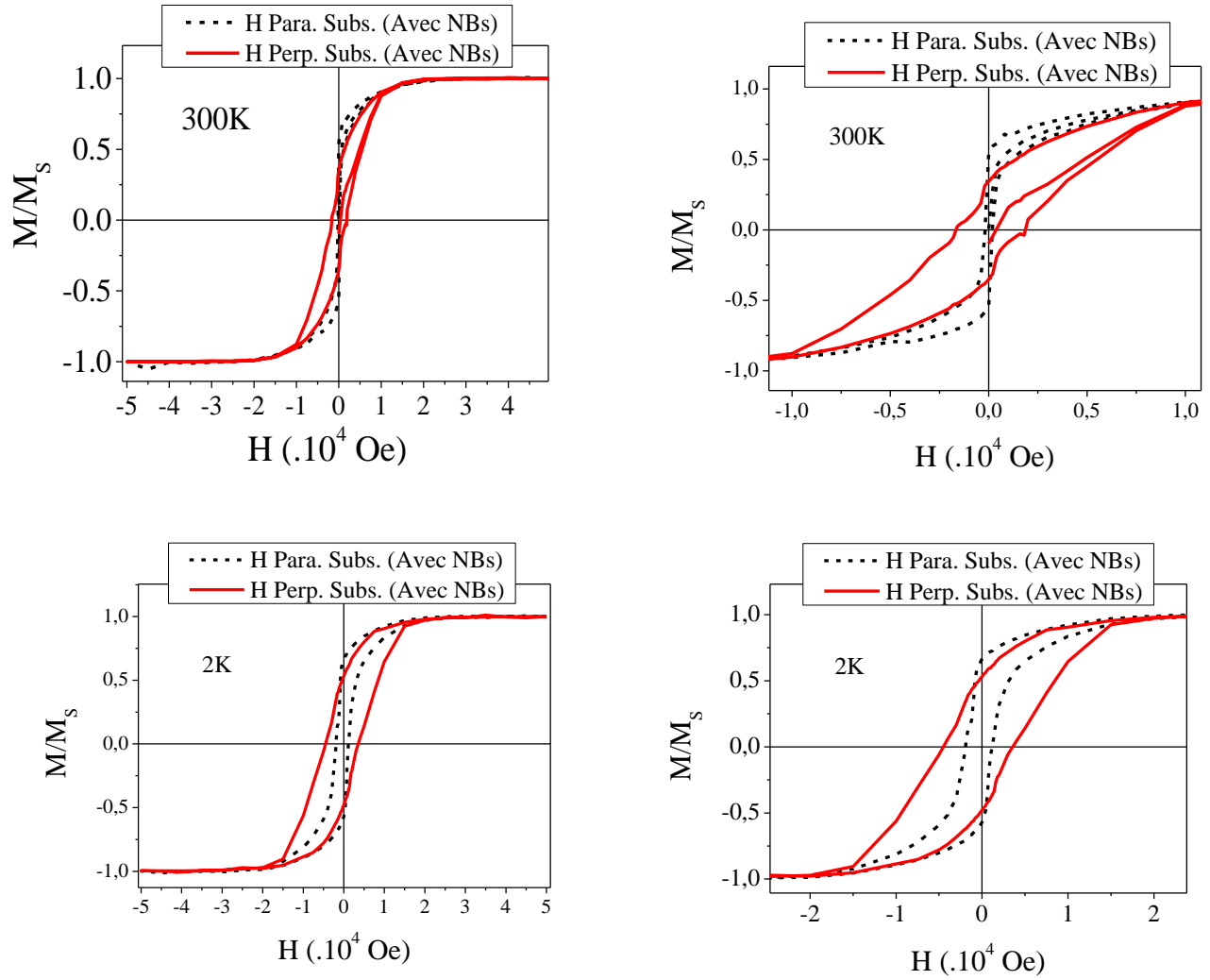


Figure III.56. Cycles  $M/M_S(H)$  à deux échelles différentes d'un réseau de NBs de Co sur une couche mince de Co (20nm) à 300 K (en dessus) et 2 K (en dessous), le champ magnétique étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement au substrat.

	2 K		300 K	
	H parallèle au substrat	H perpendiculaire au substrat	H parallèle au substrat	H perpendiculaire au substrat
$H_C$ (Oe) (couche mince)	110	600	100	80
$H_C$ (Oe) (avec NBs)	1540	4030	140	1760
$M_R/M_S$ (couche mince)	0.71	0.19	0.66	0.11
$M_R/M_S$ (avec NBs)	0.62	0.50	0.54	0.35
$H_{EB}$ (Oe) (couche mince)	-2	-40		
$H_{EB}$ (Oe) (avec NBs)	-380	-470		

Tableau III.3.  $H_C$ ,  $M_R/M_S$  et  $H_{EB}$  de la couche mince de Co et celle du réseau de NBs de Co / couche mince de Co.

La croissance de NBs sur ce type de surface conduit à un comportement magnétique différent. Le champ coercitif a fortement augmenté, celui-ci étant très fort dans la direction perpendiculaire au substrat, tandis que la rémanence demeure plus forte pour un champ parallèle au substrat.

Il est intéressant de mettre en parallèle les résultats obtenus : NFs de Co / Pt(111), NBs de Co / Pt(111) et NBs de Co / Co(0001), sur la figure III.57 à basse température (à gauche) et à 300 K (à droite).

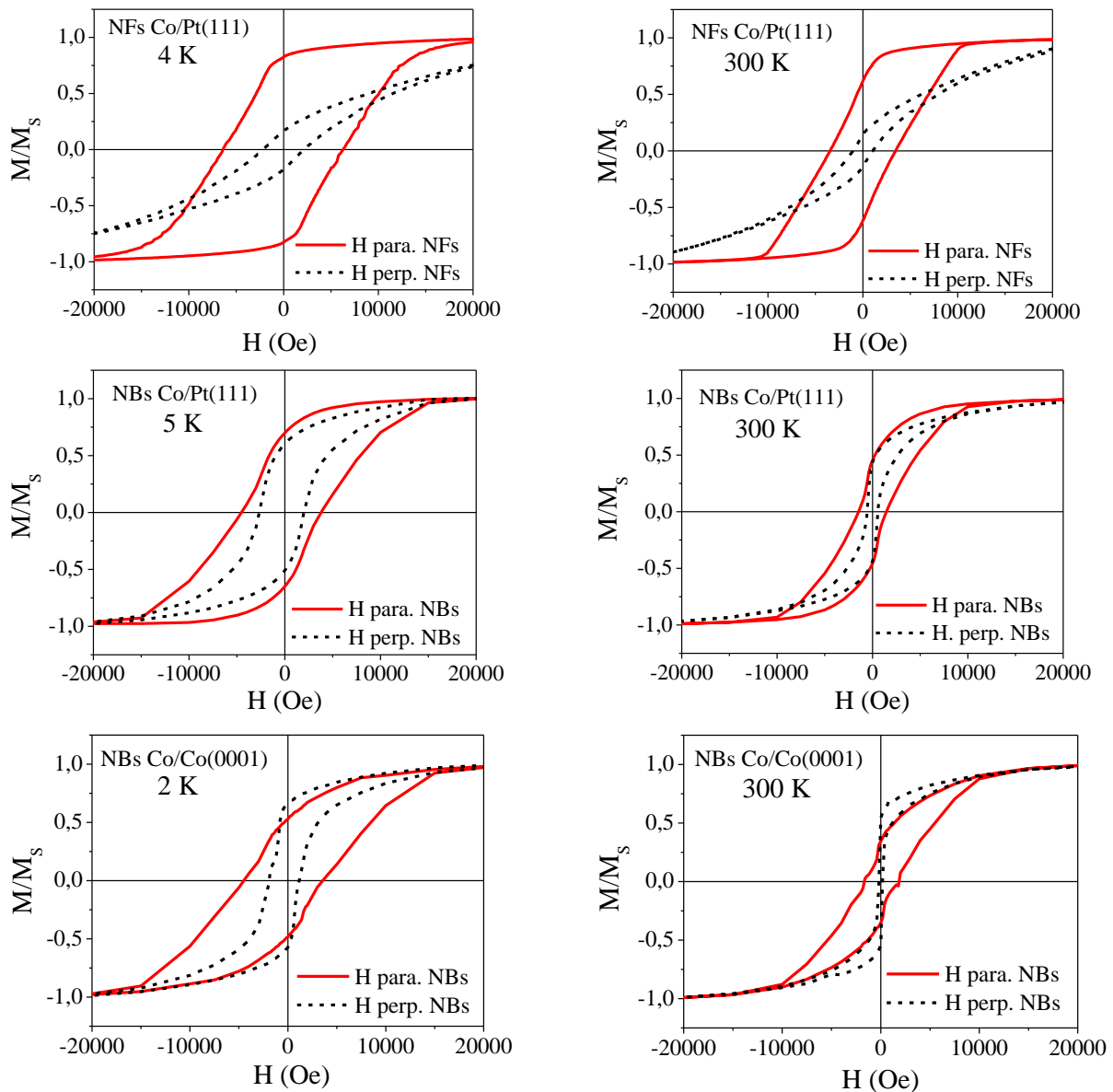
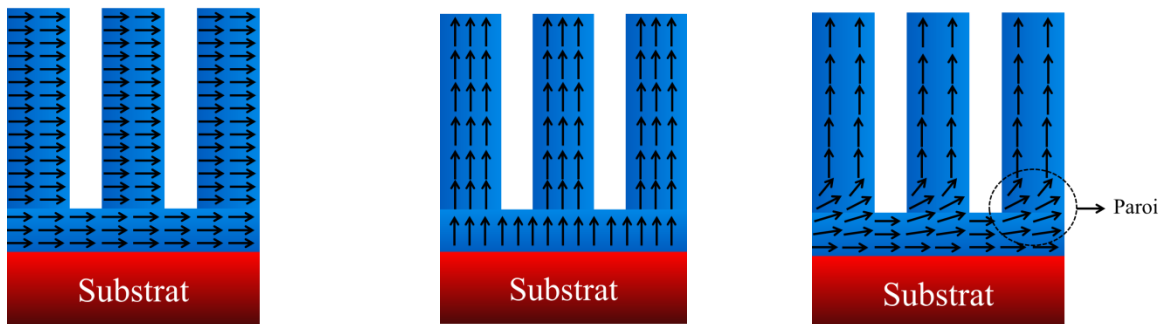


Figure III.57. Cycles d'hystérésis obtenus sur les 3 systèmes suivant : NFs de Co / Pt(111), NBs de Co / Pt(111) et NBs de Co / Co(0001) à basse température (à gauche) et à 300 K (à droite).

La comparaison des cycles met en évidence une évolution notable des cycles d'hystérésis d'une anisotropie planaire pour une couche de Co épaisse/NBs, à une anisotropie clairement perpendiculaire pour les NFs/Pt(111). La situation semble intermédiaire pour le cas des NBs/Pt(111). Cet effet est notamment lié à deux facteurs : la longueur des NFs qui favorise une anisotropie dans la direction de croissance d'autant qu'elle était plus grande, et la présence de la couche de Co en dessous des NBs dans le cas du réseau des NBs de Co/Co(0001). Le réseau des NBs de Co/Pt(111) représente le cas intermédiaire, étant donné que la longueur des NBs est ~140 nm, 6-7 fois plus petite que la longueur des NFs avec une couche d'interface très probable.

Dans le but d'une meilleure compréhension de l'état magnétique du système à la rémanence, nous essayons d'envisager des situations simplifiées comprenant une couche mince de Co avec en surface des NBs ou NFs. De manière simplifiée, nous considérons les 3 états possibles :

- aimantation monodomaine parallèle au substrat (A) ; énergétiquement favorable pour la couche continue, défavorable pour les NFs.
- aimantation monodomaine perpendiculaire au substrat (B) ; énergétiquement favorable pour les NFs mais défavorable pour la couche.
- configuration avec paroi de domaine à l'interface NF/ couche (C) ; énergétiquement favorable pour la couche et les NFs, mais création d'une paroi.



*A : Aimantation horizontale au sein des NFs et au sein de la couche mince de Co.*

*B : Aimantation verticale au sein des NFs et au sein de la couche mince de Co.*

*C : Aimantation verticale au sein des NFs et horizontale au sein de la couche mince de Co. Cela aboutit à l'apparition d'une paroi magnétique à l'interface.*

Nous essayons de quantifier l'énergie de chacune de ces configurations en fonction de l'épaisseur relative couche sur longueur des NFs. Pour cela, on considère un NF de volume  $V_{NF}$  et d'anisotropie effective  $K_{NF}$  le long du NF et la couche mince sous ce NF de volume  $V_{CM}$  et d'anisotropie  $K_{CM}$  perpendiculaire.

Pour calculer l'énergie correspondante à chacune des configurations, nous avons considéré l'anisotropie magnétocristalline du Co massif à 0 K ( $K_{mc} = 7.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>), l'anisotropie de

forme du NF ( $K_f(\text{NF}) = 6.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ), l'anisotropie due aux interactions dipolaires entre les NFs ( $K_{\text{int}} = H_{\text{int}} \times M_S / 2 = 6.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ), et l'anisotropie de forme de la couche mince ( $K_f(\text{CM}) = 13.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ).

Concernant la paroi magnétique à l'interface entre la couche mince et le NF, nous avons considéré le modèle classique d'une paroi [CULLITY]:

$$E = 2\sqrt{A \cdot K_{\text{mc}}}$$

où  $A$  représente la constante d'échange du Co ( $1.3 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ ), et  $K_{\text{mc}}$  son anisotropie magnétocristalline.

La figure III.58 présente l'évolution de l'énergie pour chacune des configurations pour des NFs (960 nm, et une couche d'épaisseur variable).

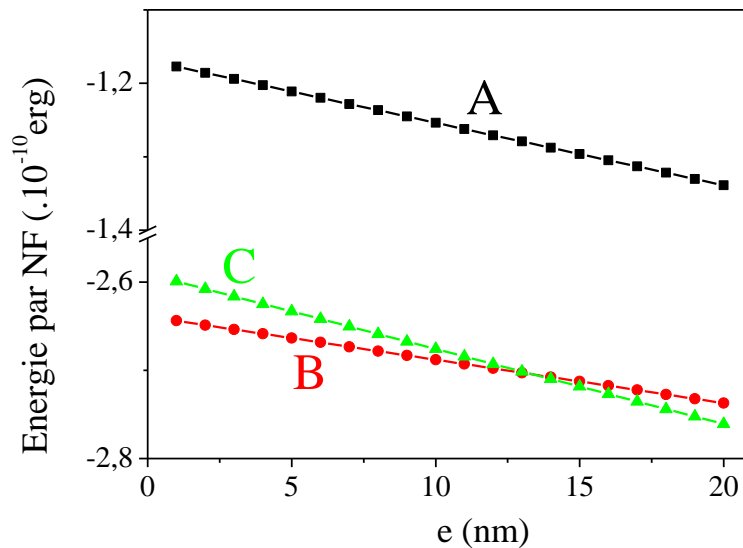


Figure III.58. Variation de l'énergie par NF en fonction de l'épaisseur d'une couche mince présente en dessous dans le cas des 3 configurations A, B et C.

La configuration A avec l'aimantation couchée est systématiquement la plus défavorable, à moins de raccourcir fortement la longueur des NFs. La configuration B à aimantation perpendiculaire est la plus favorable pour les faibles épaisseurs de couche de Co. Au-dessus d'une épaisseur critique (13 nm), quand l'énergie dipolaire de la couche est équivalente à l'énergie de paroi, la configuration C avec la paroi magnétique devient favorable.

Ce petit modèle bien que très approximatif, permet de rendre compte de la complexité qui pourrait être induite par la présence d'une couche d'interface en particulier quand celle-ci dépasse quelques nm.

Un élément que nous n'avons pas pris en compte dans le raisonnement précédent concerne enfin la nature du substrat. L'anisotropie à l'interface peut constituer une source additionnelle d'anisotropie. Les figures III.59 et III.60 présentent les cycles d'hystérésis en configuration parallèle et perpendiculaire respectivement, pour les différents systèmes obtenus sur Pt, Co et Ru (NFs de Co ( $\sim 1\mu\text{m}$ )/Pt(111), NBs de Co ( $\sim 300\text{nm}$ )/Ru(0001), NBs de Co ( $\sim 140\text{nm}$ )/Pt(111) et NBs de Co ( $\sim 50\text{nm}$ )/Co(0001)).

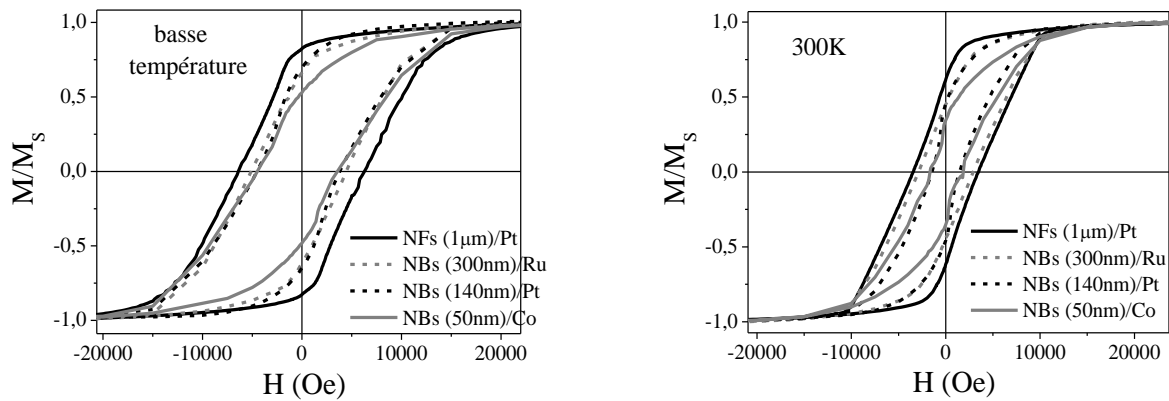


Figure III.59. Cycles d'hystérésis à basse température (à gauche) et à température ambiante (à droite) obtenus sur différents réseaux de structures de Co sur différents substrat en appliquant le champ parallèlement à l'axe des NFs/NBs.

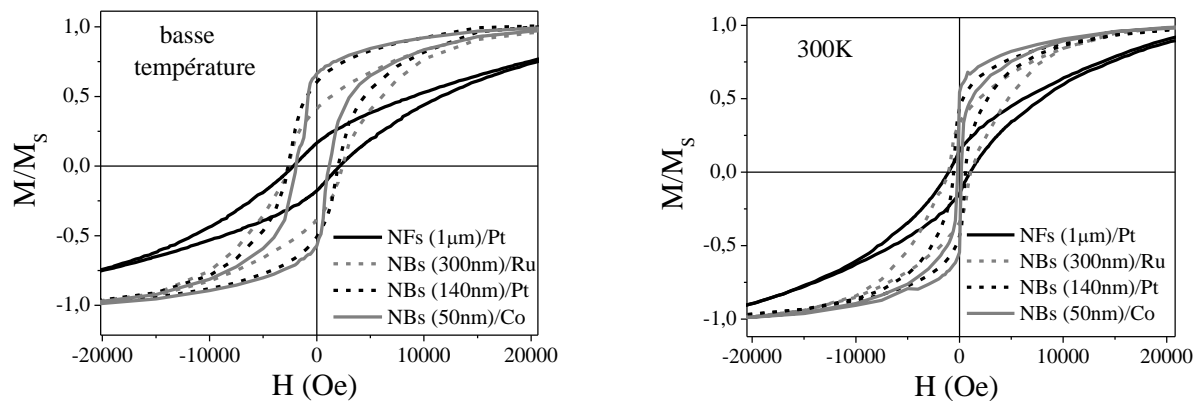


Figure III.60. Cycles d'hystérésis à basse température (à gauche) et à température ambiante (à droite) obtenus sur différents réseaux de structures de Co sur différents substrat en appliquant le champ perpendiculairement à l'axe des NFs/NBs.

La figure III.61 présente la variation de  $H_C(L)$  et de  $M_R/M_S(L)$  obtenus en appliquant le champ parallèlement à l'axe des NBs/NFs à basse température et à 300 K.

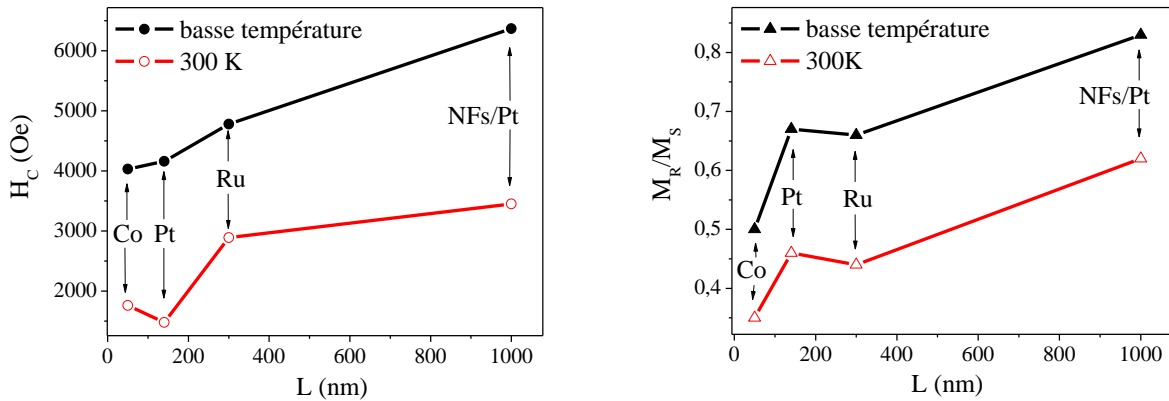


Figure III.61 : Variation du champ coercitif et de la rémanence en appliquant le champ parallèlement à l'axe des NBs/NFs en fonction de leur longueur à basse température et à 300 K. On indique la nature de la couche mince sur laquelle le réseau de nanostructures est obtenu.

Dans tous les cas, le champ coercitif est plus faible qu'attendu (comme discuté dans les parties précédentes). Le système sur Ru vient s'intercaler dans l'évolution générale en fonction de la longueur. Dans le cas présent, il est néanmoins difficile de déconvoluer les effets de substrats, de porosité et de longueur des nano-objets. Les systèmes sur Pt sont les mieux « définis », les systèmes sur Ru ressemblant plus à des croissances colonnaires très denses, et le système sur Co est sur une couche ferromagnétique. Néanmoins, la longueur des nanofils semble être un paramètre qui module fortement le coercitif, bien que la longueur ne devrait pas influencer sur l'anisotropie effective.

Pour aller au-delà, il est nécessaire d'isoler chacun des paramètres, ce qui suppose un meilleur contrôle de la croissance. Sur le plan théorique, des simulations micromagnétiques sont nécessaires afin de réellement comprendre le rôle des différentes anisotropies, d'interface et de longueur des nanofils et les modifications sur les mécanismes d'aimantation.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés magnétiques de réseaux de nanofils monocristallins de Co épitaxiés sur un substrat de Pt(111) avec des densités  $\sim 8$  TNFs/in<sup>2</sup>. Ces NFs montrent des champs coercitifs très élevés malgré les fortes interactions dipolaires présents dans le réseau. Cela est dû en grande partie à l'anisotropie magnétocristalline du système cristallin hcp qui agit dans la même direction que l'anisotropie de forme des NFs. Des mesures du

champ de coercitif en fonction de l'angle d'application du champ magnétique, réalisé sur un réseau de NFs de Co oxydé montrent que l'on tend vers un retournement cohérent de l'aimantation au sein des NFs, tendance conforme aux NFs magnétique de très faibles diamètres. Pour une meilleure compréhension des mécanismes de retournement de l'aimantation de ce système, ce type de mesure devrait être reproduit sur un réseau de NFs de Co non oxydé. En plus, d'autres points resteront à développer, tel que la dépendance en température des différentes composantes d'anisotropie du système, notamment une modélisation propre des interactions dipolaires au sein du réseau.

Pour compléter l'étude magnétique sur ce système, plusieurs effets restent à confirmer, notamment l'effet d'une pseudo couche de Co sous les NFs, non continue et non uniforme, sur les propriétés magnétiques mesurées. Cela peut être réalisé à travers des simulations micromagnétiques ou bien des mesures expérimentales réalisées sur des réseaux de NFs de Co élaborés sur des couches ultrafines de Co.

Egalement, les mesures magnétiques détaillées dans cette partie doivent être reproduites sur un réseau de NFs de Co « propre », *i.e.* en l'absence certaine de particules parasites sur la surface du réseau. A ce moment, on espère optimiser les résultats obtenus en maximisant l'anisotropie perpendiculaire au substrat, *a priori* influée par la présence de telles structures.

## VI. Références

- [BOTTONI2004] G. Bottoni, D. Candolfo, and a Cecchetti, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276, 2271 (2004).
- [CULLITY] Introduction to magnetic materials, Wiley, IEEE Press.
- [DELATORREMEDINA2009] J. De La Torre Medina, M. Darques, and L. Piraux, Journal of Applied Physics 106, 023921 (2009).
- [DORMANN1998] J.L. Dormann, A. Belayachi, J. Maknani, M. Nogues, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 185, 1 (1998).
- [DUMESTRE2003] F. Dumestre. Synthèse par voie organométallique de nanoparticules magnétiques de forme contrôlée – Thèse (2003).
- [IGLESIAS2008] O. Iglesias, A. Labarta, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8, 1867 (2008).
- [KITTEL] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod.
- [LAVIN2009] R. Lavín, J. C. Denardin, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortés, and H. Gómez, Journal of Applied Physics 106, 103903 (2009).
- [LEPHAN2002] K. Le Phan and C. Lodder, IEEE Transactions on Magnetics 38, 2003 (2002).
- [MAAZ2011] K. Maaz, S. Ishrat, S. Karim, and G.H. Kim, Journal of Applied Physics 110, 013908 (2011).
- [MAURER2009] T. Maurer, F. Zighem, F. Ott, G. Chaboussant, G. André, Y. Soumare, J.Y. Piquemal, G. Viau, and C. Gatel, Physical Review B 80, 064427 (2009).
- [OHNISHI2006] M. Ohnishi, Y. Kozuka, Q. L. Ye, Journal of Materials Chemistry 16, 3215 (2006).
- [OLIVEIRA2008] A. Oliveira, S. Rezende, and A. Azevedo, Physical Review B 78, 024423 (2008).

