

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**PROPRIÉTÉS MAGNÉTOSTATIQUES DE NANOFILS
FERROMAGNÉTIQUES ET INTERACTIONS DUES À L'EFFET DU RÉSEAU**

**FANNY BÉRON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2005**

© Fanny Béron, 2005.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-16757-1

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-16757-1

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**PROPRIÉTÉS MAGNÉTOSTATIQUES DE NANOFILS
FERROMAGNÉTIQUES ET INTERACTIONS DUES À L'EFFET DU RÉSEAU**

présenté par : BÉRON, Fanny

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. Ménard, David, Ph.D., président

M. Yelon, Arthur, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. Cochrane, Robert William, Ph.D., membre

Remerciements

Le présent travail n'aurait pas pu voir le jour sans l'apport et le concours de nombreuses personnes qu'il est de mon devoir de remercier.

En premier lieu, je remercie mon directeur de recherche, M. Arthur Yelon, non seulement de m'avoir acceptée comme étudiante à la maîtrise et guidée dans ma recherche, mais surtout de m'avoir aidée à mieux comprendre le domaine du magnétisme. En m'orientant vers un sujet intéressant et prometteur, encore à ses débuts, il m'a permis d'utiliser mon imagination et mon jugement afin de poser les bases de ce domaine.

Parmi les collègues ayant travaillé avec moi sur ce projet, je tiens à mentionner M. Adrian-Tibor Ovari, chercheur post-doctoral, qui, durant un été, m'a initié à la fabrication et la caractérisation de réseaux de nanofils. Je remercie aussi M. Liviu Clime et Mme Mariana Ciureanu, pour avoir patiemment répondu à mes questions et pour leur précieuse collaboration. Finalement, je ne pourrais passer sous silence l'appréciable aide apportée par Louis-Philippe Carignan, avec lequel j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Au cours des deux dernières années, j'ai aussi travaillé indirectement avec le professeur David Ménard, du département de génie physique de Polytechnique. Je lui dois, entre autre, une bien meilleure vision globale de mon projet. Le professeur Robert Cochrane, du département de physique de l'Université de Montréal, pour sa part, nous a généreusement permis l'accès à son magnétomètre à échantillon vibrant, m'ouvrant patiemment la porte de son laboratoire pour me permettre de faire des mesures.

Ce projet ayant été réalisé en association avec M. Teodor Veres, de l'Institut des Matériaux Industriels de Boucherville, cela nous a permis d'obtenir, avec l'aide de M. François Normandin, des mesures avec un champ magnétique plus élevé.

Trois autres personnes ont grandement contribué à la réussite de ce projet, soit Dr. Teko Napporn, qui, en plus de nous faire profiter de son expérience en électrochimie, nous a gracieusement prêté sa précieuse cellule électrochimique, le Dr. Souleymane Bah, pour avoir effectué un grand nombre de dépôts d'or et Marie-Hélène Bernier, du Laboratoire de Microfabrication, pour m'avoir donné un bon coup de pouce du côté technique, malgré le côté parfois peu commun de mes requêtes.

Le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG), en m'accordant un soutien financier, m'a permis d'apprécier pleinement ma vie d'étudiante et de chercheure.

Finalement, je remercie Simon Gaudet de ne pas s'être contenté des réponses que je lui avais données et de m'avoir forcée à réfléchir plus en profondeur pour mieux comprendre mon sujet, Thierry Pelletier-Beauchemin, pour l'aide lors de la réalisation de tout ce qui a trait aux schémas et le reste de mes amis non mentionnés ci-dessus, pour leur support indéfectible.

En dernier lieu, je remercie ma famille et plus particulièrement mon père, Dr. Patrick Béron, qui a accepté de relire attentivement ce manuscrit et dont les conseils furent très appréciés.