- [OLIVEIRA2010] A. B. De Oliveira, G. L. Da Silva, S. M. Rezende, and A. Azevedo, *Journal of Physics: Conference Series* 200, 072023 (2010).
- [ONO1989] F. Ono and H. Maeta, *Physica B: Condensed Matter* 161, 134 (1989).
- [PENG2000] D. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, and T. Konno, *Physical Review B* 61, 3103 (2000).
- [SCHIO2010] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, and V. H. Etgens, *Physical Review B* 82, 094436 (2010).
- [SCHIO2013] P. Schio, F. J. Bonilla, Y. Zheng, D. Demaille, J. Milano, A. J. de Oliveira, and F. Vidal, *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics Journal* 25, 056002 (2013).
- [SELLMYER2001] D. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 433, (2001).
- [SERLETIS2012] C. Serletis and K. G. Efstathiadis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 2547 (2012).
- [SKOMSKI2000] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng, and D. Sellmyer, *Physical Review B* 62, 3900 (2000).
- [ULBRICH2010] T. C. Ulbrich, C. Bran, D. Makarov, O. Hellwig, J. D. Risner-Jamtegaard, D. Yaney, H. Rohrmann, V. Neu, and M. Albrecht, *Physical Review B* 81, 054421 (2010).
- [VAZQUEZ2011] M. Vázquez and L. G. Vivas, *Physica Status Solidi (B)* 248, 2368 (2011).
- [VIDAL2012] F. Vidal, Y. Zheng, P. Schio, F. J. Bonilla, M. Barturen, J. Milano, D. Demaille, E. Fonda, a. J. a. de Oliveira, and V. H. Etgens, *Physical Review Letters* 109, 117205 (2012).
- [VIVAS2012APL] L. G. Vivas, J. Escrig, D. G. Trabada, G. A. Badini-Confalonieri, and M. Vázquez, *Applied Physics Letters* 100, 252405 (2012).
- [ZENG2000] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, *Journal of Applied Physics* 87, 4718 (2000).
- [VIVAS2012PRB] L. G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. C. Leitao, and J. P. Araujo, *Physical Review B* 85, 035439 (2012).
- [ZENG2002] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. Sellmyer, *Physical Review B* 65, 134426 (2002).
- [ZHANG2012] S. J. Zhang, J.G. Zheng, Z. Shi, S. M. Zhou, L. Sun, and J. Du, *Thin Solid Films* 520, 5746 (2012).

Références du graphe représentant  $H_C$ (Diamètre) pour les NFs de Co sur substrat (Figure III.25)

- [1] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, and a. H. Montazer, *Journal of Applied Physics* 115, 113902 (2014).
- [2] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, and G. Seyedi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 1826 (2012).
- [3] Y. Ren, J. Wang, Q. Liu, Y. Dai, B. Zhang, and L. Yan, *Journal of Materials Science* 46, 7545 (2011).
- [4, 5 et 43] Y. Henry, K. Ounadjela, and L. Piraux, *The European Physical* 54, 35 (2001).
- [6] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, *Journal of Applied Physics* 87, 4718 (2000).
- [7] L. Cattaneo, S. Franz, F. Albertini, P. Ranzieri, A. Vincenzo, M. Bestetti, and P. L. Cavallotti, *Electrochimica Acta* 85, 57 (2012).
- [8] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. Sellmyer, *Physical Review B* 65, 134426 (2002).



- [9] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng, and D. Sellmyer, *Physical Review B* 62, 3900 (2000).
- [10] G. Ali, M. Ahmad, J. I. Akhter, K. Maaz, S. Karim, and M. Maqbool, *IEEE Transactions on Nanotechnology* 9, 223 (2010).
- [11] N. Wang, Y. Cai, and R. Q. Zhang, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 60, 1 (2008).
- [12] L. G. Vivas, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vazquez, *Applied Physics Letters* 98, 232507 (2011).
- [13] L. G. Vivas, J. Escrig, D. G. Trabada, G. A. Badini-Confaloni, and M. Vázquez, *Applied Physics Letters* 100, 252405 (2012).
- [14] Yang S G, Zhu H, Ni G, Yu D L, Tang S L and Du Y W *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 2388 (2000).
- [15] L. G. Vivas, Y. P. Ivanov, D. G. Trabada, M. P. Proenca, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vázquez, *Nanotechnology* 24, 105703 (2013).
- [16] Y. Ren, Q. F. Liu, S. L. Li, J. B. Wang, and X. H. Han, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 226 (2009).
- [17 et 46] P. Schio, F. J. Bonilla, Y. Zheng, D. Demaille, J. Milano, A. J. A. de Oliveira, and F. Vidal, *Journal of Physics. Condensed Matter*, 25, 056002 (2013).
- [18] T. Shimizu, K. Aoki, Y. Tanaka, T. Terui, and S. Shingubara, *Japanese Journal of Applied Physics* 50, 06GE01 (2011).
- [19] A. Fert and L. Piroux, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200, 338 (1999).
- [20] M. P. Proenca, C. T. Sousa, J. Escrig, J. Ventura, M. Vazquez, and J. P. Araujo, *Journal of Applied Physics* 113, 093907 (2013).
- [21] Y. Yang, Y. Chen, Y. Wu, X. Chen, and M. Kong, *Journal of Nanomaterials* 2010, 1 (2010).
- [22] C. X. Cui, B. L. Wang, W. Yang, and J. B. Sun, *Journal of Crystal Growth* 324, 168 (2011).
- [23 et 45] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, and V. H. Etgens, *Physical Review B* 82, 094436 (2010).
- [24] C. Bran, Y. P. Ivanov, D. G. Trabada, J. Tomkowicz, R. P. del Real, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vazquez, *IEEE Transactions on Magnetics* 49, 4491 (2013).
- [25] L. Cattaneo, S. Franz, F. Albertini, P. Ranzieri, A. Vincenzo, M. Bestetti, and P. L. Cavallotti, *Electrochimica Acta* 85, 57 (2012).
- [26, 28 et 29] K. R. Pirota, F. Béron, D. Zanchet, T. C. R. Rocha, D. Navas, J. Torrejón, M. Vazquez, and M. Knobel, *Journal of Applied Physics* 109, 083919 (2011).
- [27] J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M. Multigner, P. Marin, A. Hernando, and G. Rivero, *Physical Review B* 80, 184424 (2009).
- [30] B. Das, K. Mandal, P. Sen, A. Bakshi, and P. Das, *Physica B: Condensed Matter* 407, 3767 (2012).
- [31] H. Schlörb, V. Haehnel, M. S. Khatri, A. Srivastav, A. Kumar, L. Schultz, and S. Fähler, *Physica Status Solidi (B)* 247, 2364 (2010).
- [32] Z. Liu, P.C. Chang, C.C. Chang, E. Galaktionov, G. Bergmann, and J. G. Lu, *Advanced Functional Materials* 18, 1573 (2008).
- [33] R. Lavín, C. Gallardo, J. L. Palma, J. Escrig, and J. C. Denardin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 2360 (2012).
- [34] A. K. Srivastav and R. Shekhar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349, 21 (2014).
- [35] T. Shibauchi and L. Krusin-Elbaum, *Journal of Magnetism and Magn. Mat.* 230, 1553 (2001).
- [36] X. Han, Q. Liu, J. Wang, S. Li, Y. Ren, R. Liu, and F. Li, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 095005 (2009).

- [37] G.F. Huang, W.Q. Huang, L.L. Wang, B. S. Zou, and A. Pan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 4043 (2012).
- [38] D. Kaur, S. Chaudhary, D. K. Pandya, R. Gupta, and R. K. Kotnala, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 344, 72 (2013).
- [39] L. G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. C. Leitao, and J. P. Araujo, *Physical Review B* 85, 035439 (2012).
- [40] G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, M. A. A. Broeksteeg, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, *Journal of Applied Physics* 86, 5141 (1999).
- [41] A. K. Srivastava, R. S. Singh, K. E. Sampson, V. P. Singh, and R. V. Ramanujan, *Metallurgical and Materials Transactions A* 38, 717 (2007).
- [42] B. Das, K. Mandal, P. Sen, A. Bakshi, and P. Das, *Physica B: Condensed Matter* 407, 3767 (2012).
- [44] L. G. Vivas, M. Vázquez, V. Vega, J. García, W. O. Rosa, R. P. del Real, and V. M. Prida, *Journal of Applied Physics* 111, 07A325 (2012).
- [47] S. Anandakumar, V. S. Rani, B. P. Rao, S. S. Yoon, J. Jeong, and C. Kim, *IEEE Transactions on Magnetics* 45, 4063 (2009).
- [48] N. Ahmad, J. Y. Chen, J. Iqbal, W. X. Wang, W. P. Zhou, and X. F. Han, *Journal of Applied Physics* 109, 07A331 (2011).
- [49] C. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Cheng, M. Farhoud, T. Savas, H. Smith, W. Schwarzacher, F. Ross, M. Redjdal, and F. Humphrey, *Physical Review B* 65, 144417 (2002).
- [50] B. Hamrakulov, I.S. Kim, M. G. Lee, and B. H. Park, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19, 83 (2009).
- [51] A. K. M. Bantu, J. Rivas, G. Zaragoza, M. A. López-Quintela, and M. C. Blanco, *Journal of Applied Physics* 89, 3393 (2001).
- [52] N. B. Chaure, P. Stamenov, F. M. F. Rhen, and J. M. D. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290, 1210 (2005).
- [53] J. M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Applied Physics* 85, 5480 (1999).



**CHAPITRE 4. CROISSANCE EPITAXIALE PAR VOIE CHIMIQUE DE FILMS DE FER  
NANO-STRUCTURES SUR DES SURFACES METALLIQUES  
CRISTALLINES.**



## I. Introduction

Dans le Chapitre 2, nous avons vu que la décomposition d'un précurseur de Co en présence d'amine (HDA), d'acide (LA) et d'un substrat présentant une couche mince monocristalline, permettait d'obtenir des réseaux de NBs/NFs de Co auto-organisés en réseau. La problématique qui se pose est alors la suivante : dans quelle mesure cette méthode de croissance orientée sur substrats de nano-objets synthétisés par décomposition d'un précurseur organométallique est-elle applicable à d'autres types de nano-objets que les nanostructures de Co.

Récemment, la synthèse de nanostructures de Fe en solution a été mise au point par plusieurs équipes. En général, les nanoparticules de Fe obtenues possèdent des surfaces oxydées ou sont « polluées » avec des « sous-produits » de synthèse (B, C, ...), ce qui réduit leur performance magnétique, notamment en réduisant leur aimantation à saturation [PENG2006]. Toutefois, la décomposition thermique du complexe de Fe mise au point au LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination - Toulouse) et réalisée dans l'équipe 'Nanostructures et chimie organométallique' du LPCNO permet l'élaboration de nanoparticules monocristallines de Fe non oxydées, de forme et taille modulables. La synthèse en solution de nanoparticules de Fe se déroule en général à des températures inférieures ou égales à 150°C. Un couple acide/amine est utilisé pour assurer la stabilité de la structure après la décomposition du précurseur de Fe,  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  ou  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  sous dihydrogène.

Dumestre *et al.* utilisent le précurseur de  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  pour la synthèse de nano-cubes de Fe [DUMESTRE2003]. Ces nano-objets sont stabilisés par des longues chaînes d'amine/acide carboxylique ou bien par un mélange de longues chaînes amine/longues chaînes d'ammonium. A 150°C, avec un choix judicieux de ligands, les nano-cubes obtenus s'auto-organisent en réseaux cubiques, dont l'aimantation est égale à celle du Fe massif.

Lacroix *et al.* synthétisent des nano-objets de Fe en utilisant le précurseur  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  en présence d'acide palmitique et d'hexadécylamine [LACROIX2009]. Ils ont montré que la concentration d'acide influe sur la forme et la taille des nano-objets obtenus. Pour les concentrations d'acide inférieures à 1.4 équivalent à celle du précurseur, les structures obtenues sont sphériques tandis que pour de plus importantes concentrations d'acide, des nano-cubes sont obtenus de tailles entre 17 nm et 21 nm. La forme cubique obtenue après certaines synthèses est directement liée à la structure cc du Fe, et aux ligands utilisés (nature, concentration et longueur de chaîne, ...).

De manière générale ces objets présentent une aimantation similaire au massif, voire plus élevée que celle du Fe massif, pour des particules de diamètre de 2 nm stabilisées par un polymère (PPO), ainsi qu'une anisotropie renforcée [MARGEAT2005].

## II. Etat de l'art de la croissance de Fe sur des surfaces cristallines

A température ambiante, la phase stable du Fe massif possède une structure cubique centrée (cc) de paramètre de maille de 0.287 nm [STAMPANONI1987]. La direction de facile aimantation de Fe est suivant  $\langle 100 \rangle$ , tandis que la direction difficile est suivant  $\langle 111 \rangle$ . La direction  $\langle 110 \rangle$  présente une direction intermédiaire de l'aimantation [CULLITY] (figure IV.1).

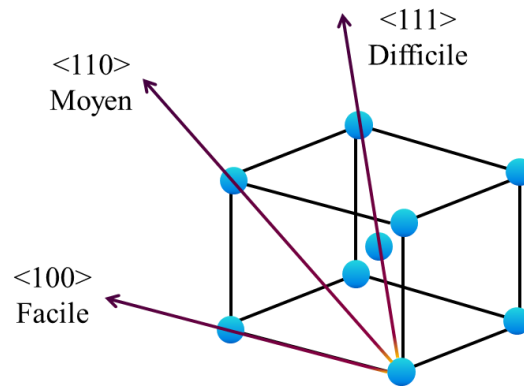


Figure IV.1. Présentation de la maille de Fe cc et de ses axes d'anisotropie magnétique.

Cette phase demeure la plus stable cristallographiquement en dessous de 1184 K [GIERGIEL1995, DEKADJEVI2005]. Dans certains cas, la phase cfc stable au-dessus de 1184 K peut être stabilisée en couches minces quand elle permet de minimiser le paramétrique entre la structure du Fe et la structure cristalline du substrat initial. Ainsi, le Fe croît dans la phase cfc sur diamant [PAPPAS1994], et sur Cu(001) [LIU1988]. A l'état massif, le Fe en phase cfc est antiferromagnétique avec une température de Néel de 67 K [EHRHART1980]. Mais les calculs ont montré qu'une déformation de la maille de Fe de 5% est suffisante pour rendre le Fe cfc ferromagnétique [MARCUS1988].

L'anisotropie magnétique de la structure dépend de la cristallinité du Fe, de son épaisseur, du substrat d'origine et de son interaction avec la couche de Fe. Les études ont montré la possibilité de croissance de couches minces de Fe sur des substrats métalliques tels que W(110) [FRUCHART1997, FRUCHART1999], Ag(001) [COWBURN1995], Au(001) [BEGLEY1993], Pt(001) [SAKURAI1994], Pt(111) [CHEN2007], Cr(001) [BODE2005] et [BAIBICH1988] montrant l'effet de la magnétorésistance géante, Cu(001) [KIEF1993], semi-conducteurs tels que GaAs(001) [KNEEDLER1997], Ge(001) [GOSWAMI2005], ZnSe [PRINZ1986] ou encore isolant (MgO(001) [JORDAN1998], diamant [PAPPAS1994]).

Nous présentons dans ce qui suit quelques caractéristiques structurales et magnétiques de la croissance de Fe sur différents substrats métalliques.

## II.1. Surfaces cristallines de symétrie 6

La croissance de Fe sur Au(111) par MBE indique une croissance Fe(110) avec 3 variants dans le plan de croissance désorientés de  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres [MARLIERE1990]. Egalement sur Au(111), il a par ailleurs été montré que les 5 premières monocouches de Fe (1 nm) adoptent une structure cfc avec des plans de croissance (111), à partir desquelles la structure relaxe en Fe cc, avec les plans (110) parallèles aux plans (111) du substrat [DEKADJEVI2005]. Cette transition apparaît également lors de la croissance de Fe sur des couches de Ru(0001) et Ir(111), où une croissance pseudo-morphe de Fe cfc (111) s'initie puis se poursuit en une structure cc (110) [ANDRIEU1992]. Shen *et al.* [SHEN1997] réalisent des couches minces de Fe par évaporation thermique sur un film de Cu(111). La structure du Fe évolue de cfc pour des épaisseurs inférieures à 2.3 monocouches à cc pour des épaisseurs supérieures. Ce changement induit aussi un changement de l'orientation de l'aimantation de la couche qui est perpendiculaire pour les faibles épaisseurs et planaire pour les épaisseurs supérieures.

Une autre technique de croissance de films de Fe sur substrat est la technique CVD (Chemical Vapor Deposition). L'avantage de cette technique est son bas coût, mais les structures finales obtenues sont moins pures que celles obtenues *via* les techniques PVD. La technique CVD consiste en la décomposition du complexe réactif sur le substrat afin d'obtenir un film. Cela permet généralement d'obtenir des épaisseurs relativement importantes comparativement à celles obtenues par PVD, mais la structure cristalline est moins bien définie ce qui rend difficile l'obtention d'une croissance épitaxiale de Fe sur le substrat. En utilisant le complexe  $(\text{Fe}(\text{CO})_5)$ , Zaera *et al.* [ZAERA1991] étudient la croissance de Fe par CVD sur une surface de Pt(111). Dans ce cas, la température joue un rôle important dans le mécanisme de croissance. A basse température ( $< 250$  K), ce complexe se décompose en Fe et CO. Ce dernier vient se déposer sur la surface du substrat et inhibe toute croissance. Toutefois, à des températures plus élevées (jusqu'à 500 K), le CO se dissocie et le film de Fe obtenu est fortement contaminé par le carbone et l'oxygène. Le taux de décomposition augmente avec la température et au-delà de 500 K, une croissance 3D est obtenue.

D'autres précurseurs ont également été utilisés pour la croissance des films de Fe, comme le  $(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)$  [STAUF1987],  $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]$  [LUITHARDT1996],  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  [BAXTER1995] ou le  $[(\text{arene})(\text{diene})\text{Fe}(0)]$  [MICHKOVA2006]. Un bon état de surface du substrat de croissance (sans trace d'impuretés) est nécessaire dans le but d'obtention de film de Fe de meilleure qualité, de bonnes propriétés cristallines et sans impuretés.

Une autre méthode de croissance de films de Fe à bas cout repose sur la réduction d'un sel de Fe en solution, sans aucune application de puissance électrique [DINDERMAN2006]. Cette méthode de décomposition auto-catalytique peut être envisagée pour la croissance de films métalliques sur des substrats non conducteurs. Cependant, la grande sensibilité du Fe à l'eau et à



l'oxygène reste un grand inconvénient. Aucun film de Fe pur n'est obtenu pour le moment. Celui-ci contient toujours une grande quantité d'impuretés, tel que des phosphures et des oxydes.

## **II.2. Surfaces cristallines de symétrie 4**

Dans le cas d'une croissance sur un substrat de symétrie 4, la structure du Fe dépend de la valeur du désaccord de paramètres de maille entre le substrat et le Fe. Par exemple, sur Cu(001), le Fe adopte une structure cfc pour la première dizaine de monocouches, avant de relaxer vers la structure cc avec des plans de croissance (001). Cela est dû au faible désaccord de paramètres de maille entre la structure cfc du Cu et celle du Fe cfc (-0.7%) [KIEF1993, GIERGIEL1995]. Jenniches *et al.* [JENNICHES1999] réalisent des couches minces de Fe par PLD (Pulsed Laser Deposition) sur une couche de Cu(001). Ils observent que l'anisotropie du film de Fe de 6 à 10 monocouches est perpendiculaire tandis qu'elle est planaire pour des épaisseurs inférieures à 6 et supérieures à 10 monocouches, à partir de laquelle le Fe aura subi une transformation de cfc à cc. Stamparoni *et al.* [STAMPANONI1987] déposent des couches de Fe par évaporation thermique sur un substrat Ag(001). A 30 K, les films de Fe cc de 3 à 4 monocouches présentent une aimantation perpendiculaire au plan de la couche, bien que pour les épaisseurs inférieures ou supérieures, l'axe d'anisotropie est planaire. Au-dessus de 100 K, l'anisotropie de la couche devient planaire indépendamment de son épaisseur.

## **III. Croissance de films de Fe sur des surfaces cristallines de symétrie 6**

Similairement au travail discuté dans le chapitre 2 sur la croissance des nano-objets de Co sur substrats, cette partie détaille la croissance en solution de nanostructures de Fe sur des surfaces cristallines métalliques de symétrie 6. Le protocole expérimental suivi par N. Liakakos pour effectuer la croissance de nanostructures de Fer sur des surfaces métalliques est similaire à celui suivi pour la croissance du Co. Afin de préserver les structures de Fe de l'oxydation, le substrat est introduit en boîte à gants dans le réacteur Fischer-Porter.

### **III.1. Croissance de films de Fe sur Pt(111)**

Une surface de Pt(111) est tout d'abord utilisée afin de tester la croissance de nanostructures de Fe, à l'image de la croissance du Co (au niveau de sa symétrie, de ses propriétés cristallines et de sa résistance contre l'oxydation). L'élaboration et les propriétés structurales des films de Pt(111) (20nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) utilisés sont décrites en annexe partie II.A. Les ligands organiques utilisés sont l'HDA et le LA comme pour la synthèse de nanofils de Co, et ce afin de pouvoir comparer

ces deux systèmes. La réaction se déroule à 150°C et le rapport de concentrations des réactifs est tel que  $Fe/LA/HDA = 1/2/1$ . Dans le même esprit que précédemment, la concentration de Fe est entre 2.5 et 5 mM, de façon à éviter la nucléation homogène, c'est à dire la formation de nanostructures en solution qui seront alors susceptibles de se déposer sur la surface du substrat. La réaction se déroule sans agitation magnétique du fait de la présence du substrat au fond du réacteur.

### III.1.a. Etude de la cinétique de la croissance de Fe/Pt(111)

La cinétique de croissance des nanostructures de Fe sur Pt(111) a été étudiée en faisant varier le temps de réaction entre 6 et 168 heures (7 jours).

Après 6 heures de réaction, le substrat observé au MEB ne montre aucune croissance de Fe (Figure IV.2). Cela est confirmé par la mesure EDX qui montre l'absence de Fe sur la zone sondée du substrat (Figure IV.3).

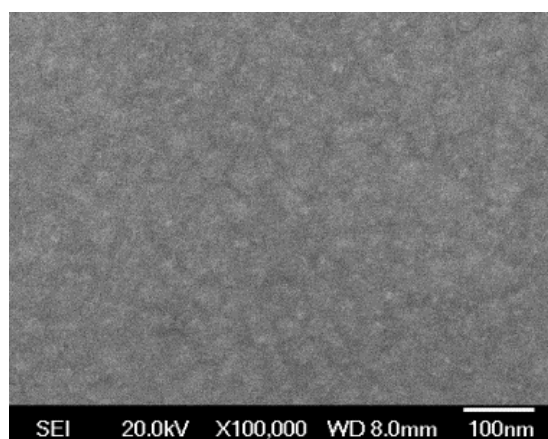


Figure IV.2. Image MEB d'un substrat après 6 heures de réaction.

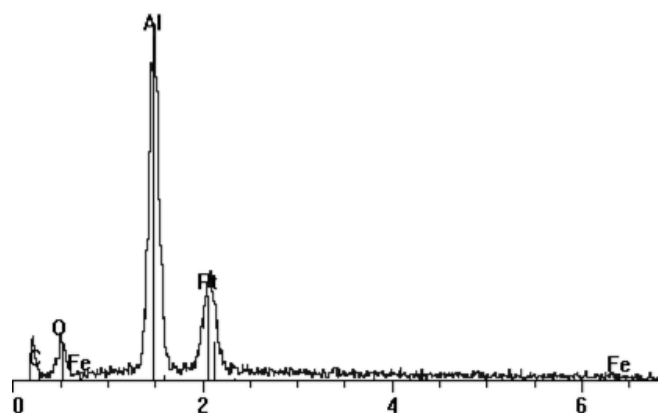


Figure IV.3. Spectre EDX d'une zone d'un substrat de Pt(111) après 6 h de réaction.

Après 17 heures de réaction, on observe un film de nanostructures de Fer sur la surface de Pt (Figure IV.4). Ces nanostructures de diamètre autour de 16 nm ne suivent aucune direction préférentielle de croissance, et cela pourrait correspondre aux premiers stades de croissance des structures de Fe sur Pt(111) sous ces conditions.

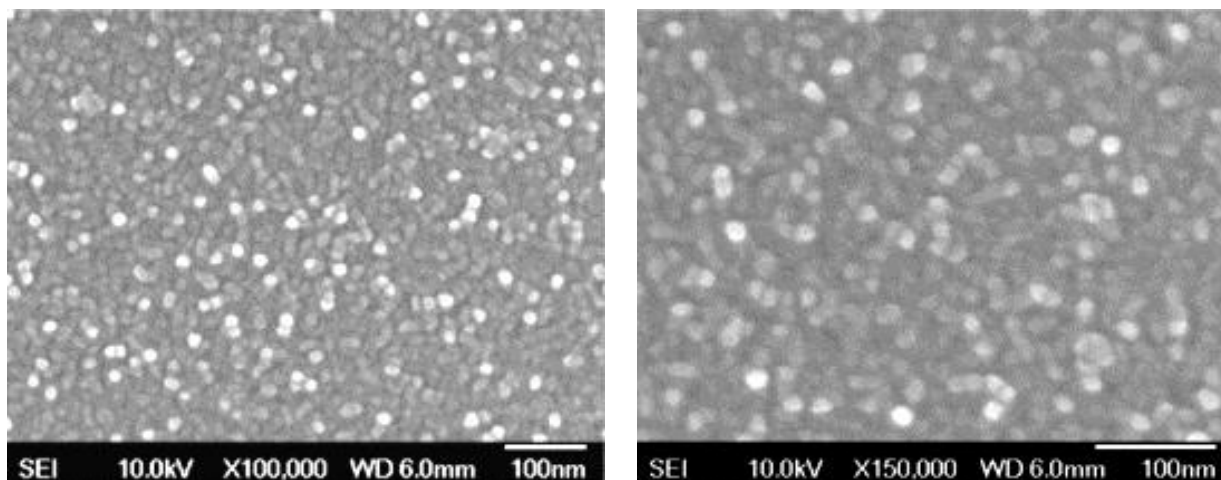


Figure IV.4. Observations MEB de nanostructures de Fe sur Pt(111) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, avec  $[Fe]=2.5\text{ mM}$ , à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3 bars) et pendant 17 h.

On augmente le temps de la réaction à 24 heures. A la fin de la réaction, le substrat est lavé au toluène et les observations MEB de cet échantillon montrent la présence d'un film de nanostructures de Fe couvrant la totalité de la surface de Pt (Figure IV.5). Ces structures sont anisotropes avec leur grand axe dans le plan du substrat et orienté suivant 3 directions préférentielles à  $60^\circ$  les unes des autres, comme le montre la distribution des angles (Figure IV.6) réalisée à partir de l'observation MEB de la figure IV.5. On remarque aussi la présence de quelques objets cubiques déposés sur la surface. Sur la zone masquée du substrat, *i.e.* sans Pt, la croissance de nanostructures de Fe est absente. On détecte seulement quelques objets cubiques. Ceci semble confirmer que ces objets résultent d'une nucléation homogène en solution, et ceux-ci se déposent ensuite sur la surface du substrat. Cela montre que la croissance de Fe se déroule exclusivement sur la couche de Pt(111).

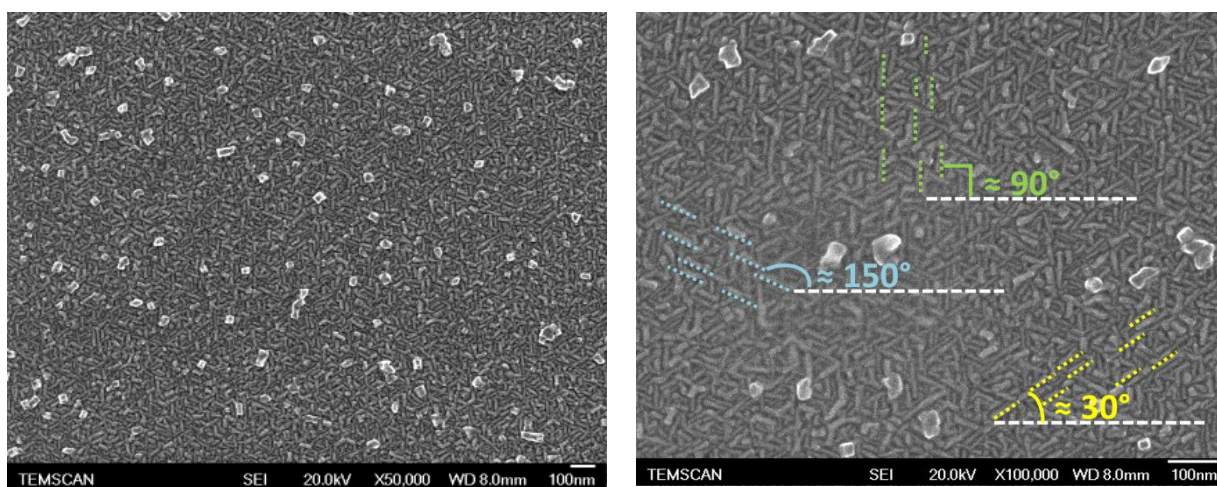


Figure IV.5. Images MEB de nanostructures de Fe sur Pt(111) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3 bar) pendant 24h.

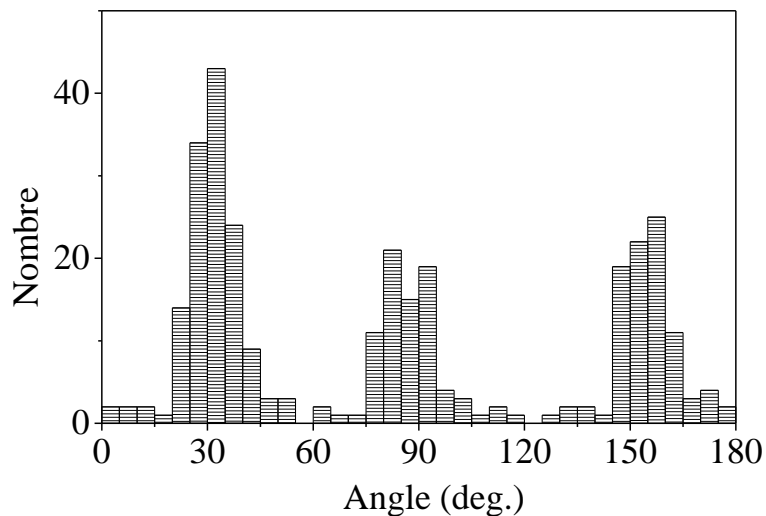


Figure IV.6. Distribution d'angles mesurés entre les grands axes des nanostructures observées.

Pour des temps de réaction plus élevés (48, 72 et 168 heures), la croissance des nanostructures de Fe devient similaire au niveau des 3 directions de croissance planaires préférentielles (Figure IV.7, IV.8 et IV.9). Pour les croissances obtenues après 168 heures de réactions, les structures ressemblant à des bâtonnets semblent avoir une épaisseur plus importante, tout en conservant la même périodicité de  $60^\circ$  entre les directions de croissance.

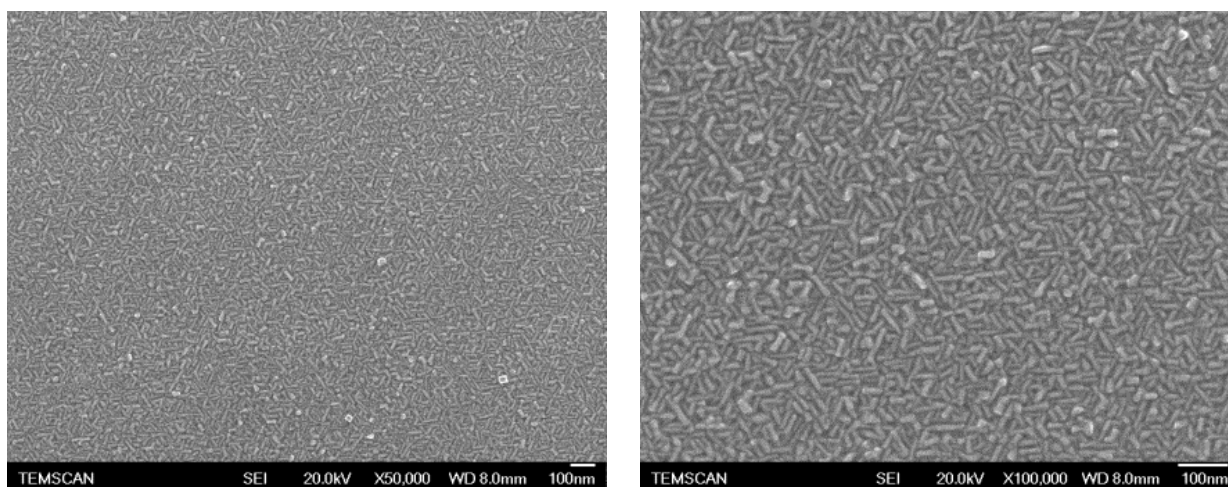


Figure IV.7. Observations MEB d'une croissance de nanostructures de Fe sur du Pt(111) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3 bars) pendant 48h.

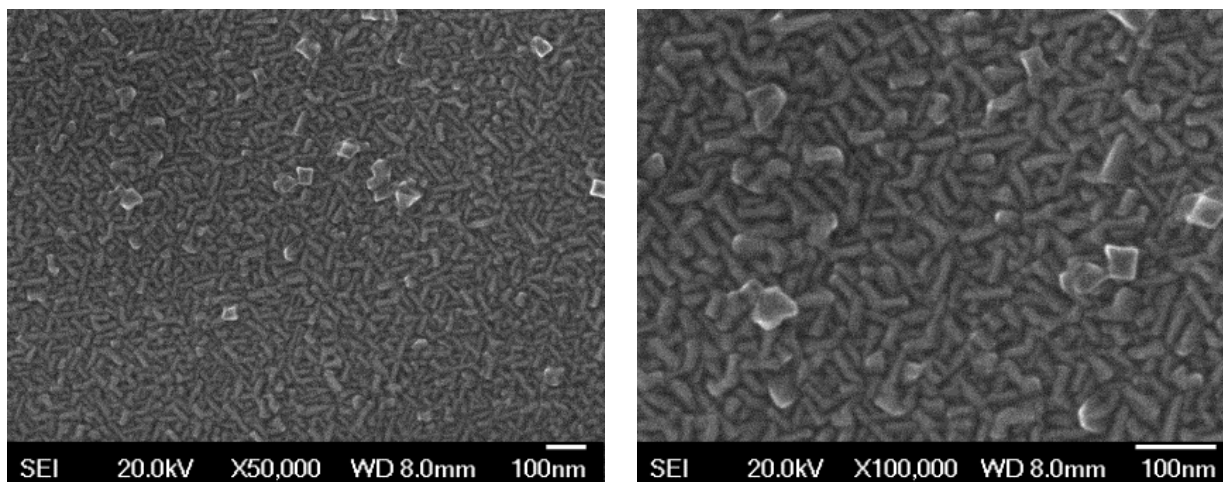


Figure IV.8. Images MEB de nanostructures de Fe sur Pt(111) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, avec  $[Fe]=2.5mM$ , à  $150^{\circ}C$  sous  $H_2$  (3 bars) pendant 72 h.

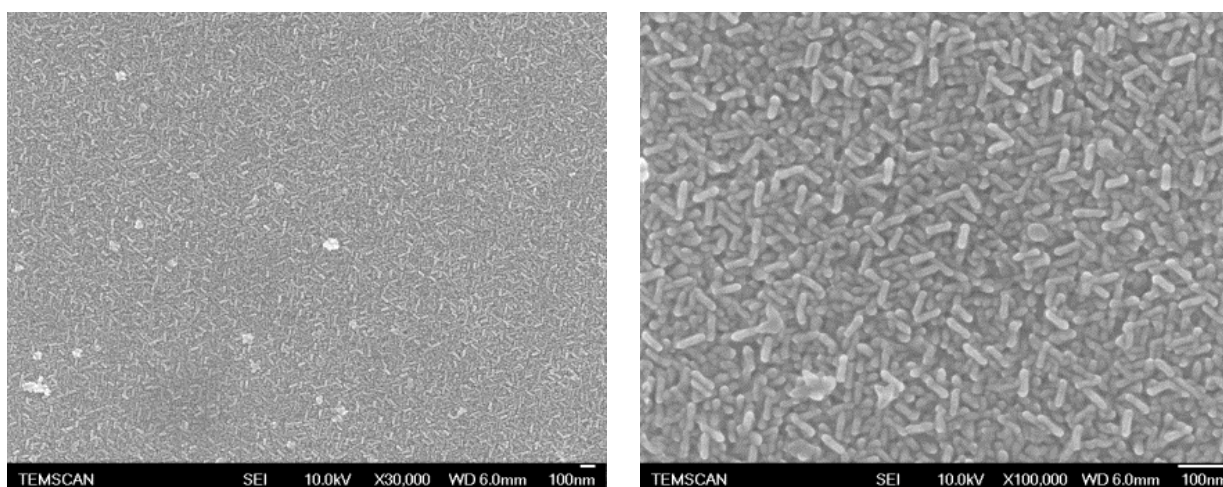


Figure IV.9. Observations MEB d'une croissance de nanostructures de Fe sur du Pt(111) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à  $150^{\circ}C$  sous  $H_2$  (3 bars) pendant 168h.

Les observations MET d'un échantillon préparé à partir du surnageant de la solution à la fin de la réaction de 72 heures sont représentées sur la figure IV.10. Elles montrent la formation de structures cubiques de Fe semblant présentées des faces creuses et des structures d'octopodes.

Il est à noter que la quantité de ces structures est faible ce qui indique que la nucléation homogène est limitée en présence du substrat.

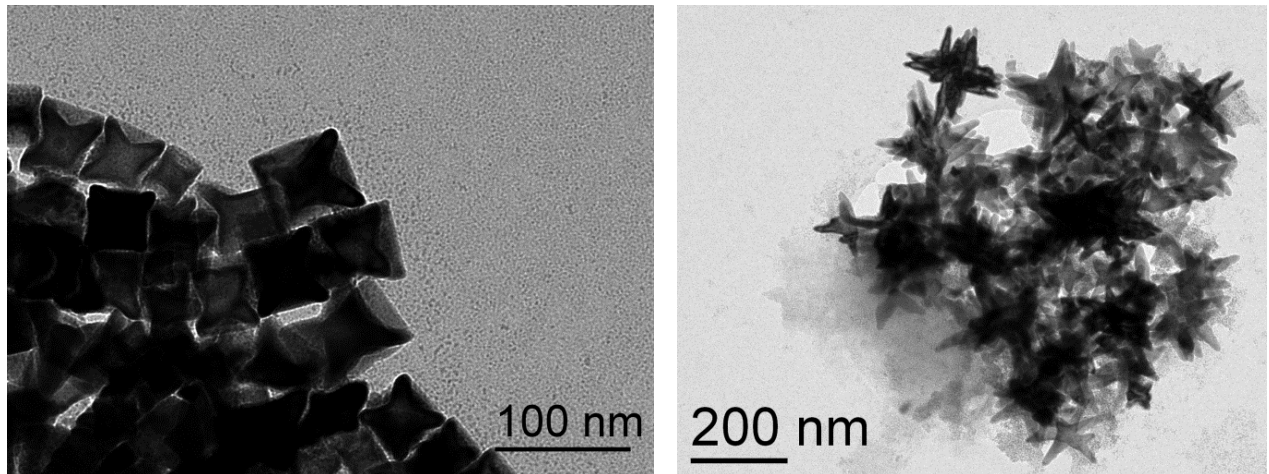


Figure IV.10. Images MET des nanostructures de Fe formées en solution.

### III.1.b. Etudes structurales de films de Fe sur Pt(111)

Les propriétés cristallines des films de Fer nanostructurés sur Pt(111) ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD) et microscopie électronique à balayage et en transmission.

En configuration symétrique, le diffractogramme XRD obtenu après une synthèse de nanostructures de Fe de 72 h est présenté sur la figure IV.11. Il met en évidence le caractère métallique du Fe et indique que les plans (110) du Fe cc sont parallèles aux plans Pt(111) (et  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ) : le Fe croit (110) sur Pt(111).

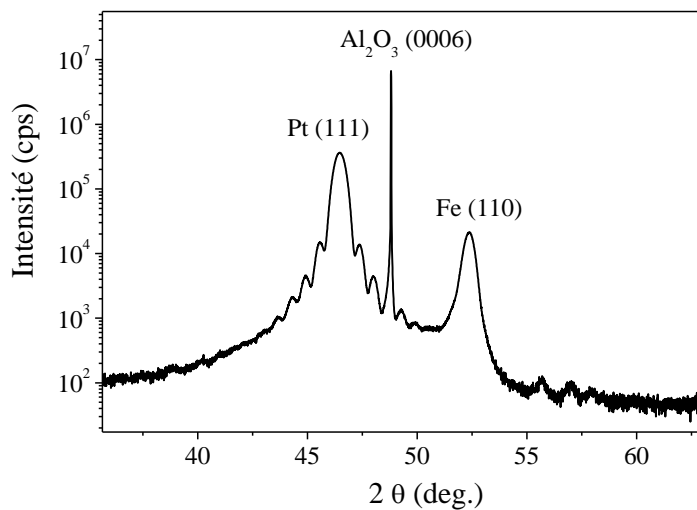


Figure IV.11. Diffractogramme XRD en configuration symétrique d'un film nanostructuré de Fe sur Pt(111)(20nm)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1,  $[\text{Fe}]=2.5$  mM, à 150°C sous  $\text{H}_2$  (3bar) pendant 72 h. Les pics non indexés correspondent aux réflexions du porte-échantillon.



Afin de déterminer l'orientation cristalline du Fe dans le plan de croissance, on réalise un  $\varphi$ -scan sur les réflexions Fe{200} (soit à  $\chi = 45^\circ$ ). La mesure présentée sur la figure IV.12 montre 6 pics avec une périodicité de  $60^\circ$ . Dans le cas d'une croissance purement monocristalline de Fe en orientation de croissance (110), les réflexions {200} devraient apparaître avec une périodicité de  $180^\circ$  en  $\varphi$ -scan, comme indiqué sur la figure IV.13 qui illustre l'orientation des plans {200} par rapport à un plan (110). Etant donné la périodicité de  $60^\circ$  observée expérimentalement, on pourra conclure que les cristallites de Fe sont orientées suivant 3 directions dans le plan du substrat, désorientée de  $120^\circ$  entre elles. Ces trois variants d'orientation sont illustrés sur la figure IV.14. Cela confirme la croissance épitaxiale des nanostructures de Fe sur Pt(111), avec 3 variants suivant la direction [001] du Fe.

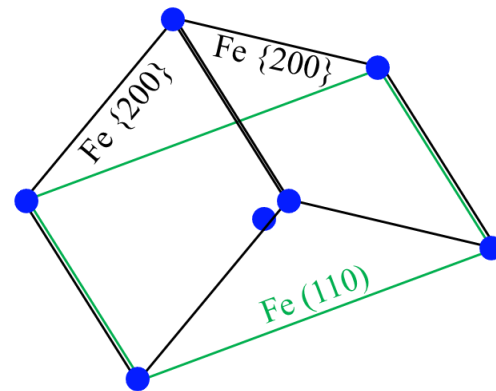
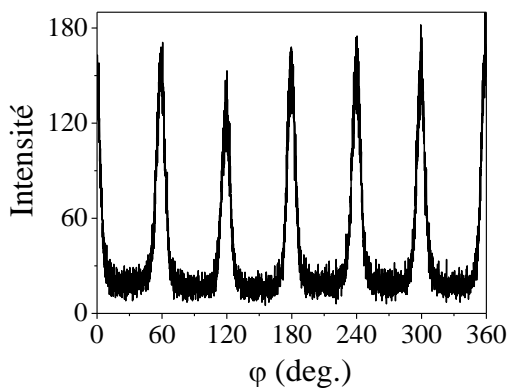


Figure IV.12.  $\varphi$ -scan des plans Fe{200} après synthèse de Fe sur Pt(111)(20nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, [Fe]=2.5 mM, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 72 h.

Figure IV.13. Représentation de deux plans de la famille Fe{200} par rapport à un plan Fe(110).

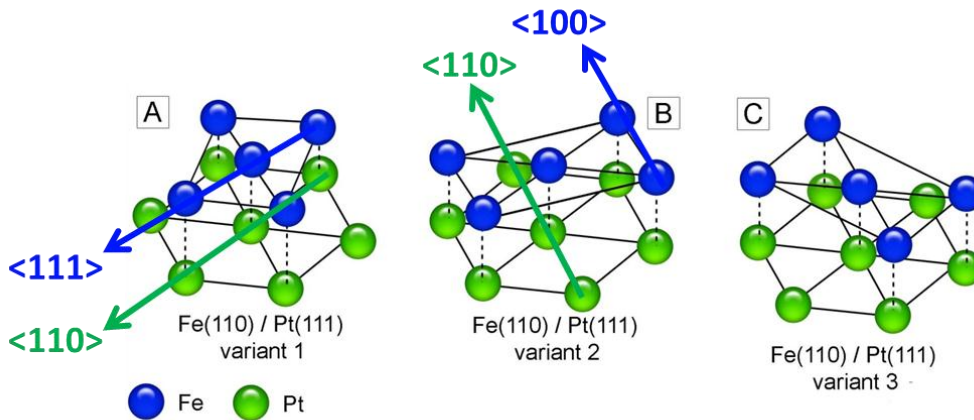


Figure IV.14. Représentation schématique des 3 variants d'orientation des plans Fe{110} sur Pt(111).

Une figure de pôles de la réflexion des plans {200} du Fe est représentée sur la figure IV.15. Vu qu'elle regroupe les  $\varphi$  scan pour les valeurs de  $\chi$  de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ , à  $\chi = 45^\circ$  on observe nettement les 6 spots relatifs aux 3 variants de la croissance du Fe.

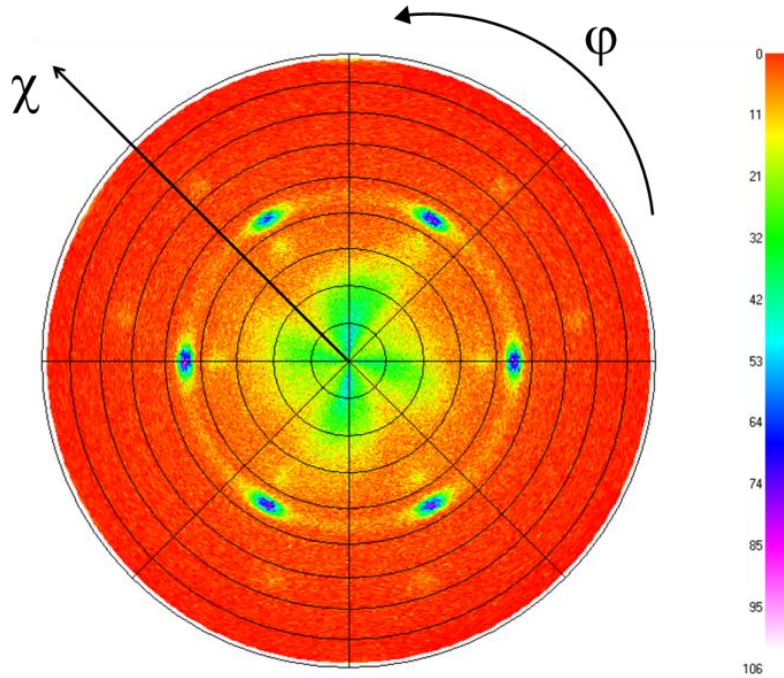
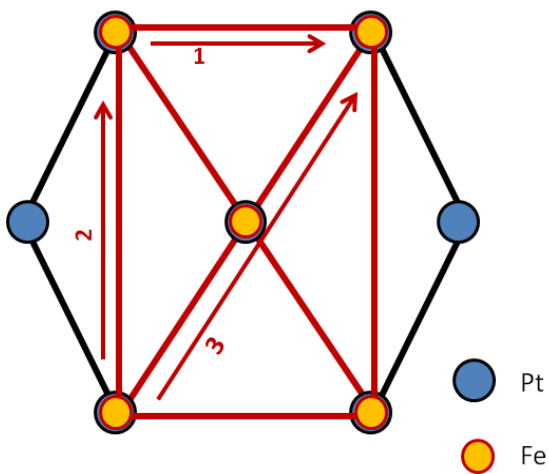


Figure IV.15. Figure de pôles des réflexions Fe{200}.

La croissance de Fe(110) sur Pt(111) s'accompagne du désaccord de paramètres de maille représenté sur la figure IV.16. Les paramètres de maille du Pt(cfc) et Fe(cc) sont 0.3192 nm et 0.2863 nm respectivement.



$$\eta_1 = (a_{\text{Fe}} - a_{\text{Pt}}/\sqrt{2}) / (a_{\text{Pt}}/\sqrt{2}) = +3.3\%$$

$$\eta_2 = (a_{\text{Fe}}\sqrt{2} - a_{\text{Pt}}\sqrt{3}/2) / (a_{\text{Pt}}\sqrt{3}/2) = -15.6\%$$

$$\eta_3 = (a_{\text{Fe}}\sqrt{3} - a_{\text{Pt}}\sqrt{2}) / (a_{\text{Pt}}\sqrt{2}) = -10.5\%$$

Figure IV.16. Représentation schématique des plans du Fe(110) et ceux du Pt(111) et calcul du désaccord de paramètres de maille existant suivant différentes directions.



Dans la littérature, la croissance de couches ultra-minces de Fe sur Pt(111) par épitaxie par jets moléculaires (MBE) débute par une croissance couches par couches [CHEN2007] puis à partir de 3 couches atomiques, des îlots de Fe commencent à apparaître. Les plans de Fe(110) obtenus sont parallèles aux plans Pt(111), comme dans notre cas. Cette orientation des plans de croissance est alors commune pour les films de Fe dont la croissance s'opère sur les surfaces métalliques de symétrie 6, comme déjà cité sur l'Au(111) [DEKADJEVI2009].

On réalise des observations MET en coupe transverse d'un film nanostructuré de Fe obtenu après une réaction de 72 h sur Pt(111). Les clichés présentés sur la figure IV.17 montrent l'apparition d'un film de Fe d'une épaisseur de 65 nm environ. Ce film semble continu et est constitué de grains de près de 30 nm de taille latérale.