Résumé

La technique des courbes de renversement du premier ordre (FORC) a été implantée afin d'obtenir les propriétés magnétostatiques individuelles de nanofils ferromagnétiques situés dans un réseau de grande densité. Les réseaux en question ont été fabriqués par électrodéposition en courant pulsé, soit à partir de membranes d'alumine commerciales (épaisseur = 60 μm , diamètre des pores = 175 nm, distance interpore = 315 nm), soit à partir de membranes d'alumine fabriquées dans notre laboratoire (épaisseur = 15 μm , diamètre des pores = 55 nm, distance interpore = 95 nm). Un alliage amorphe de $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ est employé pour remplir les pores, sa composition et ses paramètres de dépôt ayant spécifiquement été choisis dans le but d'obtenir des propriétés magnétiques douces. Quelques échantillons de nanofils de nickel servent d'échantillons contrôle.

La méthode des diagrammes FORC est basée sur une analyse statistique du comportement magnétique d'une entité magnétique. La coercivité moyenne des nanofils individuels et le champ d'interaction local à saturation sont obtenus en appliquant un champ magnétique parallèlement aux nanofils et en associant un nanofil à une entité magnétique. Une méthode a été développée afin de déterminer les valeurs quantitatives des deux propriétés nommées ci-dessus, en associant la position du pic de la partie irréversible selon l'axe de champ critique d'un diagramme FORC à la coercivité des nanofils individuels, tandis que la demi-longueur de cette même partie, prise parallèlement à l'axe de champ d'interaction, s'avère être une bonne mesure du champ d'interaction à saturation. De plus, son angle de rotation est représentatif du champ d'interaction moyen régnant dans le réseau de nanofils.

Les artefacts pouvant être rencontrés lors de l'application de la méthode des diagrammes FORC sont nombreux et variés. Certains peuvent être « effacés » par un post-traitement adéquat, alors que d'autres affectent de manière irréversible le diagramme obtenu.

Les dépendances de ces propriétés magnétostatiques avec la composition et les paramètres géométriques du réseau sont présentées, la méthode d'analyse ayant été appliquée à diverses séries de réseaux de nanofils de longueurs croissantes. Les interactions magnétostatiques augmentent linéairement avec la longueur des nanofils, en accord avec un modèle phénoménologique dans lequel l'expression du champ d'interaction ne dépend que de l'aimantation à saturation du matériau et de la géométrie du réseau. La coercivité globale du réseau, obtenue par les courbes d'aimantation majeures, et celle moyenne des nanofils individuels diffèrent, la première étant généralement plus élevée que la seconde. En fonction de la longueur des nanofils, le pourcentage de différence entre les deux valeurs augmente, tandis que la valeur de la coercivité, globale ou individuelle, a tendance à décroître. Finalement, il semble que la structure particulière d'un réseau de nanofils provoque l'apparition d'un champ d'interaction moyen de nature démagnétisante.

Abstract

The first-order reversal curves (FORC) technique has been developed in order to obtain individual magnetostatic properties of ferromagnetic nanowires, when they are located in a dense array. These arrays were fabricated by pulse-current electrodeposition, in commercial alumina templates (thickness = 60 μm , pore diameter = 175 nm, interpore distance = 315 nm), or in in-house alumina templates (thickness = 15 μm , pore diameter = 55 nm, interpore distance = 95 nm). The amorphous alloy $\text{Co}_{94}\text{Fe}_3\text{B}_1$ is used to fill the pores. Its composition and its deposition parameters are specifically chosen to obtain soft magnetic properties. Some nickel nanowires samples have been studied for control and comparison of the behavior.

The FORC-diagram method is based on a statistical analysis of the magnetic behaviour of an objet. The average coercivity of individual nanowires and local interaction field at saturation are obtained by applying a magnetic field parallel to the nanowires and treating each nanowire as a magnetic entity. A method for determining quantitative values of the two properties has been developed: the position of the irreversible part on the critical field axis is a good approximation to the average value of the nanowire coercivity and the interaction variance is identical with the interaction field at saturation. Moreover, the rotation angle of the irreversible part is related to the mean interaction field present in the nanowire array.

Many different artefacts may be encountered in the application of the FORC-diagram method. Some can be erased by an appropriate post-treatment, while others irreversibly modify the diagram obtained.