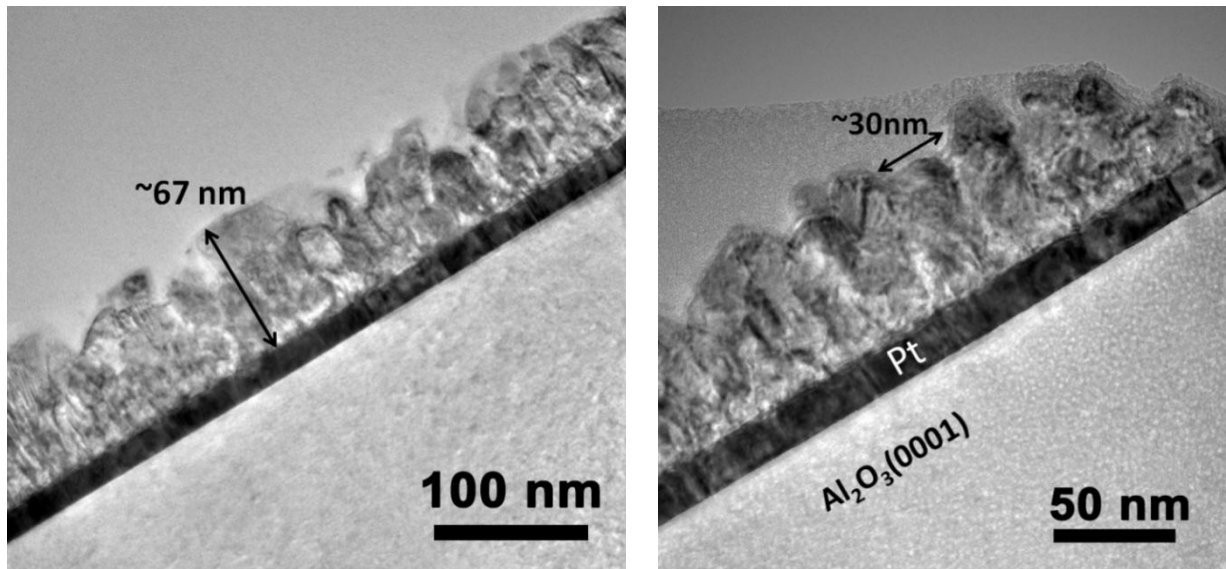


Figure IV.17. Observation MET à faible grandissement en coupe transverse d'un film nanostructuré de Fe sur Pt(111) avec Fe/LA/HDA=1/2/1 à 150°C pendant 72 heures.

Les observations HRTEM réalisées à l'interface Fe /Pt confirment la croissance épitaxiale des nanostructures du Fe sur le Pt. Dans l'observation de la figure IV.18, on détecte deux grains de Fe qui présentent la même direction de croissance, *i.e.* Fe(110) sur Pt(111), mais dont l'orientation dans le plan diffère. En effet, les transformées de Fourier dans les zones du Pt et des deux grains indiquent, pour le premier grain une relation d'épitaxie : Fe(110)[-111]//Pt(111)[02-2], et pour le second : Fe(110)[001]//Pt(111)[02-2].

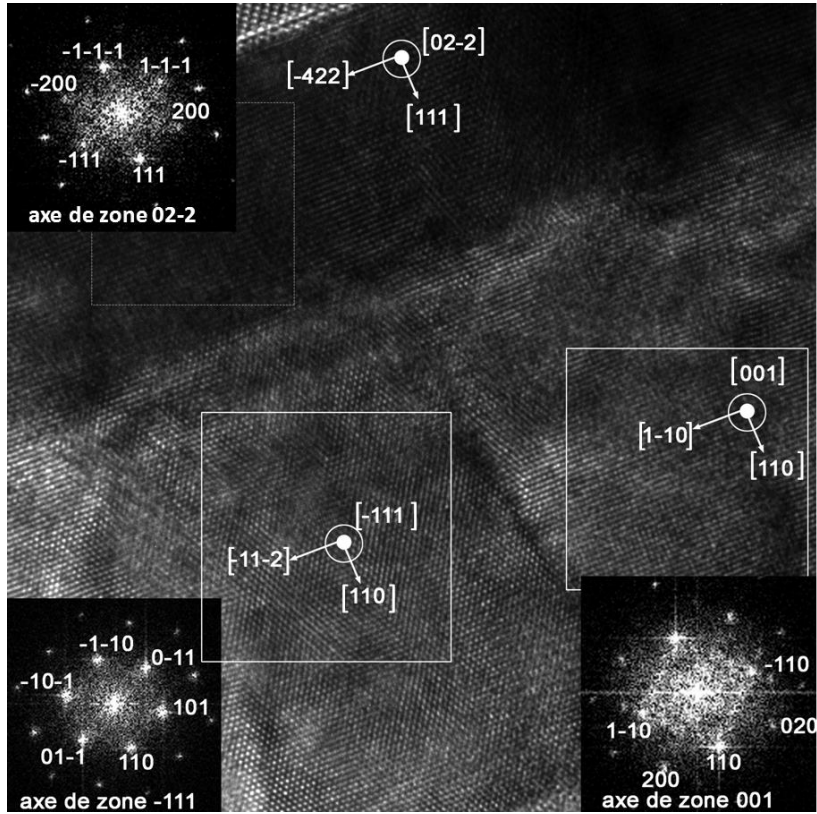


Figure IV.18. Cliché HRTEM en coupe transverse d'un film de nanostructures de Fe(110) à l'interface avec Pt(111), et transformées de Fourier réalisées dans différentes zones.

Nous représentons sur la figure IV.19 le plan Pt (111) avec la famille de directions  $\langle 110 \rangle$ , axe de zone du Pt, et le plan (110) du Fe, avec les familles des directions  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  qui représentent aussi les axes de zone respectifs des deux grains de Fe observés. Les deux grains observés ont pour orientation : Fe[-111] // Pt[02-2] et Fe[001] // Pt[02-2] respectivement. Ceci est en accord avec les mesures XRD : on constate que ces deux variants correspondent aux variants A et B de la figure IV.14.

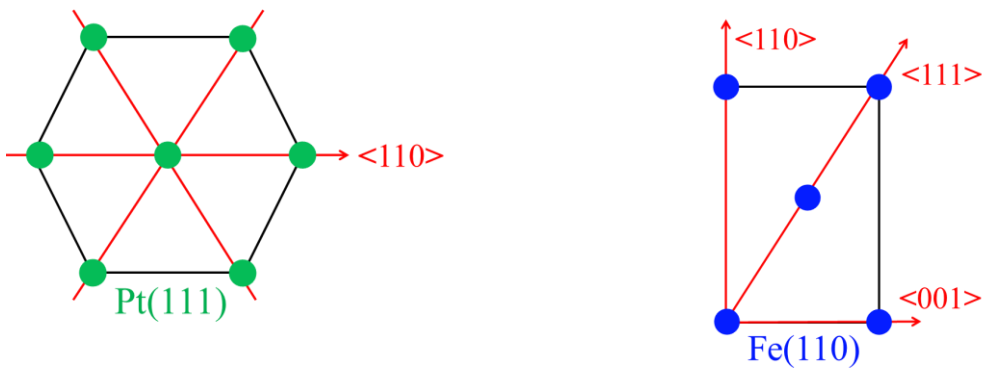


Figure IV.19. Représentations schématiques des plans (111) du Pt et (110) du Fe cc.

### III.1.c. Propriétés magnétiques de films de Fe sur Pt(111)

La croissance du film des nanostructures de Fe a été réalisée sur un substrat d'une surface de  $3.4 \times 3.4 \text{ mm}^2$  afin de pouvoir réaliser des mesures magnétiques au sein du VSM pour lequel la taille des échantillons est limitée. Après une réaction de 72 h, une couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 100 nm est déposée sur la surface du Fe (dépôt RF, sans  $\text{O}_2$ ) afin d'éviter son oxydation pendant le transfert entre la boîte à gants et le VSM.

Les mesures des cycles d'aimantation de la couche de Fer ont été réalisées à 300 K et 4 K, en appliquant le champ magnétique suivant une direction planaire de la couche ou perpendiculairement. Les mesures à 4 K ont été obtenues après un refroidissement sous champ de +50kOe. Les cycles obtenus sont représentés sur les figure IV.20 et IV.21.

Le caractère ferromagnétique du Fe est bien clair, et pour ce film de Fe de 65 nm d'épaisseur, on obtient une anisotropie clairement planaire avec des directions facile et difficile bien distinctes l'une de l'autre. Il a été montré qu'à partir de 1.5 monocouches, un film de Fe déposé sur du Pt(111) par MBE, l'axe d'anisotropie du film devient planaire [CHEN2007].

Le tableau IV.1 résume les valeurs des champs coercitifs, des rémanences et des champs d'échanges mesurés pour chaque température.

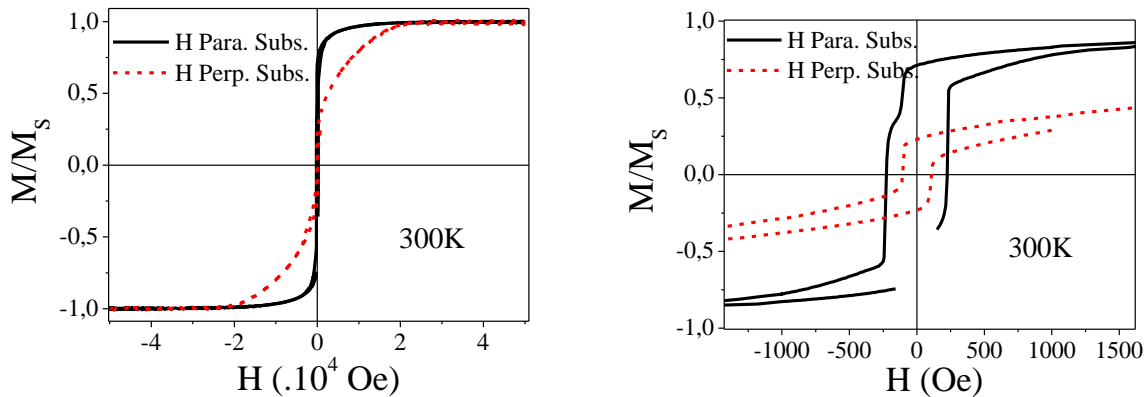


Figure IV.20. Cycles d'hystérésis  $M(H)$  à deux échelles différentes d'un film de Fe sur Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 300K pour deux configurations du champ magnétique appliqué (planaire et perpendiculaire au substrat).

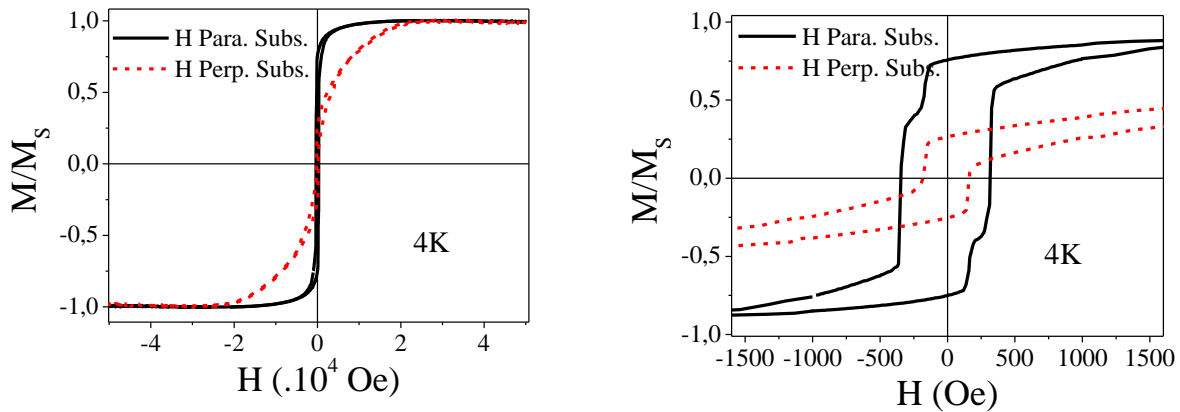


Figure IV.21. Cycles d'hystérésis  $M(H)$  à deux échelles différentes d'un film de Fe sur Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 4 K pour deux configurations du champ magnétique appliqué (planaire et perpendiculaire au substrat).

Configuration	300K		4K	
	Planaire	Perpendiculaire	Planaire	Perpendiculaire
H <sub>C</sub> (Oe)	226	104	333	172
H <sub>EB</sub> (Oe)			-13	-11
M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub>	0.71	0.23	0.76	0.26

Tableau IV.1. valeurs des champs coercitifs  $H_C$ , des champs d'échange  $H_{EB}$  et de la rémanence  $M_R/M_S$  mesurées à 300 K et 4 K, en appliquant le champ dans la direction planaire ou perpendiculaire, sur un film de Fe/Pt(111).

Malgré la protection de nos nanostructures magnétiques, la présence d'échange bias traduit la présence d'une couche d'oxyde de Fe, notamment résultante de l'oxydation des nanostructures de Fe à l'intérieur de la boîte à gants (dans laquelle le taux d'oxygène et d'eau n'est jamais nul mais inférieur à 0,1 ppm dans le meilleur des cas), et/ou l'oxydation de Fe éventuellement non couvert par le dépôt de protection au cours du transfert de substrat entre la boîte à gants et le VSM (par exemple, les faces latérales du substrat).

Bien que la couche obtenue soit structurée et constituée d'une assemblée de nanoparticules, en première approximation c'est l'anisotropie de forme de la couche qui va dominer et aboutir à une anisotropie planaire. A température ambiante, l'anisotropie de forme d'une couche continue de Fer est de  $2\pi M_S^2 = 18.2 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> (avec  $M_S(\text{Fe})(293 \text{ K}) = 1700$  emu/cm<sup>3</sup>) correspondant à un champ d'anisotropie  $H_K = 21400$  Oe. Les faibles valeurs du champ coercitif montrent que la structuration du Fe impose un retournement de l'aimantation par nucléation/propagation de parois qui déterminent probablement le champ de retournement.

En appliquant le champ magnétique suivant la direction planaire du substrat, on remarque deux retournements dans le cycle d'hystérésis, symétrique par rapport à l'axe des aimantations (Figure

IV.20 à 300 K et IV.21 à 4 K). Parmi les différentes hypothèses, cet effet peut être lié à la présence de nano-objets déposés sur la surface (Figure IV.8), ceux-ci pouvant présenter une valeur de champ coercitif différente de celle du film de Fe, même s'ils ressentent un champ d'interaction dû à la couche. Ce retournement s'opère autour de 105 Oe à 300 K et 160 Oe à 4 K.

### III.2. Croissance de films de Fe sur d'autres surfaces cristallines de symétrie 6

Après l'étude de la croissance de films nanostructurés de Fe sur Pt(111), on s'intéresse à la décomposition du même précurseur de Fe sur d'autres surfaces métalliques de symétrie 6, mais de nature chimique et de paramètres de maille différents comme le Co(0001) et Au(111).

#### III.2.a. Croissance de films de Fe sur Co(0001)

On réalise la croissance des nanostructures de Fe sur une couche de Co(0001) obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat monocristallin de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (Annexe partie II.B). Les conditions de synthèse sont similaires à celles utilisées jusqu'alors, (avec des concentrations respectives Fe/LA/HDA = 1/2/1, décomposé à 150°C sous 3 bars d'H<sub>2</sub>). A la fin de la réaction, le substrat est lavé au toluène et les observations MEB (Figure IV.22) après une décomposition durant 72 h montrent un réseau de nanostructures similaire à celui obtenu sur Pt(111).

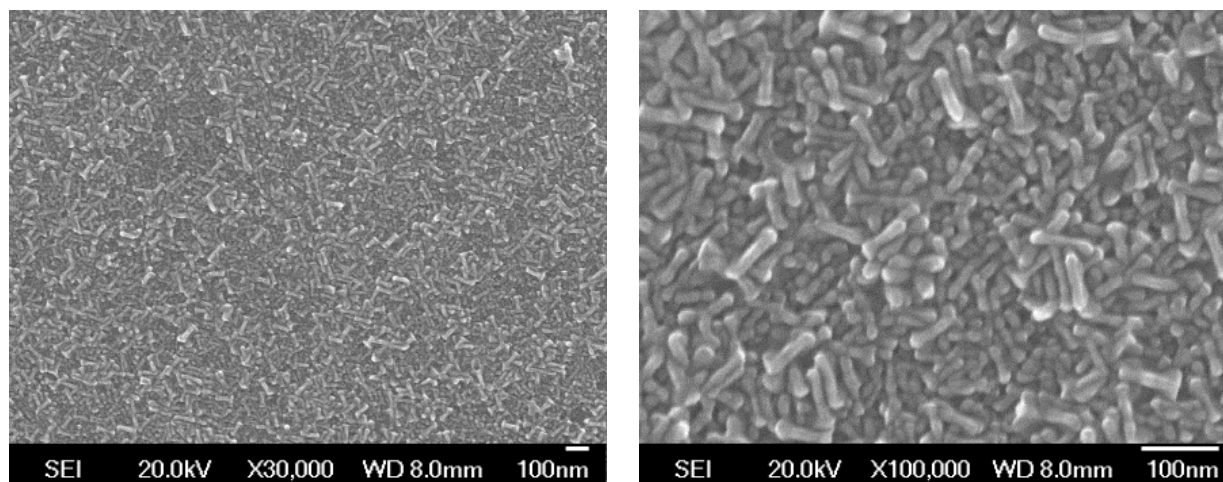


Figure IV.22. Images MEB de nanostructures de Fe sur Co(0001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 72h.

Le diffractogramme XRD obtenu en configuration symétrique de la couche est présenté sur la figure IV.23.

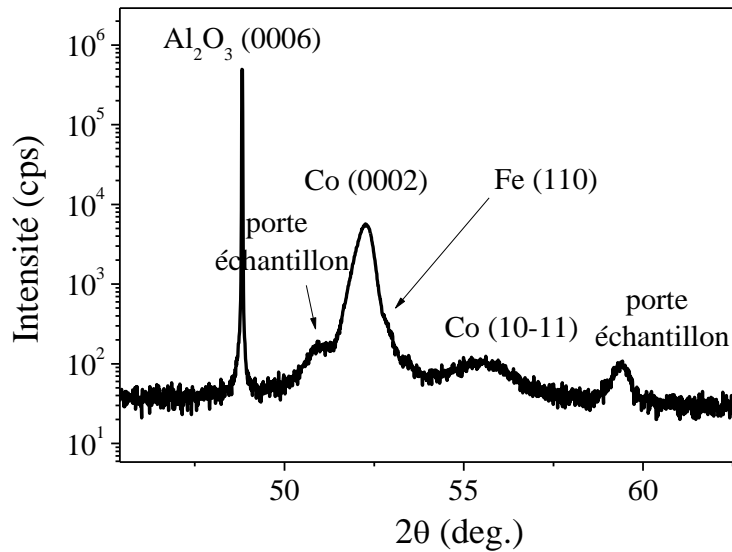


Figure IV.23. Diffractogramme XRD en configuration symétrique d'un film de nanostructures de Fe sur Co(0001)(20nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

Dans l'hypothèse d'une croissance du Fe selon (110) sur la couche du Co(0001) (comme dans le cas de la croissance sur le Pt(111)), le pic (110) du Fe est supposé diffracter à  $2\theta = 52.35^\circ$ , angle autour duquel on observe le pic du Co(0002) ( $2\theta = 52.25^\circ$ ). Cela peut expliquer le fait que l'on n'observe pas le pic Fe(110) puisqu'il est confondu avec le pic Co(0002).

Afin de contourner ce problème et identifier la croissance de Fe *a priori* selon (110), on réalise une mesure en configuration asymétrique et plus particulièrement un  $\varphi$ -scan sur les réflexions Fe {200} (soit à  $\chi = 45^\circ$ ). Avec ce type de mesure asymétrique, notre but est de faire diffracter ces plans formant un angle de  $45^\circ$  avec les plans de croissance Fe{110} (Figure IV.13). La mesure présentée sur la figure IV.24 montre 6 pics avec une périodicité de  $60^\circ$ , comme dans le cas de la croissance de Fe sur la surface de Pt(111). Dans ce cas également, on pourra conclure que les cristallites de Fe sont orientées suivant 3 directions dans le plan du substrat, avec une périodicité de  $120^\circ$  (Figure IV.25). Ainsi le raisonnement est similaire à celui présenté dans le cas de la croissance de Fe sur Pt(111).

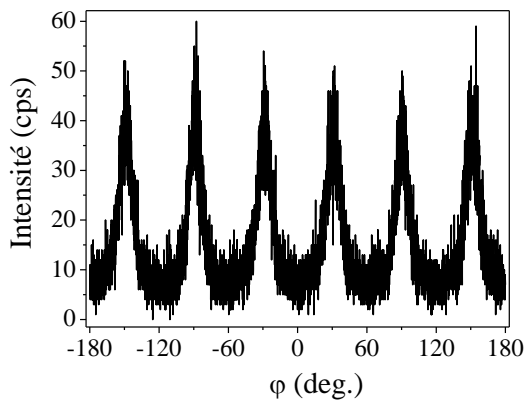


Figure IV.24.  $\phi$ -scan des plans  $Fe\{200\}$  après synthèse sur  $Co(0001)/Al_2O_3(0001)$ .

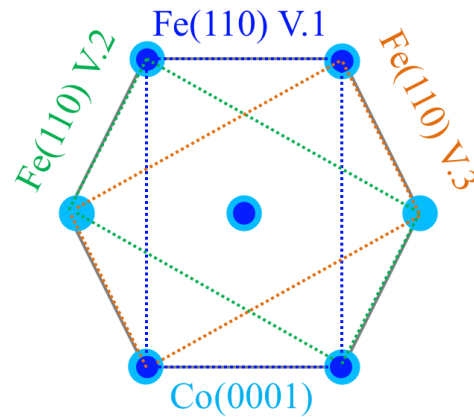


Figure IV.25. Représentation schématique de la superposition de plans  $Fe(110)$  sur  $Co(0001)$  suivant 3 variants d'orientation planaire possibles.

Dans le cas de la croissance  $Fe(110)$  sur  $Co(0001)$ , les désaccords paramétriques suivant les 3 directions définies dans la figure IV.16 sont de  $\eta_1 = +14.3\%$ ,  $\eta_2 = -6.6\%$  et  $\eta_3 = -1.0\%$  par rapport à la maille du Co. Dans le cas de la croissance sur la couche de Co, ce désaccord est inférieur à celui déterminé par rapport à Pt.

### III.2.b. Croissance de films de Fe sur $Au(111)$

La même réaction de synthèse de Fe est réalisée en présence d'un substrat d' $Au(111)(20nm)/Cr(5nm)/SiO_2/Si$ . La couche d'Au est alors une couche texturée (111) (Annexe partie II.D) : le film est constitué de cristallites coalescés présentant des plans de croissance (111) mais orientés aléatoirement dans le plan du substrat.

La réaction est arrêtée au bout de 72 heures, et après son lavage au toluène, le substrat est observé au MEB (Figure IV.26). D'après les observations MEB, on remarque l'absence d'orientation préférentielle des nanostructures de Fe dans le plan du substrat. On remarque également la présence de nano-objets déposés sur la surface. Ils ne sont pas nombreux mais leur présence montre l'existence d'une faible nucléation homogène en solution qui accompagne la nucléation hétérogène sur le substrat.

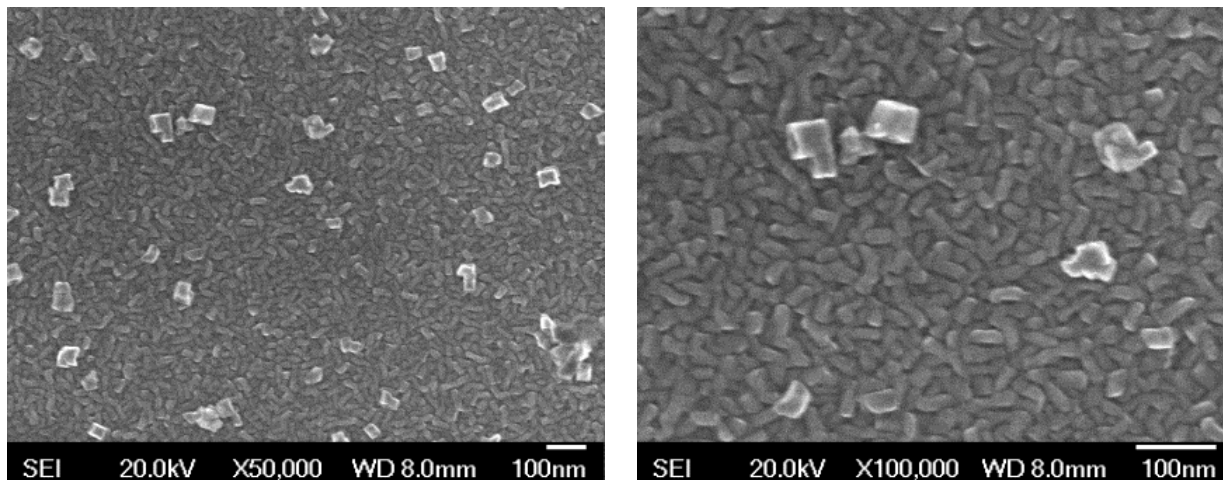


Figure IV.26. Observations MEB de nanostructures de Fe sur Au(111) texturé après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous  $H_2$  (3 bars) pendant 72h.

Le diffractogramme XRD obtenu en configuration symétrique après une synthèse de nanostructures de Fe sur Au(111) est présenté sur la figure IV.27. Il met bien en évidence le caractère métallique du Fe, et indique que les plans (110) du Fe cc sont parallèles aux plans Au(111) et Si(004). Comme dans le cas de la croissance de Fe sur Pt(111) et Co(0001), le Fe croit (110) sur Au(111).

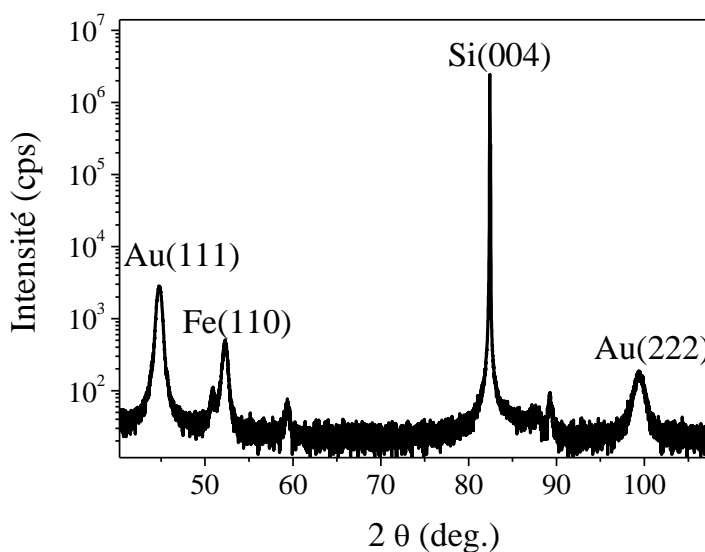


Figure IV.27. Diffractogramme XRD en configuration symétrique d'un film de nanostructures de Fe sur Au(111)/Si(001). Les pics non indexés correspondent aux réflexions du porte-échantillon.