The dependence of these magnetostatic properties upon material and array geometries is presented, the analysis method having been applied to several series of nanowire arrays

of variable lengths. The magnetostatic interactions increase linearly with nanowire length, in agreement with a phenomenological model where the expression for the interaction field depends only upon the material saturation magnetization and the array geometry. The global array coercivity, obtained from magnetization curves, is different from the average coercivity for individual nanowires, the first being generally higher than the second. As a function of the nanowire length, this coercivity difference, in percentage, increases, while the coercivity value, global or individual, tends to decrease. Finally, it seems that the specific structure of a nanowire array produce the appearance of a mean demagnetizing interaction field.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	vi
Abstract.....	viii
Table des matières.....	x
Liste des annexes	xiii
Liste des tableaux	xiv
Liste des figures	xv
Liste des sigles et abréviations	xviii
 Chapitre 1. Introduction.....	 1
 Chapitre 2. État de la question	 6
2.1. Problématique	6
2.2. Solution envisagée	7
2.3. Méthodologie	9
 Chapitre 3. Fabrication de réseaux de nanofils ferromagnétiques	 10
3.1. Préparation des échantillons.....	10
3.2. Électrodéposition	13
3.2.1. Fondements théoriques	14
3.2.1. Partie expérimentale.....	18
3.3. Réseaux de nanofils	22
3.3.1. Coefficient de remplissage.....	22
3.3.2. Distributions en longueur.....	23
3.3.3. Nanofils individuels	24

Chapitre 4. Caractérisation magnétique : notions de base	26
4.1. Magnétomètre à échantillon vibrant : principe de fonctionnement	26
4.2. Informations magnétiques.....	28
4.2.1. Courbe d'hystérésis.....	28
4.2.2. Anisotropie.....	30
4.2.3. Champ d'interaction.....	33
 Chapitre 5. Méthode des courbes de renversement du premier ordre	 36
5.1. Introduction.....	36
5.1.1. Fondements théoriques	36
5.1.2. Acquisition des courbes	38
5.1.3. Calcul des diagrammes	40
5.2. Interprétation des diagrammes	43
5.2.1. Identification des parties	43
5.2.2. Empreintes caractéristiques.....	43
5.3. Artefacts	48
5.3.1. Facteur de lissage	48
5.3.2. Rapport $\Delta H_r/\Delta H$	49
5.3.3. Translation des courbes de renversement	50
5.3.4. Constante de temps	52
5.3.5. Saturation incomplète	53
 Chapitre 6. Caractérisation magnétostatique à partir de diagrammes FORC.....	 55
6.1. Partie expérimentale.....	55
6.1.1. Fabrication des échantillons.....	55
6.1.2. Caractérisation magnétique.....	58
6.2. Résultats préliminaires.....	61
6.2.1. Courbes d'hystérésis majeures.....	61
6.2.2. Diagrammes FORC.....	63

6.3. Extraction des résultats à partir d'un diagramme FORC OOP	67
6.3.1. Détermination du champ d'interaction local à saturation	67
6.3.2. Détermination de la coercivité des nanofils individuels	68
6.3.3. Détermination qualitative du champ d'interaction moyen.....	70
6.4. Résultats quantitatifs et discussion	71
6.4.1. Champ d'interaction local à saturation	71
6.4.2. Champ d'interaction moyen.....	73
6.4.3. Coercivité	74
Chapitre 7. Conclusion	81
Références	86
Annexes	90

Liste des annexes

Annexe A : Type de membranes.....	90
Annexe B : Manuel d'utilisation du VSM	98
Annexe C : Détermination des paramètres d'électrodéposition optimaux.....	108

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Constantes physiques du $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ et du Ni.....	17
Tableau 3.2 : Compositions des solutions électrolytiques	20
Tableau 6.1 : Paramètres de déposition communs	56
Tableau 6.2 : Caractéristiques des matériaux et paramètres géométriques des séries A, B, C	57
Tableau 6.3 : Paramètres d'acquisition des FORC pour les séries A, B, C	59