Comme dans les cas précédent de croissance de Fe sur Pt(111) et Co(0001), un  $\varphi$  scan des réflexions Fe{200} (à  $\chi = 45^\circ$ ) doit permettre de déterminer l'orientation cristalline du Fe dans le plan de croissance. La mesure, présentée sur la figure IV.28, montre l'absence de la périodicité des pics déjà observée dans ce type de mesure sur les films de Fe sur Pt(111) et Co(0001). Cela est très probablement lié aux propriétés cristallographiques de la couche Au texturée dans ce cas, ce qui induit une croissance des nanostructures de Fe dans différentes directions planaires du substrat. Deux pics mal définis, espacés d'un angle proche de  $195^\circ$ , sont détectés. Cela pourrait résulter de la diffraction d'une famille de cristallites dont l'orientation dans le plan est majoritaire par rapport aux autres cristallites. Une orientation préférentielle des cristallites de Fe est induite par la couche mince texturée de l'Au. Un  $\varphi$  scan des réflexions Au{220} (à  $\chi = 35.26^\circ$ ) permet de déterminer l'orientation cristallographique de l'Au dans le plan du substrat. En effet, le diffractogramme obtenu représenté dans la figure IV.29 montre deux pics, espacés aussi de  $195^\circ$ . Cela montre qu'une orientation préférentielle des cristallites d'Au dans le plan du substrat induit l'orientation préférentielle des structures de Fe obtenue.

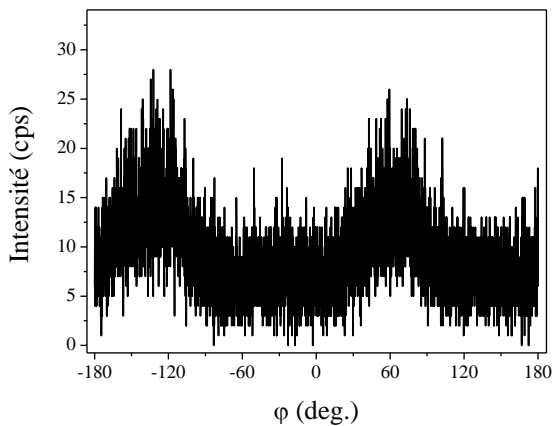


Figure IV.28.  $\varphi$  scan des plans Fe{200} après synthèse de Fe sur Au(111)/Si(001).

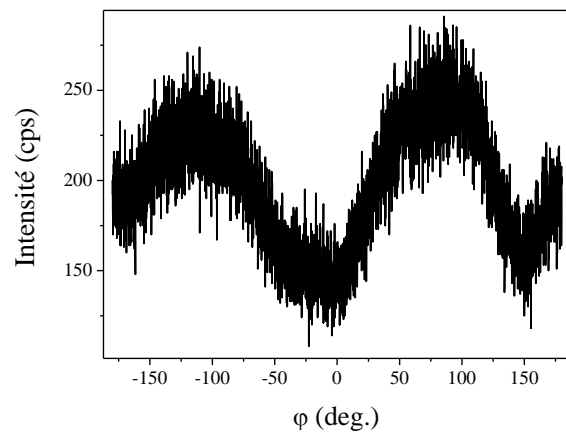


Figure IV.29.  $\varphi$  scan des plans Au{220} après synthèse de Fe sur Au(111)/Si(001).

Des observations MET en coupe transverse montrent le film de Fe constitué de cristallites coalescées (Figure IV.30). Ces cristallites de tailles de 25 nm environ croissent suivant (110). Les transformées de Fourier sur les clichés HRTEM dans 2 zones différentes de la couche de Fe (Figure IV.31) confirment la croissance Fe(110) sur Au (111).

Le désaccord de paramètre de maille entre Au et Fe suivant les trois directions définies dans la figure IV.16 sont  $\eta_1 = -0.6\%$ ,  $\eta_2 = -18.9\%$  et  $\eta_3 = -13.9\%$ . Ce désaccord de paramètre de maille est plus important que celui entre la maille du Fe(110) et du Pt(111) ou Co(0001). Malgré cela, un film structuré de Fe est obtenu sur Au(111), ce qui montre que la fiabilité de cette méthode de croissance malgré les désaccords importants entre les paramètres de mailles du Fe et de la surface de croissance.

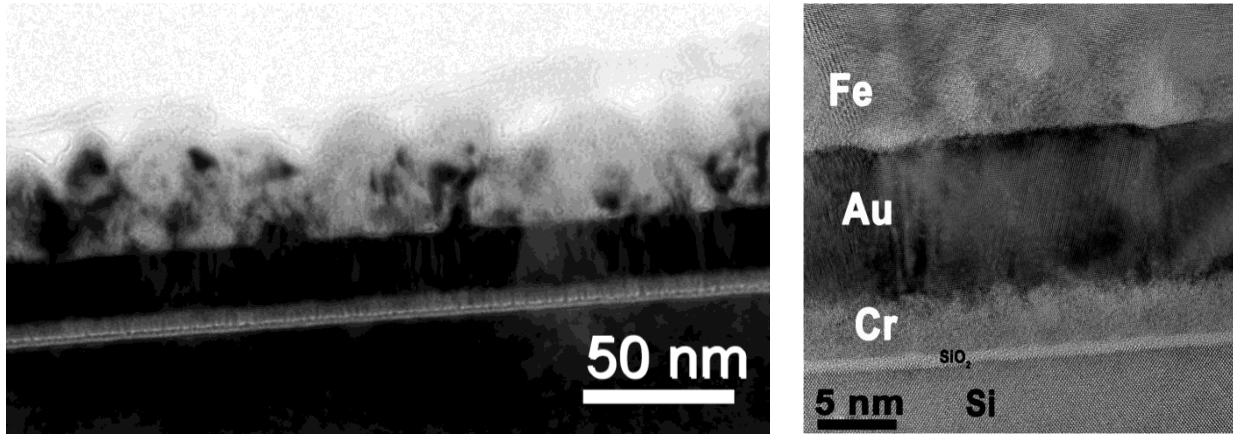


Figure IV.30. Observations MET à faible grandissement d'une coupe transverse d'un film de Fe sur Au(111).

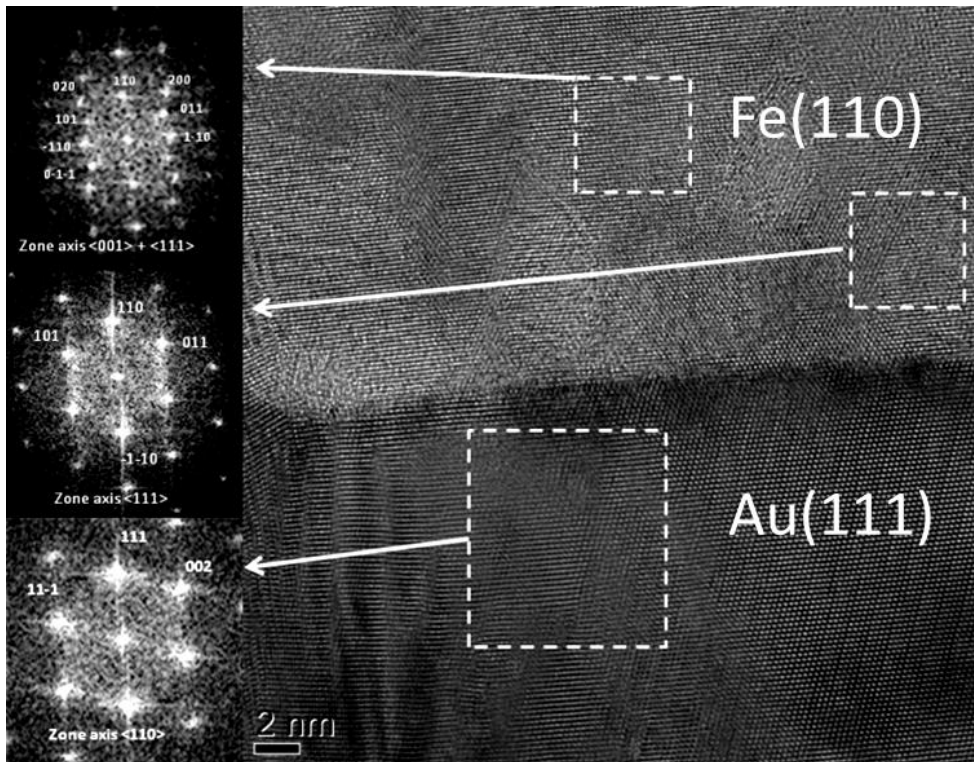


Figure IV.31. Observation HRTEM d'une coupe transverse d'un film de nanostructures de Fe sur Au(111).

Ainsi par décomposition organométallique d'un précurseur de Fe et en présence d'une surface cristalline de symétrie 6, la réaction aboutit pour chaque système à l'obtention d'un film de Fe nanostructuré. Les couches obtenues sont épaisses (~65 nm sur le Pt(111)) avec un facettage de la surface caractéristique. L'orientation des cristallites dépend de la couche mince de départ. Elles

peuvent être épitaxiées dans le cas où la couche mince métallique est monocristalline et texturée si la couche mince métallique est texturée. Quel que soit la nature du substrat et malgré le grand désaccord de maille existant entre les plans de croissances des nanostructures du Fe et ceux du substrat, la croissance est similaire, selon le plan (110).

## **IV. Croissance de films de Fe sur des surfaces cristallines de symétrie 4**

Après l'étude de la croissance des films nanostructurés de Fe sur des surfaces métalliques de symétrie 6, nous nous sommes intéressés à l'influence de la symétrie du substrat sur la croissance obtenue.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la croissance de NBs/NFs de Co était grandement affectée par la symétrie du substrat avec notamment une croissance inclinée des fils par rapport à la normale au substrat lorsque celui-ci présente une surface cristalline métallique de symétrie 4. Dans cette partie, nous nous focalisons sur la croissance de Fe sur une couche mince de Pt(001). La couche mince de Pt(001) est préparée suivant le protocole décrit dans l'annexe partie II.F. Cette étude a été prolongée sur des substrats de nature différente à savoir une couche mince de Fe(001) dont la préparation est décrite également dans la partie II.H de l'annexe.

### **IV.1. Croissance de films de Fe sur Pt(001)**

Les conditions de réaction sont les mêmes que celles utilisées pour la croissance de Fe sur Pt(111) : Fe/LA/HDA = 1/2/1, [Fe] = 2.5 mM, à 150°C, et à la fin de la réaction, le substrat est lavé au toluène.

#### **IV.1.a. Etude de la cinétique de croissance de Fe/Pt(001)**

Dans le but d'essayer de comprendre la cinétique de la croissance du film de Fe structuré sur la surface du Pt(001), différents temps de la réaction ont été choisis entre 24 et 96 heures. Les observations MEB du film de Fe obtenu après 24 h sont présentées dans la figure IV.32.

Les observations MEB montrent que 24 heures de réaction sont suffisantes pour faire croître des nanostructures de Fe sur la totalité de la surface de Pt(001), avec un alignement particulier des arêtes des cubes de Fe suivant des directions préférentielles perpendiculaires.

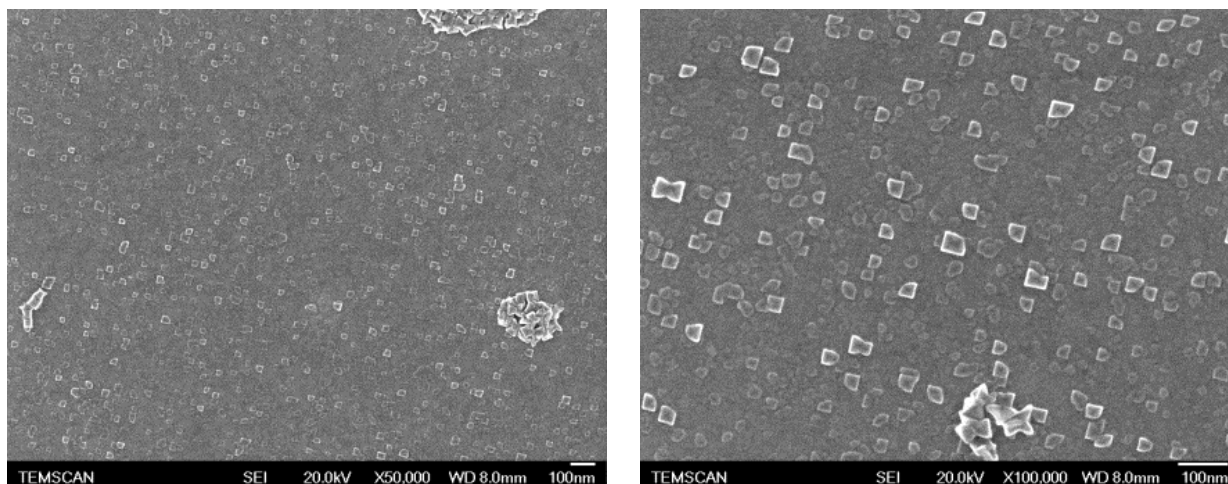


Figure IV.32. Images MEB de nanostructures de Fe sur Pt(001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 24 heures.

Les observations MEB de la surface du substrat après les réactions de 48, 72 et 96 heures sont présentées sur les figures IV.33, IV.34 et IV.35 respectivement. A part la géométrie mal définie des structures obtenues au bout de 48 heures de réaction, nous remarquons la présence de nanostructures de formes cubiques couvrant la totalité du substrat. Leur orientation sur la surface du substrat n'est pas aléatoire : leurs arêtes d'environ 35 nm semblent avoir des directions préférentielles suivant deux directions perpendiculaires. Hormis ces nanostructures cubiques alignées, la surface est couverte de nanocubes de Fe d'orientation aléatoire, qui eux semblent des nano-objets formés en solution par nucléation homogène puis déposés sur la surface.

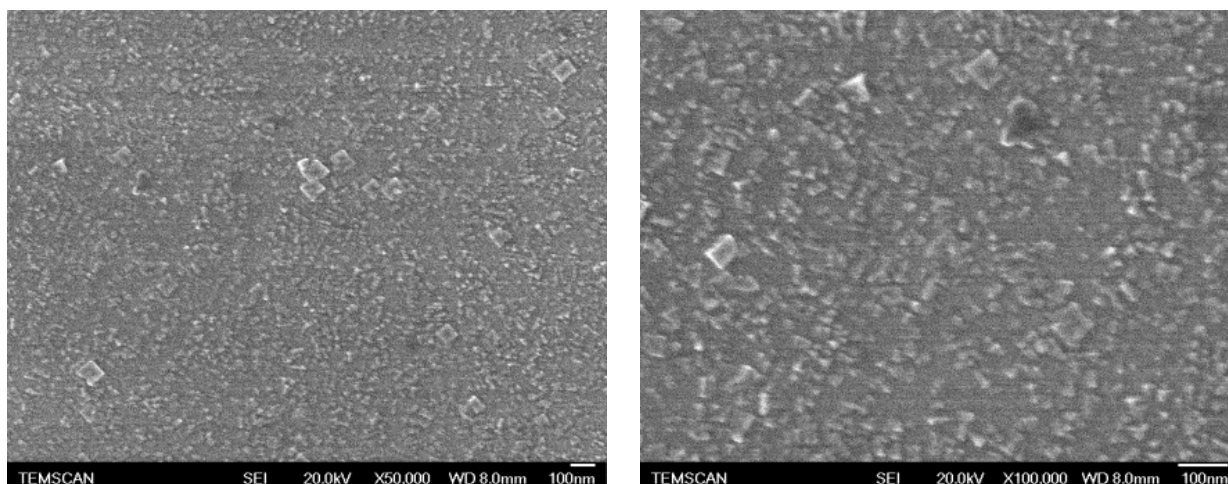


Figure IV.33. Images MEB de nanostructures de Fe sur Pt(001) après décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 48 heures.

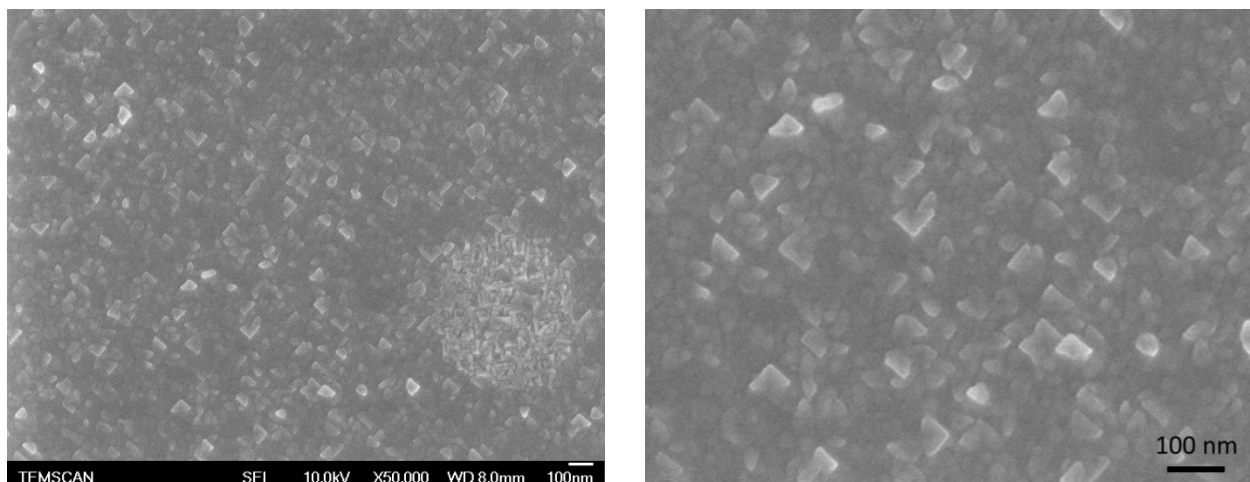


Figure IV.34. Images MEB de nanostructures de Fe sur Pt(001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, [Fe]=2.5mM, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 72 h.

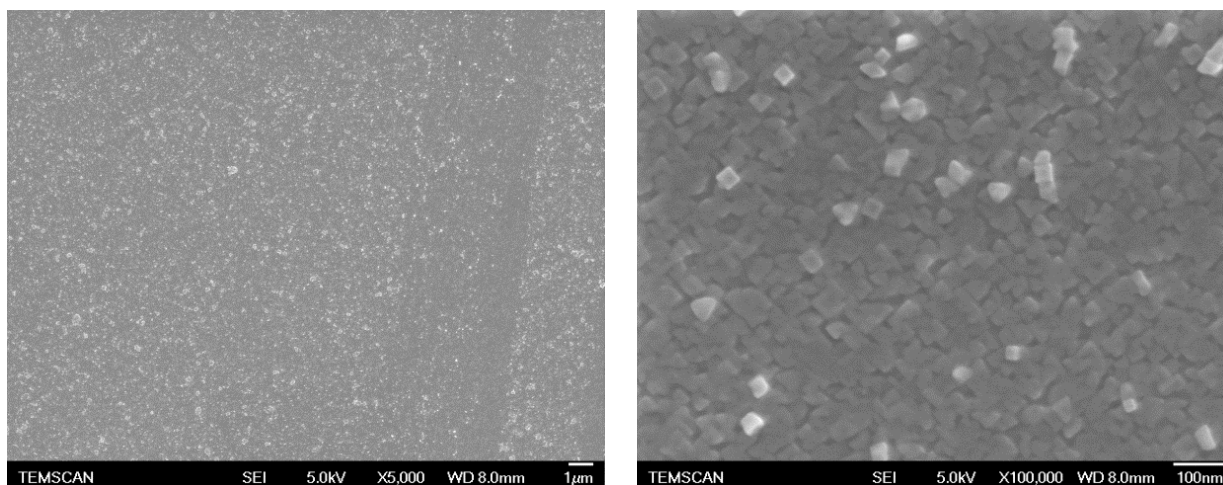


Figure IV.35. Observations MEB de nanostructures de Fe sur Pt(001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 96 heures.

Comme après 24 h de réaction, les arêtes des nanostructures cubiques observées sont alignées suivant une direction commune du substrat, ce qui montre que le temps de réaction n'affecte pas la morphologie des nanostructures de Fe obtenues.

L'observation MET d'un échantillon du surnageant de la solution prélevée en fin de réaction de 72 heures est présentée sur la figure IV.36. Cet échantillon présente des nanostructures de types cubes ou octopodes, similaires à ceux obtenus par nucléation homogène en présence d'une couche de Pt(111) (Figure IV.10). Dans ce cas également la nucléation homogène n'est pas complètement supprimée, et aboutit à la formation de nanostructures en solution, en quantité très faible.

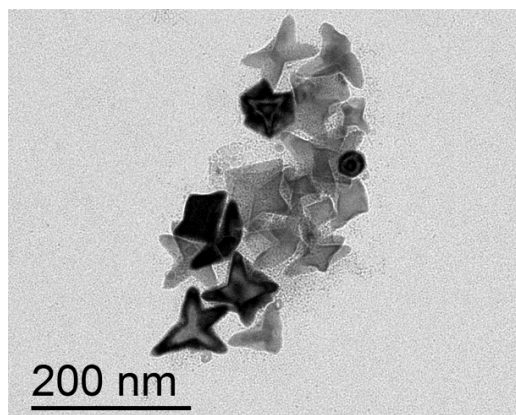


Figure IV.36. Image MET de nano-objets présents dans le surnageant de la solution de synthèse en fin de réaction avec  $Fe/LA/HDA=1/2/1$  à  $150^{\circ}C$ , après 72 heures, et en présence d'une couche de  $Pt(001)$ , montrant des nanostructures de Fe obtenues par nucléation homogène.

#### IV.1.b. Etudes structurales de films de Fe/ $Pt(001)$

Par des mesures XRD en configuration symétrique sur un substrat de  $Pt(001)$  après une synthèse de Fer de 72 h (Figure IV.37), il apparaît que le Fe croît selon la structure cc, avec des plans de croissances (001) parallèles aux plans  $Pt(001)$ . Entre les pics  $MgO(002)$  et  $Pt(002)$ , un pic de très faible intensité à  $52.02^{\circ}$  est détecté. Ce pic semble correspondre à la réflexion des plans  $Fe(110)$ . En comparant avec l'intensité du pic de  $Fe(002)$ , on déduit que la quantité de Fe en orientation de croissance (110) sur  $Pt(001)$  est toutefois faible.

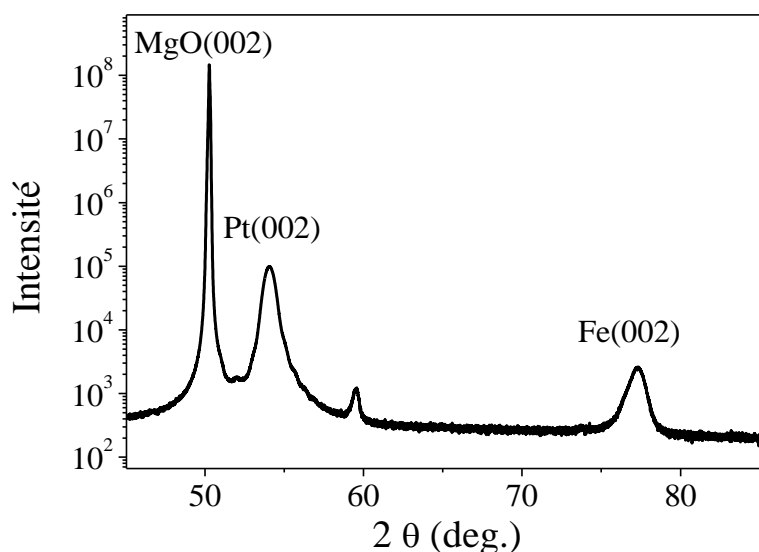


Figure IV.37. Diffractogramme XRD en configuration symétrique de nanostructures de Fe sur  $Pt(001)$  après la décomposition de  $Fe/LA/HDA=1/2/1$ , à  $150^{\circ}C$  sous  $H_2$  (3 bars) pendant 72 heures. Le pic à  $59.5^{\circ}$  résulte de la diffraction du porte-échantillon.

Un  $\phi$  scan des plans Fe  $\{110\}$  et des plans Pt  $\{220\}$  doit permettre de déterminer l'orientation du Fe par rapport au substrat. Ces plans sont représentés sur la figure IV.38. Etant donné que la croissance du Pt et de Fe s'opère selon des plans (001) parallèles à la surface du substrat, un  $\phi$ -scan de ces plans donnera l'orientation de la maille du Fe par rapport à celle du Pt.

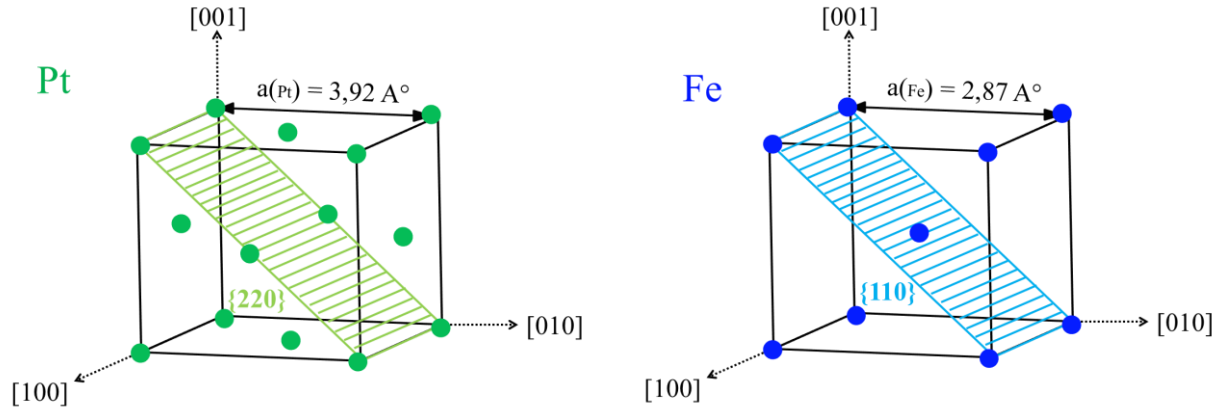


Figure IV.38. Représentation schématique des familles de plans Pt $\{220\}$  et Fe $\{110\}$ .

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure IV.39, et montrent que la direction [100] du Fe est à  $45^\circ$  de la direction [100] du Pt.

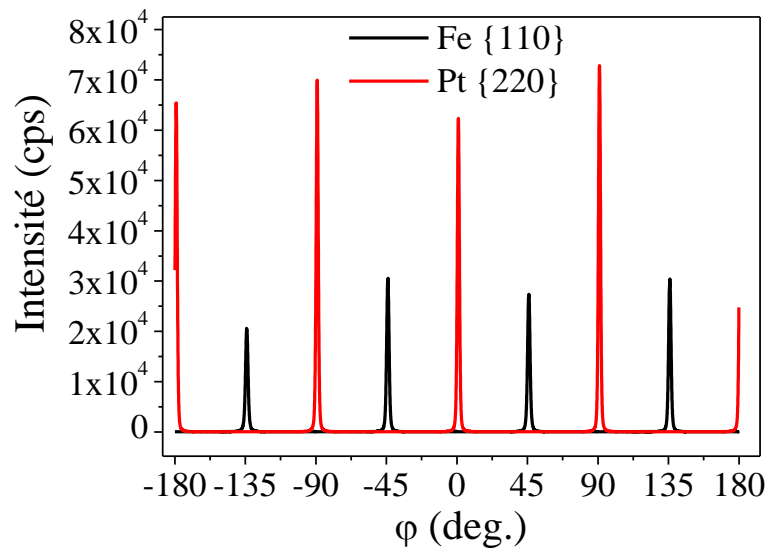


Figure IV.39.  $\phi$ -scan des plans Fe $\{110\}$  superposé avec le  $\phi$ -scan des plans Pt $\{220\}$  réalisés sur un film de Fe/Pt(001).

Les plans (200) de Fe et de Pt présentent tous deux une symétrie d'ordre 4. Etant donné les paramètres de maille respectifs,  $a_{Fe}$  (cc) = 0.287 nm et  $a_{Pt}$  = 0.392 nm, le Fer minimise le



désaccord paramétrique en alignant sa direction  $\langle 110 \rangle$  avec la direction  $\text{Pt} \langle 100 \rangle$ . Avec une telle croissance, la diagonale du plan de croissance du Fe, *i.e.* la direction  $[110]$  du plan  $(001)$ , vient se superposer avec l'arête des plans de croissance du Pt, *i.e.* la direction  $[100]$  dans plans  $(001)$  (Figure IV.40). La distance interatomique dans la direction Fe  $\langle 110 \rangle$  est  $a_{\text{Fe}} \times \sqrt{2} = 0.406 \text{ nm}$ , à comparer à  $a_{\text{Pt}} = 0.392 \text{ nm}$  si bien que la différence de paramètre de maille entre le  $\text{Pt}(001)$  et le  $\text{Fe}(001)$  est de  $(a_{\text{Fe}} \times \sqrt{2} - a_{\text{Pt}}) / a_{\text{Pt}} = +3.1\%$  par rapport au Pt. La relation d'épitaxie observée est alors :  $\text{Fe}(001)[010] // \text{Pt}(001)[110]$ , schématisé dans la figure IV.40.

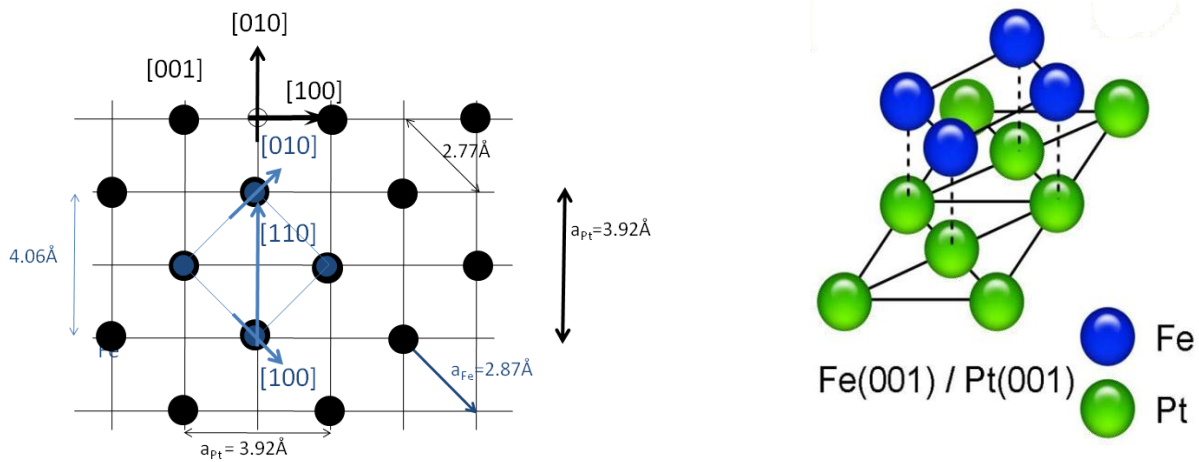


Figure IV.40. Représentation schématique de la croissance épitaxiale du  $\text{Fe}(001)$  sur  $\text{Pt}(001)$ .

Cette relation d'épitaxie est une relation d'orientation classique de croissance d'un métal cc sur une surface métallique cfc  $(001)$  et a été reportée de nombreuses fois dans la littérature sur la croissance de couches minces de Fe et Pt sur  $\text{MgO}(001)$  [SAKURAI1994, SAKURAI1995]. Les couches sont déposées en utilisant la technique EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), et les auteurs indiquent que les orientations obtenues sont  $\text{Fe} [100] // \text{Pt} [110]$ , et  $\text{Fe} (001) // \text{Pt} (001)$ .

Les observations MET de coupe transverse des substrats obtenus au bout de 24 heures montrent un film de Fe de 14 nm d'épaisseur (Figure IV.41).

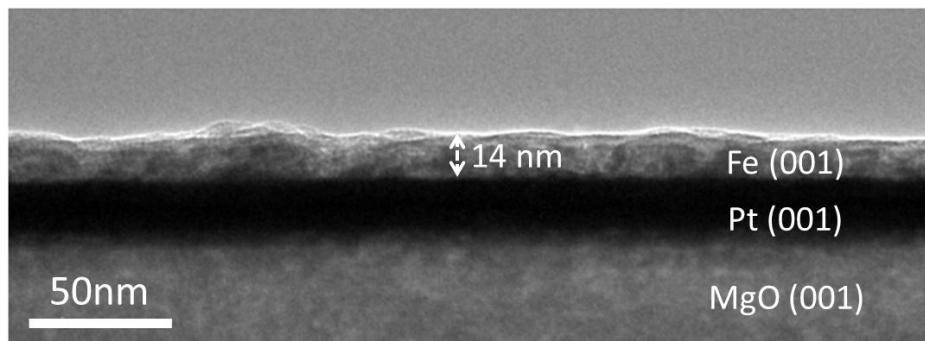


Figure IV.41. Images MET à faible grandissement d'une coupe transverse de Fe sur  $\text{Pt}(001)$  avec  $\text{Fe/LA/HDA}=1/2/1$  à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3 bars) pendant 24 heures.



Les observations HRTEM montrent à quelques endroits de la zone observable du même échantillon des îlots individuels de Fe (Figure IV.42). Ces structures ont une taille latérale d'environ 13 nm et présentent des facettes, parfois altérées par l'oxydation. Le fait de transporter l'échantillon à l'air et de le préparer pour l'observation TEM aboutit à l'apparition d'oxyde sur les structures de Fe. T. Blon *et al.* déduisent que les facettes exposées par ces structures sont constituées de plans {001} pour les facettes supérieures, et {110} et {111} pour les faces latérales. L'apparition des plans {001} sur les facettes supérieures est plutôt attendue vu que le Fe déposé par des techniques PVD croit (001) sur Pt(001) [SAKURAI1994, SAKURAI1995]. On déduit alors que cette étape présente les premiers stades de la croissance épitaxiale de Fe sur Pt, avec des îlots de Fe qui vont ensuite coalescer pour des temps de réaction plus longs.

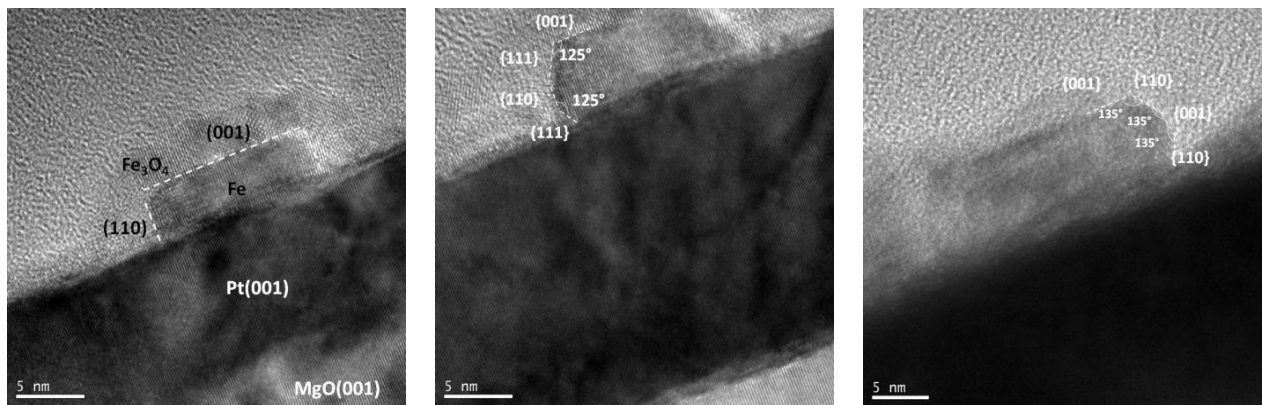


Figure IV.42. Images HRTEM d'une coupe transverse de nanostructures de Fe sur Pt(001) avec Fe/LA/HDA=1/2/1 à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 24 heures, montrant la formation de nanostructures de Fe facettées.

Des études HRTEM ont été effectuées sur le film de Fe sur Pt(001) obtenu avec une réaction de 72 heures, mettant en évidence un film particulièrement rugueux d'une épaisseur moyenne de 35 nm couvrant la totalité de la surface de Pt (Figure IV.43) (en comparant avec une épaisseur ~14 nm obtenue au bout de 24 heures de réaction).

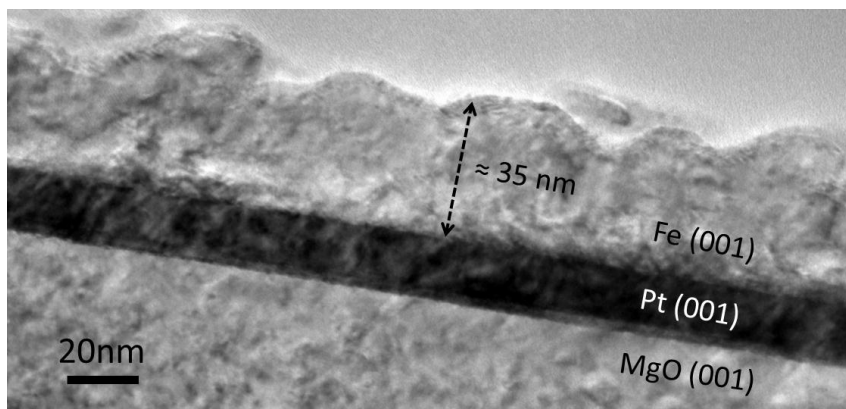


Figure IV.43. Image MET à faible grandissement d'une coupe transverse d'un échantillon de Fe sur Pt(001) avec Fe/LA/HDA=1/2/1 à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 72 heures.

Les transformées de Fourier sur différentes zones des clichés HRTEM (Figure IV.44) confirment la relation d'épitaxie obtenue par les mesures de diffraction de rayons X : Fe(001)[110]/Pt(001)[010]. En effet, en se mettant sur un axe de zone Pt [010] et Fe[110], on remarque que les plans (002) de Pt et de Fe sont parallèles.

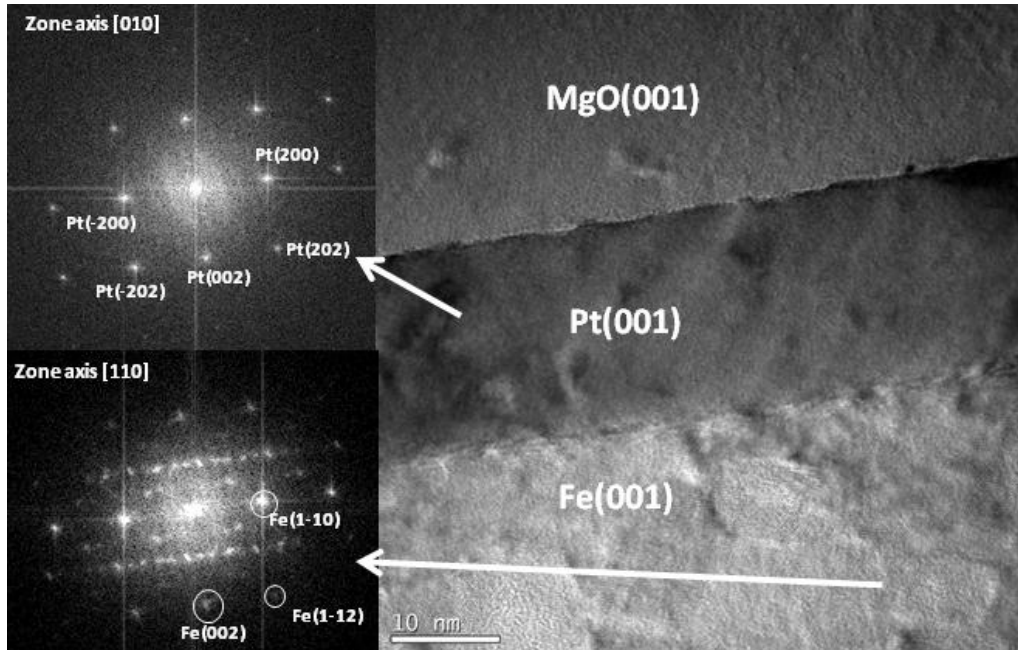


Figure IV.44. Observation HRTEM d'une coupe transverse d'un film de Fe sur Pt(001), avec Fe/LA/HDA=1/2/1 à 150°C sous H<sub>2</sub> (3bar) pendant 72 heures, et transformées de Fourier réalisées dans les zones de Pt et Fe.

La question qui se pose est la suivante : que serait l'origine de la croissance d'un film de Fe sur certaines zones du substrat et de nanostructures de Fe facettées sur d'autres zones. Une hypothèse serait la cinétique de réaction et de croissance : le temps de la réaction (24 heures) n'était pas suffisant pour l'obtention d'un film de Fe continu sur la totalité de la surface de Pt(001). Au-delà de 24 heures la coalescence des nanostructures et la croissance de la couche de Fe permet de former le film avec un facettage caractéristique de la surface.

#### IV.1.c. Propriétés magnétiques de films de Fe/Pt(001)

Les propriétés magnétiques sur le film de Fe déposé sur Pt(001) après 72 h de réaction ont été mesurées par VSM à 300 K. Le substrat de MgO(001) contient des impuretés paramagnétiques, si bien que les cycles obtenus à basse température (4 K) ne sont pas exploitables. Après la croissance de Fe, une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 100 nm d'épaisseur est déposée (mode RF sans O<sub>2</sub>) afin de protéger l'échantillon de l'oxydation durant son transfert au VSM. Les cycles M(H) sont mesurés selon trois directions différentes d'application du champ magnétique : suivant la

direction hors plan, i.e. la direction Pt[001] et suivant deux directions planaires [100] et [110] de Pt (ou [110] et [100] du Fe respectivement). Dans ce cas, la direction d'application du champ suivant la diagonale du substrat (la direction Pt[110]) a été ajoutée aux deux autres habituelles vu qu'elle correspond à la direction Fe[100] qui est un axe de facile aimantation du Fe massif.

Les cycles d'hystérésis obtenus pour ces 3 directions d'application du champ présentent peu de différences (Figure IV.45). On mesure un champ coercitif de 110 Oe en appliquant le champ perpendiculairement au film de Fe, et 112 Oe et 156 Oe en l'appliquant suivant les directions Fe[110] et Fe[100] respectivement. De même, on obtient quasiment la même valeur de la rémanence suivant ces 3 directions. Toutes les valeurs de champ coercitif et de rémanence sont regroupées dans le tableau IV.2.

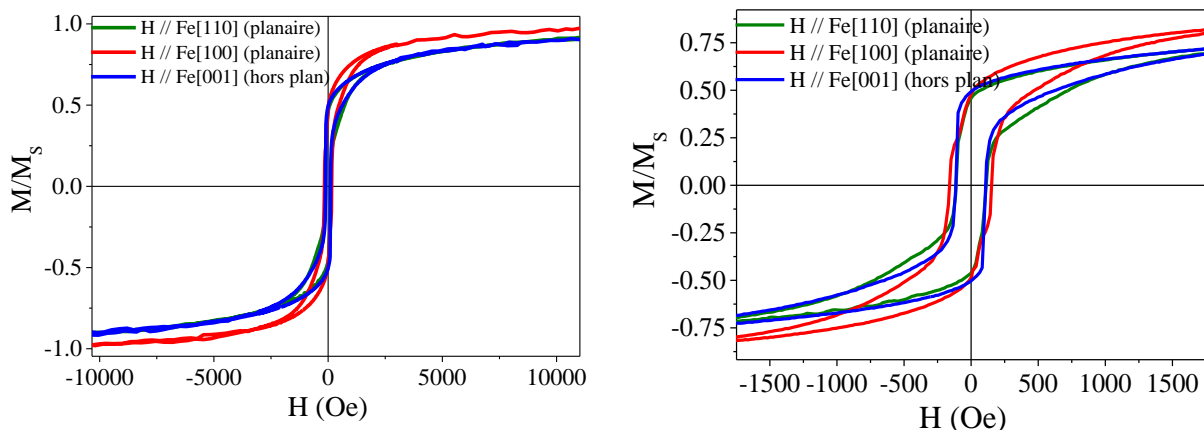


Figure IV.45. Cycles d'hystérésis  $M(H)$  à deux échelles différentes d'un film de Fe sur une couche de Pt(001)/Cr/MgO(001) à 300 K pour 3 configurations d'application du champ.

Direction du champ	Fe[110]	Fe[100]	Fe[001]
$H_C$ (Oe)	112	156	110
$M_R/M_S$	0.46	0.48	0.50

Tableau IV.2. champs coercitifs et rémanences mesurés à 300 K en appliquant le champ suivant les directions du Fe [110], [100] et [001] d'un film de Fe/Pt(001).

On constate l'absence d'une direction facile clairement marquée. Les directions  $\langle 100 \rangle$  représentent les directions d'anisotropie facile magnétocristalline du Fe cc massif (Figure IV.1), et les directions  $\langle 111 \rangle$  les directions d'anisotropie difficile, tandis que les directions  $\langle 110 \rangle$  sont intermédiaires entre les deux. Aux vues des études structurales, l'échantillon est constitué d'une assemblée de nanoparticules structurées en film d'une épaisseur de 35 nm environ. La direction de facile aimantation de la couche sera principalement influencée par l'effet de forme associé à la couche et par l'axe facile de chaque nanoparticule. La première constante d'anisotropie magnétocristalline du Fe cc est  $4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ . A température ambiante, l'anisotropie de forme d'une couche continue (infinie) de Fe est  $2\pi M_S^2 = 18.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  (avec  $M_S(\text{Fe})(293 \text{ K}) = 1700 \text{ emu/cm}^3$ ).

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, l'axe d'anisotropie de couches minces de Fe dépassant les 10 monocouches est planaire. C'est l'anisotropie de forme du film qui induit principalement cette orientation de l'axe d'anisotropie, même si le film est constitué de grains coalescés.

#### IV.2. Croissance de films de Fe sur d'autres surfaces cristallines de symétrie 4

Nous présentons ici la croissance de Fe sur un film de Fe(001). Cette couche de Fe de 20 nm a été déposée sur un substrat de MgO(001) (Annexe partie II.H). Des conditions de synthèses identiques à celles de Fe/Pt(001) ont été utilisées avec un temps de réaction de de 72 et 96 heures.

Les observations MEB de ces 2 échantillons sont présentées sur les figures IV.46 et IV.47. Les films de Fe obtenus couvrent la totalité de la surface de la couche mince de Fe.

Ces clichés montrent que la croissance de Fe se déroule exclusivement sur la couche métallique de Fe, et ce d'après l'absence de croissance sur la zone masquée du substrat au cours du dépôt de la couche mince de Fe (Figure IV.47). Les nanostructures de Fe sont de manière générale moins bien définies que celles sur Pt(001), même si elles semblent présenter certaines similitudes. Celles obtenues après 72 h de réaction sont plutôt cubiques. Par contre au bout de 96 heures de réaction, la forme des nanostructures de Fe formant le film est différente. Le contraste des arêtes des nanostructures 3D obtenues donne des aspects triangulaires, mais sont probablement des faces inclinées. A noter que les orientations des arêtes semblent être selon deux directions, perpendiculaires entre elles.

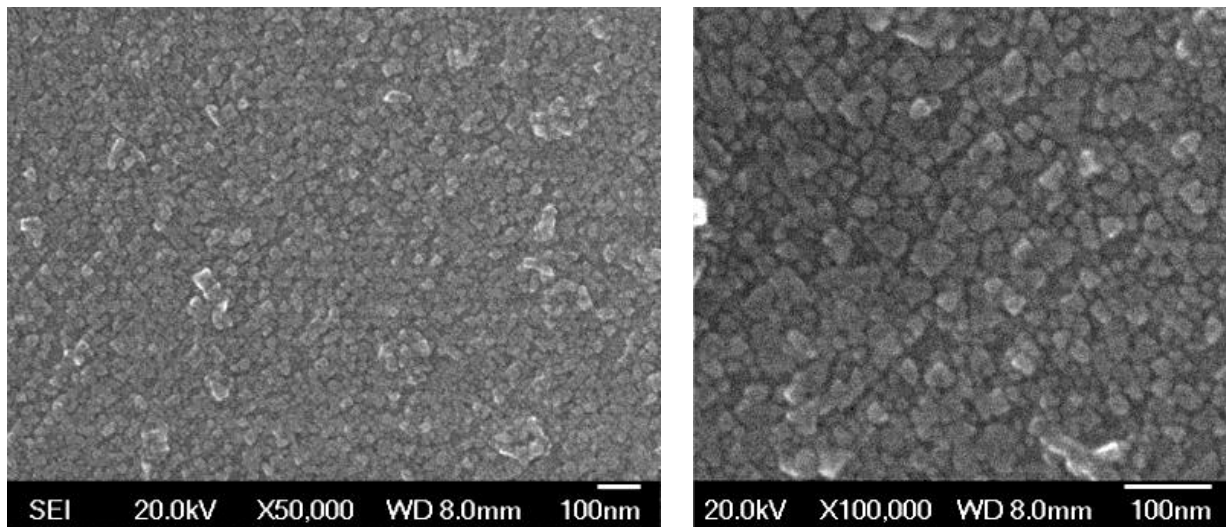


Figure IV.46. Observations MEB de nanostructures de Fe obtenues sur un substrat de Fe(001)/MgO(001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 72 h.

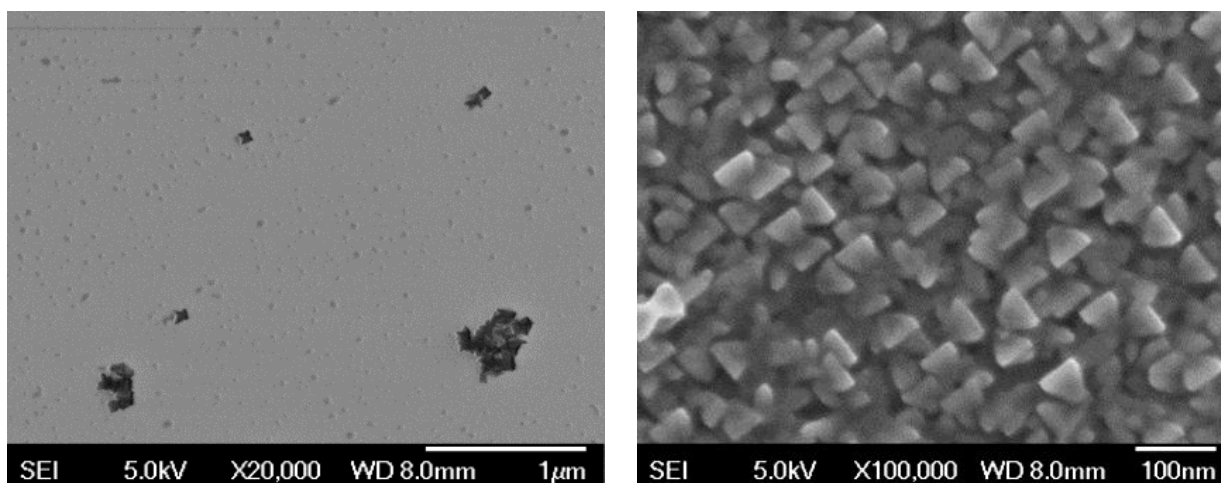


Figure IV.47. Images MEB de la zone masquée du MgO (à gauche) et des nanostructures de Fe sur Fe(001)/MgO(001) après la décomposition de Fe/LA/HDA=1/2/1, à 150°C sous H<sub>2</sub> (3 bars) pendant 96 h (à droite).

### Discussion :

En faisant varier la symétrie de la couche métallique du substrat (symétrie 6 ou 4), on obtient un film de Fe structuré, et une question qui se pose : quel est la raison du facettage des nanostructures de Fe ?

D'un point de vue théorique, l'effet des ligands organiques sur le facettage des nanostructures de Fe en solution n'a pas encore été montré [XIA2009]. D'un point de vue expérimental, Lacroix *et al.* associent la forme cubique des nanostructures de Fe obtenues en solution (sans substrat) à la présence de l'acide carboxylique. Ils expliquent qu'en ajoutant le précurseur de Fe, l'acide et l'amine, les chaînes moléculaires de l'acide se lient aux atomes de Fe pour former des composés moléculaires nommés bi-carboxylate de Fe, et constitué d'un atome de Fe avec deux chaînes carboxylique de part et d'autre. Au bout de 12 heures de la réaction qui se déroule sous atmosphère d'H<sub>2</sub>, un facettage des nanostructures de Fe commence à apparaître. Ils associent ce facettage à l'effet du H<sub>2</sub> qui vient briser les chaînes de bi-carboxylate de Fe, pour que celles-ci viennent stabiliser les facettes (100) des nanocubes de Fe obtenus [LACROIX2009].

Il a été montré que sur une couche de Mo(110) ou de W(110), des couches ultra-minces de Fe déposées par des techniques PVD forment des îlots d'orientation de croissance (110) et présentent un facettage bien défini [FRUCHART2007]. Suivant les valeurs des énergies de surface du Fe et de la surface de croissance, une structure en îlots de Fe sera favorisée, telle que représentée sur la figure IV.48.

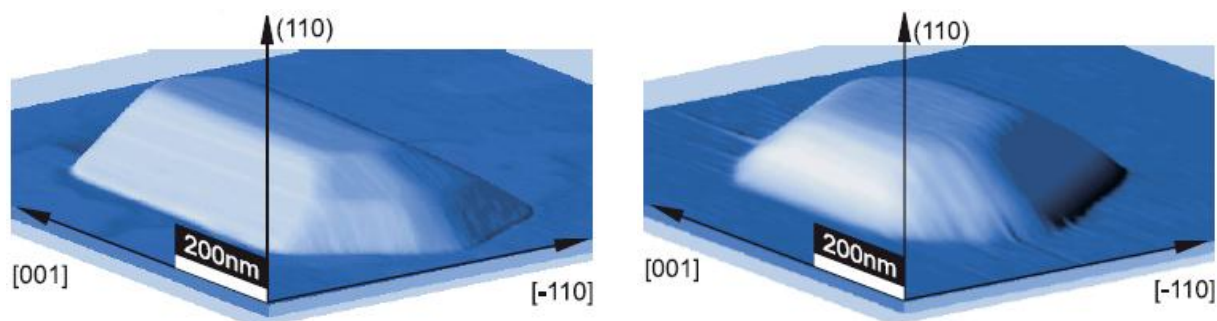


Figure IV.48. Représentation schématique d'îlots de Fe obtenus sur une surface de Mo(110) (à gauche) et de W(110) (à droite) par Fruchart et al. [FRUCHART2007]

On peut imaginer alors qu'au cours des premiers stades de croissance du film structuré, les nanostructures de Fe croissent en formant des structures 3D, comme les structures déjà observée dans la figure IV.42. Et qu'au fur et à mesure de la réaction, les ligands organiques agissent pour stabiliser les facettes (001), tout comme dans le cas de croissance des nano-cubes de Fe en solution, en absence d'un substrat. La croissance progressive de ces structures va mener à la coalescence pour aboutir au film nanostructuré.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la croissance épitaxiale par voie chimique en solution de films minces nanostructurés de Fe sur des surfaces métalliques cristallines de symétrie 6 et 4. Le principe de la croissance et le protocole suivit sont les mêmes déjà utilisés au cours de la croissance des NBs/NFs de Co sur les surfaces métalliques. Les ligands organiques ont été inchangés (LA et HDA), et le précurseur de Fe utilisé est le  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .

Sur les surfaces monocristallines de symétrie 6 (Pt(111) et Co(0001)), les nanostructures obtenues sont orientées suivant des directions préférentielles avec des plans de croissance (110) tel qu'observé dans la littérature de croissance PVD de films métalliques cc sur des substrats de symétrie 6. Par contre sur une surface Au(111) texturée, l'orientation préférentielle des nanostructures de Fe dans le plan du substrat a disparu du fait du caractère non épitaxial du film Au(111). Le comportement magnétique est dominé par l'anisotropie de forme du film de Fe, si bien que l'axe de facile aimantation est dans le plan du substrat.

Sur le Pt(001) présentant une symétrie 4, nous obtenons un film de Fe nanostructuré et épitaxié, avec une morphologie différente de celle obtenue sur les surfaces de symétrie 6. La croissance épitaxiale est identique à celle observée dans la littérature PVD de films de Fe sur un substrat de symétrie 4. Une morphologie très proche du film de Fe a été obtenue sur une couche mince de Fe(001) également de symétrie 4.

La croissance des nanostructures de Co sur les surfaces métalliques aboutit à des NBs ou des NFs, structures identiques à celles obtenues en solution et en absence d'un substrat. En ajoutant le substrat, il a servi comme germe pour la nucléation des nano-objets. Dans le cas de la croissance de structures de Fe, les objets obtenus en solution en l'absence d'un substrat sont cubiques, identique (car compatible) aux structures obtenues en présence d'un substrat avec une symétrie 4. Un substrat avec une symétrie 6 impose la forme des nanostructures de Fe obtenues, forme non cubique. Cela montre le fort impact de la symétrie du substrat qui impose non seulement la direction de croissance des nanostructures magnétiques, mais aussi leur forme géométrique.

La réalisation de la croissance épitaxiale des films de Fe sur substrat valide l'approche d'épitaxie en solution à partir de précurseurs organométalliques. Cependant, les modes de croissance du Fe, différents du système à base de Co conduit à des films nanostructurés. Cela ouvre la porte vers de nouveaux essais d'obtention de réseaux de nano-objets, magnétiques ou non, auto-organisés sur substrat.

## VI. Références

- [ABRAHAMS1962] S. C. Abrahams, L. Guttman, Kasper, Physical Review 127, 205 (1962).
- [ANDRIEU1992] S. Andrieu, M. Picuch, J. F. Bobo, Physical Review B 46, (1992).
- [BAIBICH1988] M. N. Baibich, Physical Review Letters 61, 2472 (1988).
- [BAXTER1995] B. D. P. Baxter, M. H. Chisholm, G. J. Gama, A. L. Hector, and I. P. Parkin, Chemical Vapor Deposition 49 (1995).
- [BEGLEY1993] A. M. Begley, J. Quinn and I. B. M. Thomas, Physical Review B 48, 1779 (1993).
- [BODE2005] M. Bode, R. Ravlić, M. Kleiber, and R. Wiesendanger, Applied Physics A 80, 907 (2005).
- [CHEN2007] Y. J. Chen, H. Y. Ho, C. C. Tseng, and C. S. Shern, Surface Science 601, 4334 (2007).
- [CHEN2011] Y. J. Chen, C. C. Chang, H. Y. Ho, and J. S. Tsay, Thin Solid Films 519, 8343 (2011).
- [COWBURN1995] R. P. Cowburn, S. J. Gray, J. Ferré, J. A. C. Bland, and J. Miltat, Journal of Applied Physics 78, 7210 (1995).
- [CULITY] Introduction to magnetic materials, Wiley, IEEE Press.
- [DEKADJEVI2005] D. Dekadjevi, B. Hickey, S. Brown, T. Hase, B. Fulthorpe, and B. Tanner, Physical Review B 71, 054108 (2005).
- [DINDERMAN2006] M. A. Dinderman, W. J. Dressick, C. N. Kostelansky, R. R. Price, S. B. Qadri, and P. E. Schoen, Chemistry of Materials 18, 4361 (2006).
- [DUMESTRE2003] F. Dumestre. Synthèse par voie organométallique de nanoparticules magnétiques de forme contrôlée – Thèse (2003).
- [DUMESTRE2013] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, Science 303, 821 (2013).
- [EHRHART1980] P. Ehrhart, B. Schonfeld, H.H. Ettwig, W. Pepperhoff, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 22, 79 (1980).
- [FRUCHART1997] O. Fruchart, J.P. Nozieres and D. Givord, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 165, 508 (1997).
- [FRUCHART1999] O. Fruchart, J.P. Nozieres and D. Givord, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 207, 158 (1999).



- [FRUCHART2007] O. Fruchart, P. O. Jubert, M. Eleoui, F. Cheynis, B. Borca, P. David, V. Santonacci, a Liénard, M. Hasegawa, and C. Meyer, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 053001 (2007).
- [GIERGIEL1995] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, *Physical Review B* 52, (1995).
- [GOSWAMI2005] R. Goswami, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, O. M. J. Van't Erve, B. T. Jonker, and G. Spanos, *Applied Physics Letters* 86, 032509 (2005).
- [HE2005] K. He, L. Zhang, X. Ma, J. Jia, Q. Xue, and Z. Qiu, *Physical Review B* 72, 155432 (2005).
- [JENNICHES1999] H. Jenniches, J. Shen, C. Mohan, S. Manoharan, J. Barthel, P. Ohresser, M. Klaua, and J. Kirschner, *Physical Review B* 59, 1196 (1999).
- [JORDAN1998] S. M. Jordan, J. F. Lawler, R. Schad, and H. van Kempen, *Journal of Applied Physics* 84, 1499 (1998).
- [KIEF1993] J. M. T. Kief and W. F. Egelhoff, *Physical Review Letters* 47, (1993).
- [KNEEDLER1997] E. Kneedler, B. Jonker, P. Thibado, R. Wagner, B. Shanabrook, and L. Whitman, *Physical Review B* 56, 8163 (1997).
- [LACROIX2008] L. M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante, and E. Snoeck, *Journal of Applied Physics* 103, 07D521 (2008).
- [LACROIX2009] L. M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, and B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society* 131, 549 (2009).
- [LIAKAKOS2012] N. Liakakos, B. Cormary, X. Li, P. Lecante, M. Respaud, L. Maron, A. Falqui, A. Genovese, L. Vendier, S. Koïnis, B. Chaudret, and K. Soulantica, *Journal of the American Chemical Society* 134, 17922 (2012).
- [LIU1988] C. Liu, E. R. Moog, *Physical Review Letters* 60, 2422 (1988).
- [LUITHARDT1996] W. Luithardt, C. Benndorf, *Thin Solid Films* 291, 200 (1996).
- [MARCUS1988] P. M. Marcus and V. L. Moruzzi, *Journal of Applied Physics* 63, 4045 (1988).
- [MARGEAT2005] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, and M. Respaud, *Progress in Solid State Chemistry* 33, 71 (2005).
- [MARLIERE1990] C. Marliere, D. Renard and J. P. Chauvineau, *Thin Solid Films* 189, 359 (1990).
- [MICHKOVA2006] K. Michkova, A. Schneider, H. Gerhard, N. Popovska, I. Jipa, M. Hofmann, and U. Zenneck, *Applied Catalysis A: General* 315, 83 (2006).
- [PAPPAS1994] D. P. Pappas, J. W. Glesener, V. G. Harris, Y. U. Idzerda, J. J. Krebs, and G. A. Prinz, *Applied Physics Letters* 64, 28 (1994).
- [PENG2006] S. Peng, C. Wang, J. Xie, and S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* 128, 10676 (2006).
- [PRINZ1986] G. A. Prinz, B. T. Jonker, J. J. Krebs, J. M. Ferrari, and F. Kovanic, *Applied Physics Letters* 48, 1756 (1986).
- [REPETTO2006] D. Repetto, T. Lee, S. Rusponi, J. Honolka, K. Kuhnke, V. Sessi, U. Starke, H. Brune, P. Gambardella, C. Carbone, A. Enders, and K. Kern, *Physical Review B* 74, 054408 (2006).
- [SAKURAI1994] M. Sakurai, *Physical Review B* 50, (1994).
- [SAKURAI1995] M. Sakurai, N. Imamura, K. Hirano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 147, 16 (1995).
- [SHEN1997] J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, C. Mohan, and J. Kirschner, *Physical Review B* 56, 11134 (1997).
- [SKOMSKI] Permanent magnetism, CRC Press.
- [STAMPONINI1987] M. Stampanoni and A. Vaterlaus, *Physical Review Letters* 59, 2483 (1987).



- [STAUF1987] G. T. Stauf, D. C. Driscoll, *Thin Solid Films* 153, 421 (1987).
- [XIA2009] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie* 48, 60 (2009).
- [ZAERA1991] F. Zaera, *Langmuir* 1188 (1991).
- [ZHANG2012] S. J. Zhang, J. G. Zheng, Z. Shi, S. M. Zhou, L. Sun, and J. Du, *Thin Solid Films* 520, 5746 (2012).

## Conclusion générale

Le travail effectué au cours de cette thèse s'est intéressé aux propriétés structurales et magnétiques de nanostructures de Co et de Fe auto-organisées sur des surfaces et élaborées par une nouvelle méthode de croissance mixte physique-chimique, dite hybride. Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir la germination de nano-cristaux sur des germes cristallins 2D, nano-cristaux très similaires à ceux obtenus sans germes. Cette technique permet un auto-assemblage d'objets de dimensions nano et particulièrement proches des longueurs caractéristiques du nanomagnétisme (longueur d'échange, largeur de parois, rayon critique de renversement cohérent, etc). Dans ce travail, nous avons clairement montré l'épitaxie entre les objets 3D et les germes 2D. Les différentes orientations adoptées par les nanofils de Co en fonction de la symétrie cristalline de la surface du germe témoignent du lien cristallographique étroit entre objet et germe. Les orientations de croissance des objets sont plutôt conformes à celles attendues d'après l'état de l'art sur les systèmes couches minces équivalents. Ainsi, la démonstration de la croissance de nano-cristaux élaborés par la voie organométallique sur des surfaces est une étape importante car elle permet désormais d'envisager l'intégration de ces nanocristaux dans des dispositifs requérant une organisation en réseaux 2D.

Du point de vue de la croissance elle-même, la croissance hybride appliquée à une synthèse organométallique résultant en des nano-objets anisotropes de Co a permis d'obtenir des objets anisotropes distincts sur les uns des autres sur le germe 2D. Nous avons ensuite démontré que l'application de cette méthode à une synthèse résultant en des nano-objets isotropes de Fe conduit à des objets qui croissent de manière isotrope, à savoir perpendiculairement à la surface mais également latéralement, conduisant à la coalescence des objets et ainsi à un film. On peut ainsi dégager le principe selon lequel la surface cristalline impose l'orientation de croissance de l'objet puis les mécanismes de la croissance de nanocristaux par voie organométallique agissent : stabilisation de surfaces cristallines par les surfactants et apparition de directions cristallines de croissance privilégiées. On peut ainsi estimer que si l'on désire obtenir un réseau de nano-objets distincts sur la surface imposée, alors il est préférable d'envisager cela pour une synthèse produisant des objets anisotropes (fils, bâtonnets, étoiles, oursins) plutôt qu'isotropes (nanosphères, nanocubes). Les perspectives de cette croissance hybride se focalisent donc l'intégration sur des surfaces de fils de métaux nobles, tels Au et Pt pour d'éventuelles applications en catalyse et en métamatériaux, des fils semiconducteurs pour d'éventuelles applications électroniques et/ou optiques, etc.

Il reste cependant beaucoup de questions en suspens du point de vue de la croissance. Le(s) mécanisme(s) conduisant à l'arrangement triangulaire spontané des nanofils de Co verticaux ne sont pas encore compris. L'organisation au sein du réseau final suppose une organisation des nuclei de Co sur Pt(111) dans les premières étapes de la croissance. Cela laisse envisager différentes hypothèses : une reconstruction de la surface de platine au contact de la solution de

synthèse induisant une organisation spatiale des nucléi, et/ou un échange de matière entre le métal déposé et les espèces moléculaires en solution, c'est-à-dire une corrosion de surface couplée à un mécanisme de réparation afin que les nuclei se réarrangent sur la surface et mène à l'arrangement final observé. Des études par GISAXS et/ou SANS sur des échantillons correspondant aux premiers stades de croissance pourraient permettre d'éclaircir ces points. De telles expériences *in-situ*, *i.e.* en cours de synthèse seraient particulièrement riches d'enseignements.

En termes de perfectionnement de la synthèse et de modulations de propriétés du réseau obtenu, il serait intéressant d'affiner les paramètres de synthèse afin d'inhiber la nucléation en solution et ainsi supprimer la pollution de surface du réseau par des objets parasites. Ce point est crucial puisque la présence de tels objets en surface perturbe le comportement magnétique et laisse un doute sur la compréhension des propriétés intrinsèques du réseau proprement dit à partir des données expérimentales. Il serait également intéressant de moduler les ligands organiques utilisés, acide et amine, afin de moduler la distance inter-fils dans le réseau et ainsi réduire les interactions dipolaires. Ce point est particulièrement délicat en termes de chimie car la nature et la concentration de ligands ne jouent pas seulement sur l'épaisseur des surfactants mais modulent également la forme et la taille des objets obtenus.

Du point de vue des propriétés magnétiques des réseaux de nanofils de Co verticaux ultra-denses, les travaux présentés ici ont permis de mettre en lumière des points fondamentaux. Grâce à la qualité structurale des objets, leur anisotropie intrinsèque est suffisante pour obtenir une anisotropie effective perpendiculaire au substrat malgré des densités très importantes. En d'autres termes, l'anisotropie magnétocristalline permet de maintenir l'axe facile intrinsèque des fils malgré de fortes interactions dipolaires. Ces interactions conduisent à la modification de la forme du cycle et ce en accord avec les études structurales. Toutefois, l'explication quantitative des propriétés magnétiques du réseau reste à améliorer. L'anisotropie et la coercivité, et particulièrement leurs dépendances en température, soulèvent la question des différentes sources d'anisotropie dans le système. L'addition des anisotropies attendues de forme, magnétocristalline et celle associée aux interactions supporte mal la comparaison avec les valeurs expérimentales. Deux questions sont alors soulevées. La première concerne la validité des anisotropies considérées. Tandis que l'anisotropie de forme peut être considérée comme pertinente, la considération de l'anisotropie magnétocristalline et de sa dépendance en température comme étant celles du cobalt massif est une question en suspens surtout dans des systèmes d'aussi basse dimensionnalité. D'autre part la modélisation des interactions dipolaires entre objets et particulièrement ses effets quantitatifs sur l'anisotropie effective et la coercivité pose problème. Nous sommes conscients d'avoir introduit dans ce travail un champ d'interaction dipolaire valable à la saturation pour essayer de quantifier le champ coercitif et sa dépendance en température. Ainsi ces différentes approximations, anisotropie magnétocristalline du massif et considération des interactions, desservent la quantification des propriétés et force à la prudence

concernant l'introduction d'autres sources d'anisotropies telles que l'anisotropie de surface pour expliquer les divergences quantitatives. La présence d'objets parasites en surface du réseau ainsi que l'existence d'une pseudo-couche à l'interface viennent également perturber l'analyse du comportement.

Ainsi, en lien avec les considérations et perspectives mentionnée ci-dessus concernant la croissance hybride, les analyses des premiers stades de croissance permettraient d'éclaircir la présence des pieds formant l'éventuelle pseudo-couche, et l'affinement de la synthèse permettrait de minimiser la pollution de surface. Du côté des propriétés intrinsèques du réseau, différents types de mesures sont à envisager pour aller plus loin dans la compréhension du comportement. Des mesures de résonance ferromagnétique (FMR), notamment en fonction de la température, permettraient de sonder l'anisotropie autrement que par la coercivité et permettrait d'affiner l'identification des sources d'anisotropie. L'anisotropie de surface dans ces systèmes est envisageable et suspectée mais des questions se posent sur la direction suivant laquelle elle agit, son amplitude sur des plans  $\text{Co}\{10-10\}$ , plans composant les facettes latérales, sa dépendance en température et éventuellement son effet en présence d'interactions. Des mesures du moment orbital du Co par XMCD en fonction de la température pourraient apporter des réponses. Concernant les interactions dipolaires dans le réseau, la modification des ligands organiques utilisés durant la synthèse permettrait éventuellement de modifier la distance entre fils, peut-être de concert avec une modification du diamètre. Des études par magnétométrie et FMR sur des réseaux à densités variables permettraient d'affiner la compréhension de l'effet des interactions dipolaires sur la coercivité et l'anisotropie.

Finalement, le nanomatériau que constitue le réseau 2D ultra-dense de nanofils de Co verticaux présente des propriétés intéressantes pour des applications en enregistrement magnétique haute densité. La méthode de synthèse permet d'obtenir actuellement des fils monocristallins organisés sur de longues distances en un réseau triangulaire de densité de l'ordre de  $10 \text{ Tfil}/\text{in}^2$ . La possible intégration d'un tel médium magnétique dans un dispositif requiert d'adresser un certain nombre de points. Du point de vue de l'assemblée elle-même, la longueur des fils obtenus doit être réduite et adaptée au volume nécessaire pour une stabilité temporelle de l'information enregistrée et au volume adressable par le dispositif d'écriture (de lecture/écriture et sous-couche douce, *i.e.* soft underlayer). La diminution de la longueur pourrait peut-être s'accompagner d'une augmentation de la coercivité en réduisant le nombre de défauts qui tendent à localiser le retournement. La rugosité de surface et la planéité du réseau doivent être minimisées afin de permettre la proximité de la tête de lecture/écriture. Les défauts dans l'assemblée doivent être minimisés. Les propriétés magnétiques doivent encore être étudiées pour déterminer dans quelles mesures le système atteint les pré-requis d'un média haute-densité. Particulièrement, la distribution de champs de retournement doit être mesurée et comparée aux critères standards, spécialement la distribution intrinsèque, c'est-à-dire décorrélée de l'effet des interactions.

Ensuite, il convient d'étudier les propriétés magnétiques à des températures envisagées pour l'enregistrement assisté par la chaleur, autour de 400-500K.

# Annexes



Cette partie présente différents aspects techniques utilisés durant cette thèse. Dans la première partie nous présentons le système d'élaboration des échantillons. Dans la deuxième partie nous présentons la caractérisation par rayons X et microscopie électronique des films minces métalliques utilisés pour la croissance de nanostructures magnétiques par voie chimique. Enfin nous présentons dans une troisième partie le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les réactions de décomposition des précurseurs organométallique de Fe et Co.

## I- Dispositif d'élaboration

Les échantillons sont réalisés grâce à un système constitué d'une boîte à gants (BAG) (sous argon) couplée à un bâti sous vide de dépôt physique de couches minces (pulvérisation cathodique et évaporation) (Figure A1). Ce dispositif a été utilisé afin d'éviter tout contact des échantillons avec l'air. Pour ce faire, le sas d'introduction du bâti est localisé dans la BAG, ce qui permet d'enchaîner diverses étapes de croissance physique et chimique et de préparation des échantillons pour diverses techniques de mesure et caractérisation sans passage à l'air de l'échantillon, et donc sans oxydation.

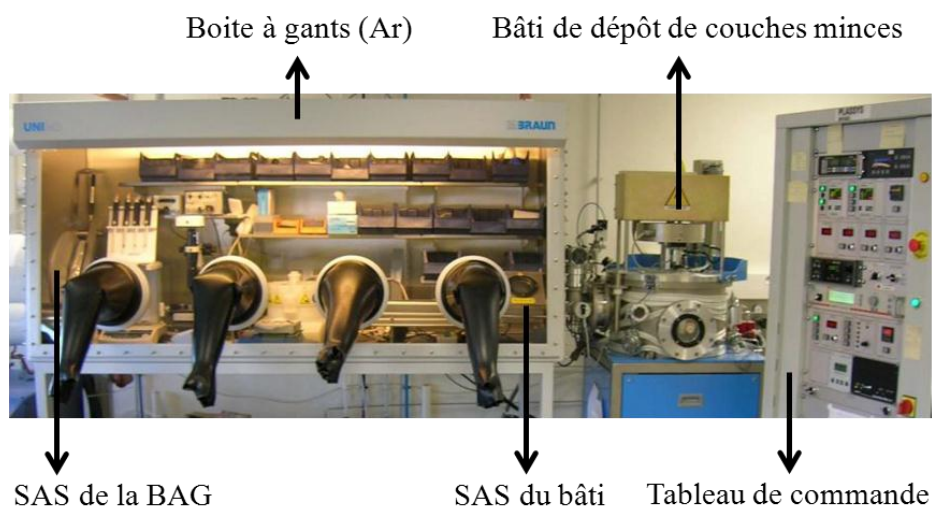


Figure A1 : Dispositif d'élaboration des échantillons combinant un bâti de dépôt de couches minces à une boîte à gants.

Durant une première étape, on élabore les couches minces métalliques sur différents types de substrats grâce au bâti de dépôt. Pour cela, les substrats vierges sont introduits dans la BAG via le sas de la BAG, puis introduits dans le bâti via le sas du bâti.



## II- Elaboration et caractérisation des films minces métalliques

Les films minces métalliques sont élaborés sur différents types de substrats principalement par pulvérisation cathodique.

La figure A2 schématise la fixation du substrat sur le porte-substrat du bâti de dépôt afin d'effectuer un dépôt. L'échantillon final présente une zone sans dépôt du fait du système de fixation mécanique de l'échantillon sur le porte-échantillon : la tige d'acier qui assure le maintien du substrat masque alors une partie du dépôt.

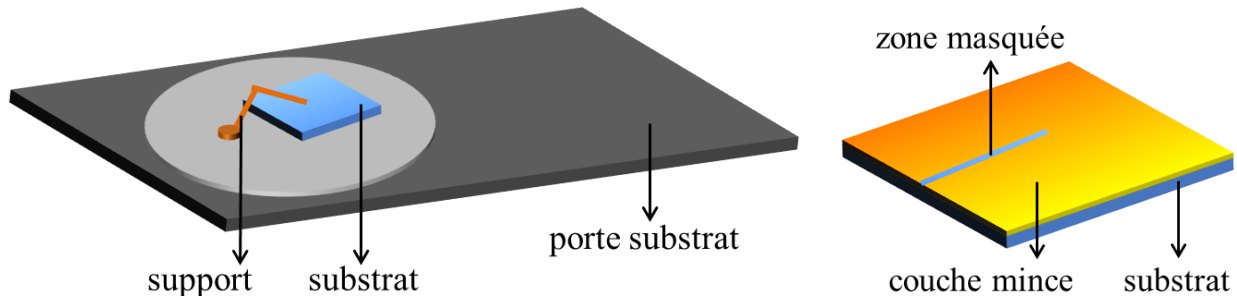


Figure A2 : fixation mécanique de l'échantillon sur le porte-échantillon du bâti de dépôt de couches minces (à gauche) et représentation de l'échantillon final obtenu après dépôt avec l'apparition d'une zone masquée (à droite).

Les substrats utilisés présentent des dimensions de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  principalement, et de  $3.4 \times 3.4 \text{ mm}^2$  en vue d'effectuer des mesures magnétiques par VSM (Vibrating Sample Magnetometer) qui ne tolère que des échantillons de faibles dimensions. L'optimisation de la qualité des différentes couches minces utilisées au cours de ce travail a été réalisée au sein de notre équipe Nanomagnétisme. Toutes les conditions des dépôts effectués sont regroupées ci-dessous. On joint également les diagrammes de réflectivité et de diffraction des rayons X pour chacune des couches réalisées. Le diagramme de réflectivité des rayons X (XRR) expérimentaux sont comparés à des simulations réalisées grâce au logiciel IMD (<http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.3/extensions>), extension du package XOP (<http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.3>). L'ajustement des courbes expérimentales et simulées permet de déterminer l'épaisseur du dépôt (notée  $e$  ci-dessous) et ainsi l'étalonnage de la vitesse de dépôt, le caractère continu du film et la rugosité (notée  $r$  ci-dessous). La diffraction des rayons X (XRD) permet une caractérisation cristallographique de la couche mince, *i.e.* la détermination des plans de croissance du film, voire les relations d'épitaxie par de mesures en configuration asymétrique.

### A) Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

Substrat : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) recuit à 750°C - 30 minutes

Pt : Pulvérisation cathodique

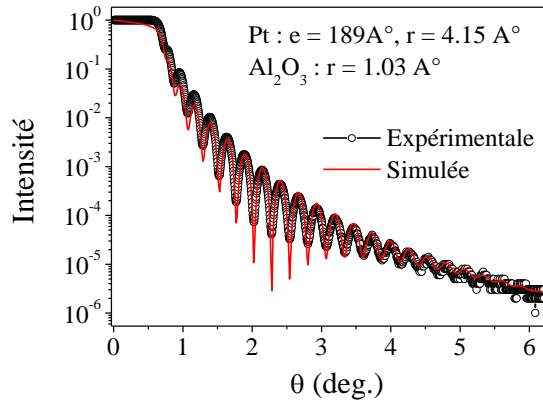
Température de dépôt : 500°C

Vitesse de dépôt : 2.93 nm/min

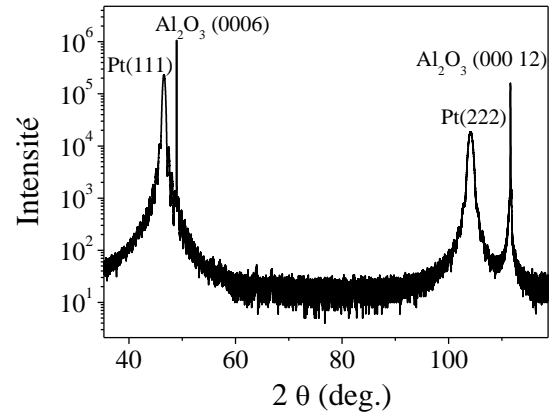
Pression Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

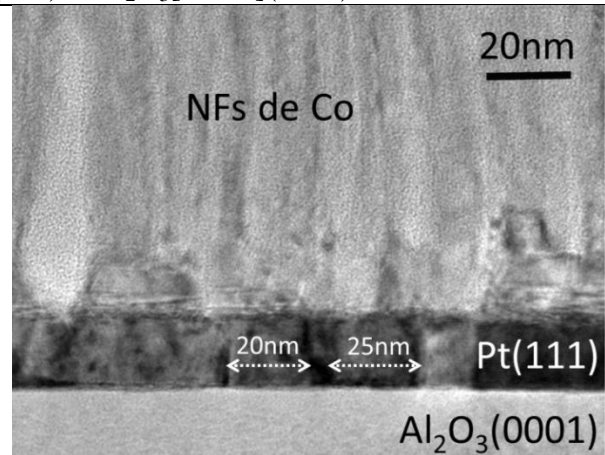
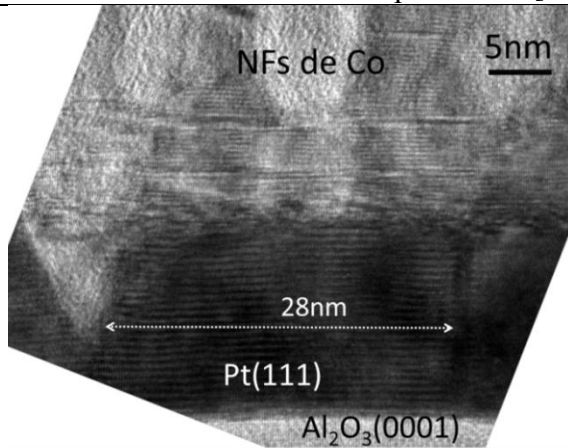
XRR



XRD



Relation d'épitaxie : Pt[2-20](111) // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[3-300](0001)



Les observations HRTEM d'une coupe transverse de NFs de Co/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) montrent une taille de grains de Pt autour de 20 à 30 nm.

### B) Co(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

Substrat : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) recuit à 750°C - 30 minutes

Co : Pulvérisation cathodique

Température de dépôt : température ambiante

Vitesse de dépôt : 1.49 nm/min

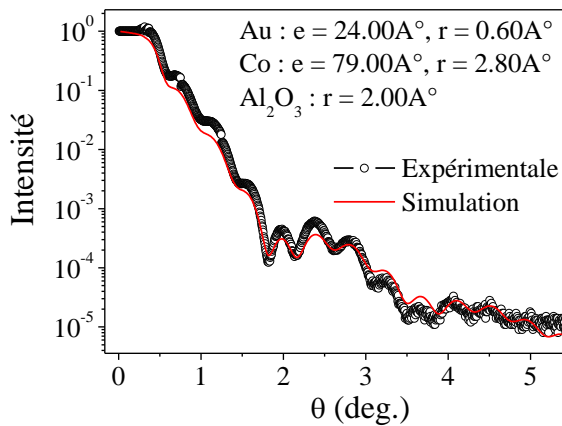
Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

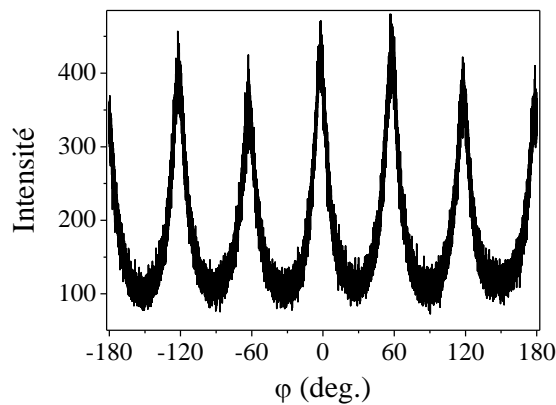
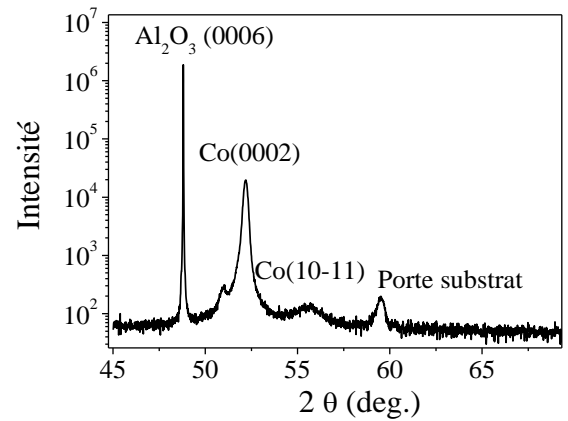
Recuit de la couche mince à 500°C - 45min

Pour la caractérisation du film de Co, un film d'Au de 2.5 nm a été déposé sur le Co afin de le protéger de l'oxydation.

XRR



XRD



$\phi$  scan des plans Co{10-11} : cela montre que le Co cristallise selon la structure hcp et non cfc. En effet, les mesures en configuration symétrique ne permettent pas de distinguer le Co hcp du Co cfc étant donné que les plans Co hcp {0002} diffractent au même angle que les plans Co cfc {111} ( $2\theta = 51.82^\circ$ ).

Relation d'épitaxie : Co[2-1-10](0001) // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1-100](0001)

**C) Ru(0001)/SiO<sub>2</sub>/Si(001)**

Substrat : SiO<sub>2</sub> natif ~2 nm/Si(001)

Ru : Pulvérisation cathodique

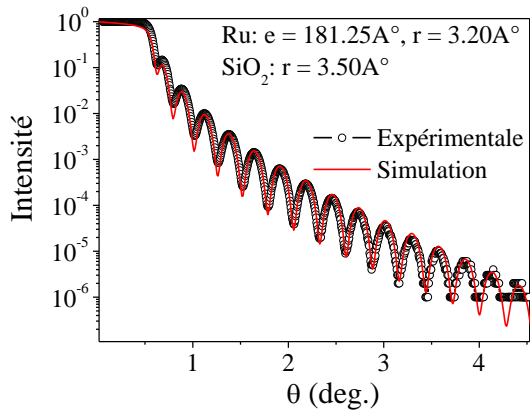
Température de dépôt : température ambiante

Vitesse de dépôt : 1.1 nm/min

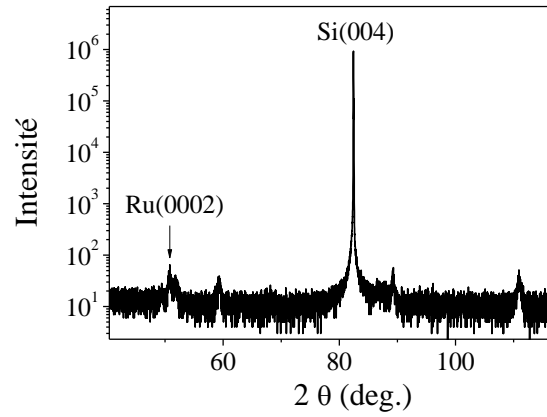
Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

XRR



XRD



Ru(0001) // Si(001)

### D) Au(111)/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si(001)

Substrat : SiO<sub>2</sub> natif ~ 5 nm/Si(001)

Cr : Evaporation

Température de dépôt : température ambiante

Vitesse de dépôt : 0.24 nm/s

Courant : 235 A

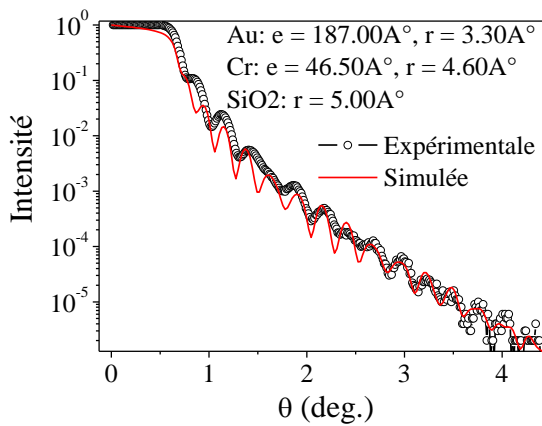
Au : Pulvérisation cathodique

Température de dépôt : température ambiante Vitesse de dépôt : 7.24 nm/min

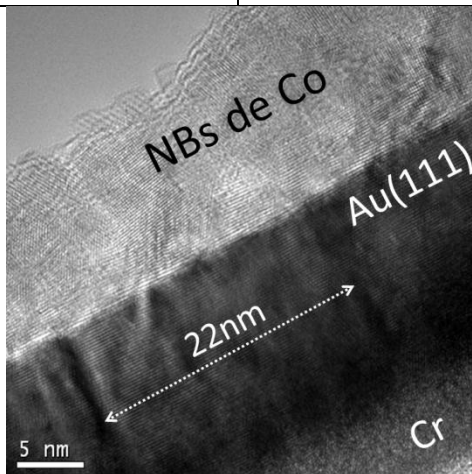
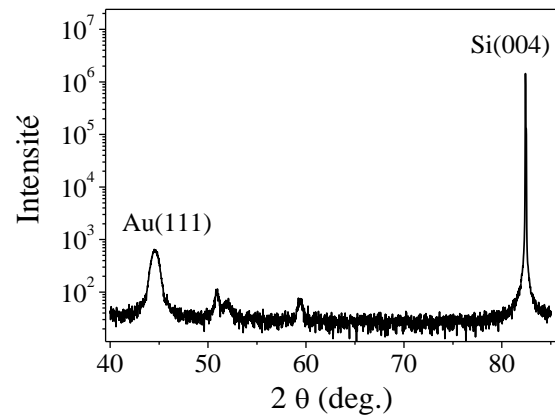
Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

XRR



XRD



Les pics non indexés du diffractogramme XRD correspondent au porte échantillon. Les observations HRTEM d'une coupe transverse de NBs de Co/Au(111)/Cr/SiO<sub>2</sub>/Si(001) montrent une taille de grains d'Au de 20-25 nm.

### E) Cu(111)/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

Substrat : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) recuit à 750°C - 30 minutes

Ti : Pulvérisation cathodique

Température de dépôt : température ambiante

Vitesse de dépôt : 0.56 nm/min

Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

Cu : Pulvérisation cathodique

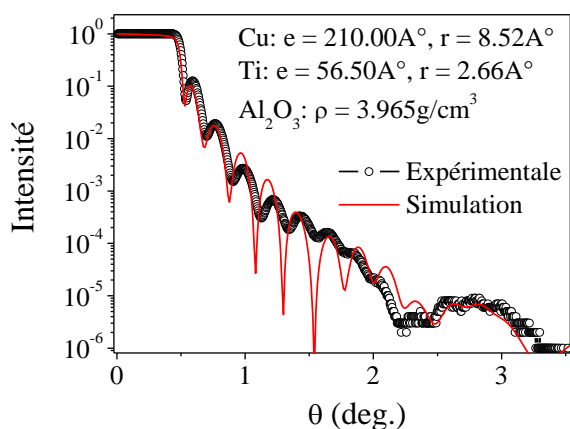
Température de dépôt : température ambiante

Vitesse de dépôt : 3.1 nm/min

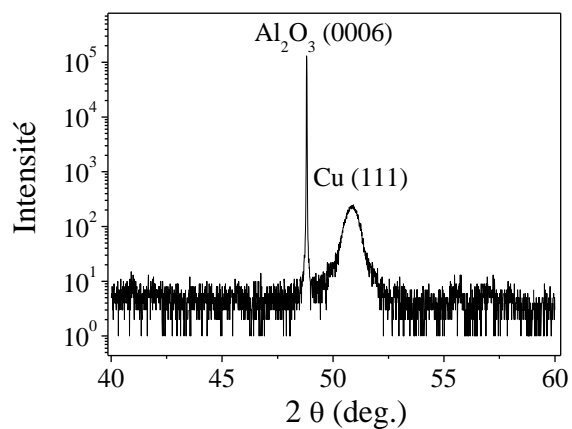
Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

XRR



XRD



Relation d'épitaxie : Cu(111)[2-20] // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)[3-300]

### F) Pt(001)/Cr/MgO(001)

Substrat : MgO(001) recuit à 750°C - 30 minutes

Cr : Evaporation

Température de dépôt : 360°C

Vitesse de dépôt : 0.20 nm/s

Courant : 232 A

Pt : Pulvérisation cathodique

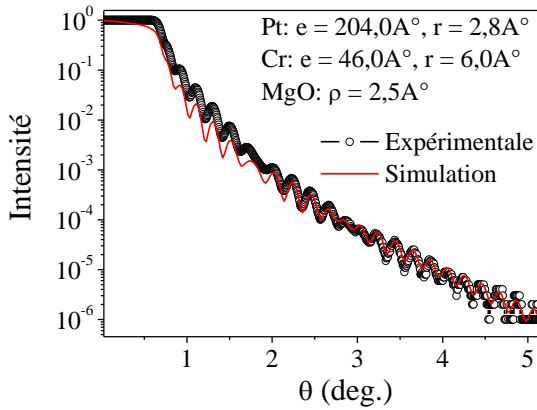
Température de dépôt : 360°C

Vitesse de dépôt : 2.93 nm/min

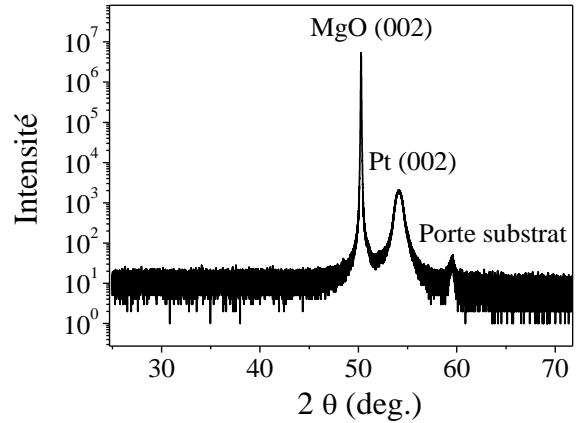
Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

XRR



XRD



Relation d'épitaxie : Pt(001)[100] // MgO(001)[100]

**G) Cu(001)/Pt(001)/Cr/MgO(001)**

Substrat : MgO(001) recuit à 750°C - 30 minutes

Cr : Evaporation

Température de dépôt : 360°C

Vitesse de dépôt : 0.14 nm/s

Courant : 208 A

Pt : Pulvérisation cathodique

Température de dépôt : 360°C

Vitesse de dépôt : 2.93 nm/min

Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

Cu : Pulvérisation cathodique

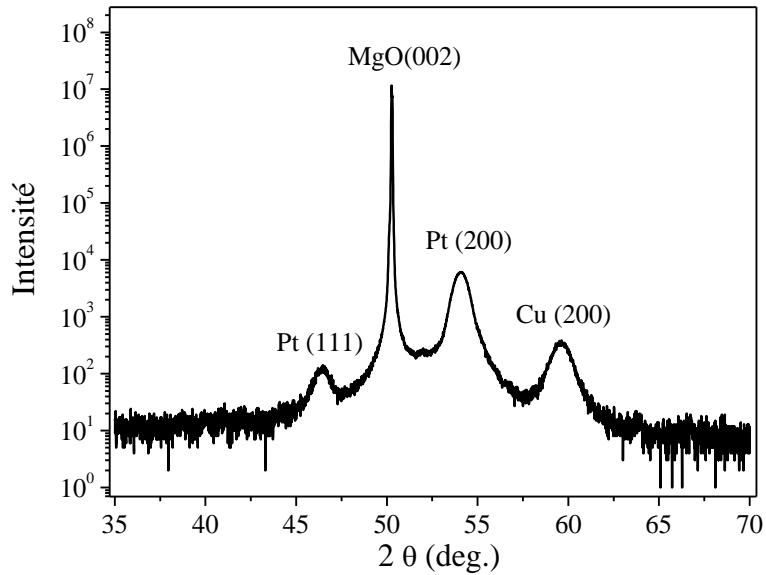
Température de dépôt : température ambiante

Vitesse de dépôt : 3.1 nm/min

Pression d'Ar : 5 mT

Courant de consigne : 20 mA

XRD



Relation d'épitaxie : Cu(001)[100] // Pt(001)[100] // MgO(001)[100]



## H) Fe(001)/MgO

Substrat : MgO(001) recuit à 750°C - 30 minutes

Fe : Pulvérisation cathodique

Température de dépôt : température ambiante

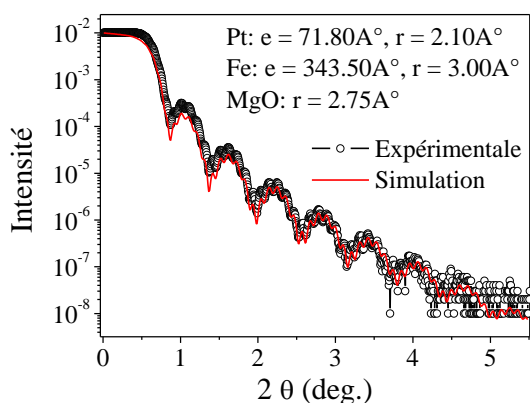
Vitesse de dépôt : 0.84 nm/min

Pression d'Ar : 5 mT

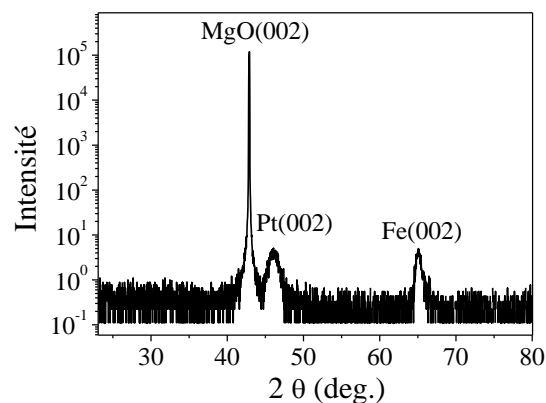
Courant de consigne : 20 mA

Pour la caractérisation du film de Fe, un film de Pt de 7 nm d'épaisseur a été déposé afin de protéger le fer de l'oxydation.

XRR



XRD

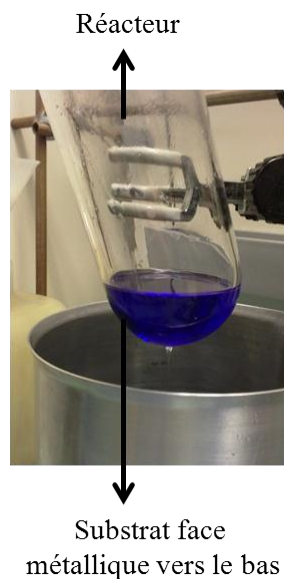


Relation d'épitaxie : Fe[100](001) // MgO[110](001)

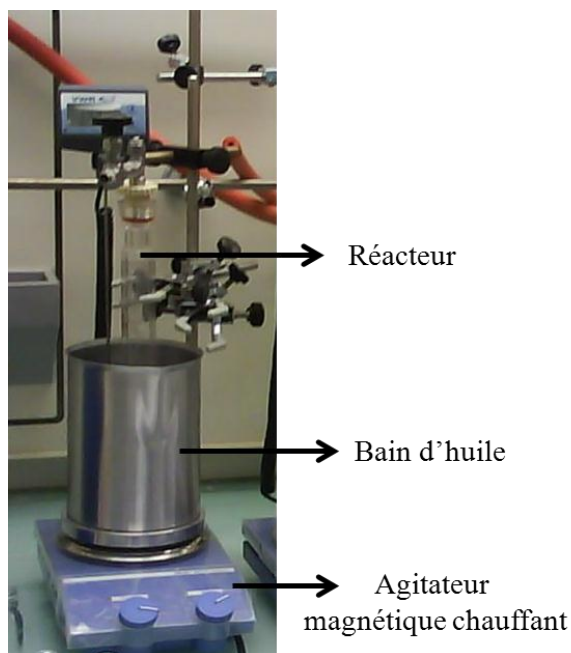
### III- Dispositif de croissance des nanostructures magnétiques

Les croissances chimiques sont réalisées par N. Liakakos, V. Vilar et B. Cormary sous la supervision de K. Soulantica faisant partie de l'équipe 'Nanostructures et Chimie Organométallique' au LPCNO. Afin de réaliser les synthèses chimiques de décomposition du précurseur organo-métallique (de Co ou de Fe) en présence des substrats présentés ci-dessus, l'échantillon élaboré dans le bâti sous vide est transféré dans la BAG, et ce sans passage à l'air. Il est introduit dans le réacteur Fischer-Porter contenant la solution composée du précurseur organo-métallique et des ligands organiques (acide et amine) dissous dans le solvant (Figure A3). Une fois scellé en BAG, et donc sous atmosphère de argon, le réacteur est sorti de la boîte à gants et transféré sous hotte aspirante afin de réaliser la synthèse. Tout d'abord, grâce à une rampe à vide placée sous la hotte aspirante, l'argon présent dans le réacteur est pompé, puis le réacteur est mis sous 3 bars de dihydrogène H<sub>2</sub> (Figure A3) à l'aide d'un hydrogénateur. Le réacteur est ensuite immergé dans un bain d'huile pour maintenir la solution à la température désirée (100 ou 150°C suivant les synthèses) (Figure A4). Une fois la réaction terminée, le réacteur toujours

scellé est réintroduit en BAG, le substrat prélevé et sa surface rincée par une solution de toluène. Un réacteur contenant le substrat dans une solution de THF et d'HDA est placé dans un bac à ultrasons afin d'effectuer un nettoyage complet de la surface du substrat. En BAG, les substrats sont de nouveau sortis du réacteur et séchés. Les substrats destinés aux études structurales sont alors sortis en dehors de la boîte à gants pour analyses. Ceux destinés aux mesures magnétiques sont introduits dans le bâti sous vide afin de réaliser un dépôt de d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dépôt RF, 50W, sans  $\text{O}_2$ , 100 à 200 nm) ou enrobés en BAG de graisse à vide dans une gélule afin de les protéger de l'oxydation durant le transfert à l'air vers le magnétomètre (VSM).



*Figure A3 : Réacteur Fischer-Porter contenant la solution de synthèse de nano-objets (précurseur organométallique, acide, amine dilués dans un solvant) dans laquelle est plongé le substrat.*



*Figure A4 : Réacteur Fischer-Porter scellé sous 3 bars de  $\text{H}_2$  et positionné dans le bain d'huile régulant la température de la réaction.*