Liste des figures

Figure 3.1 : Vue au MEB du dessus d'une membrane Anodisc™ 0,02 μm	11
Figure 3.2 : Vue schématisée d'une membrane	11
Figure 3.3 : Photos d'une membrane vide	12
Figure 3.4 : Assemblage d'un échantillon	13
Figure 3.5 : Schéma d'une cellule électrolytique.....	14
Figure 3.6 : Électrode de calomel	15
Figure 3.7 : Schéma d'un courant pulsé.....	16
Figure 3.8 : Photos du montage expérimental d'électrodéposition.....	18
Figure 3.9 : Vue au MEB de la base de nanofils (Ni, Anodisc™ 0,02 μm)	22
Figure 3.10 : Distribution dans les longueurs des nanofils (Ni, $d = 175 \text{ nm}$, $l = 37 \mu\text{m}$).....	23
Figure 3.11 : Vue au MEB de nanofils libérés de leur membrane.....	24
Figure 4.1 : Schéma d'un VSM	27
Figure 4.2 : Courbes d'hystérésis.....	28
Figure 4.3 : Vue schématisée d'un réseau de nanofils.....	31
Figure 4.4 : Courbes d'hystérésis dans les directions normale au plan (OOP) et dans le plan (IP)	31
Figure 4.5 : Champ de désaimantation pour une aimantation axiale	33
Figure 5.1 : Cycle d'hystérésis d'une particule ayant un champ critique H_c et un champ d'interaction H_u	37
Figure 5.2 : Acquisition de la courbe $\Gamma^{(i)}$, entre $H_r^{(i)}$ et H_{S+} , complétée avec des points de susceptibilité nulle (AR)	38
Figure 5.3 : Ensemble expérimental de FORC mesurées normales au plan d'un réseau de nanofils de $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ ($d = 55 \text{ nm}$, $l = 12,3 \mu\text{m}$). Les lignes pointillées délimitent l'étendue du diagramme subséquent.....	39

Figure 5.4 : Carte tridimensionnelle $M(H_r, H)$ découlant des FORC de la figure 5.3 ...	40
Figure 5.5 : Diagramme calculé à partir de l'ensemble de FORC présenté à la figure 5.3. La convention de couleur des diagrammes, soit du bleu au rouge, est identique pour tous les diagrammes FORC présentés.	42
Figure 5.6 : Diagrammes FORC simulés composés de particules monodomaines (tirés de [26])	44
Figure 5.7 : Diagrammes FORC simulés contenant un champ d'interaction moyen (tirés de [43])	45
Figure 5.8 : Diagrammes FORC expérimentaux d'échantillons contenant des particules multidomaines (tirés de [44]).....	46
Figure 5.9 : Diagramme FORC mesuré expérimentalement sur un échantillon contenant une forte proportion de particules superparamagnétiques (CS914) (tiré de [45])	47
Figure 5.10 : Diagrammes FORC du même échantillon mais mesurés et calculés avec des paramètres différents	48
Figure 5.11 : FORC théoriques et diagrammes correspondants	51
Figure 5.12 : Partie agrandie de FORC du même échantillon mesuré avec un contrôle du champ magnétique différent	52
Figure 5.13 : Analyse FORC d'un échantillon pas complètement saturé.....	54
Figure 6.1 : Vue en section des longueurs extrémales de la série A.....	58
Figure 6.2 : Différents diagrammes FORC du même échantillon	60
Figure 6.3 : Courbes d'hystérésis majeures typiques des séries	61
Figure 6.4 : Évolution du champ de saturation en fonction de la longueur	62
Figure 6.5 : Évolution du taux de rectangularité en fonction de la longueur.....	63
Figure 6.6 : Diagrammes FORC complets OOP typiques des séries.....	64
Figure 6.7 : Diagramme FORC OOP d'un échantillon de CoFe (C')	65
Figure 6.8 : Diagrammes FORC IP typiques des séries.....	66

Figure 6.9 : Calcul de la longueur de la droite I en trouvant les points d'intersection entre $\rho = 0$ et les pentes maximales de la coupe en section de la partie irréversible d'un diagramme FORC	68
Figure 6.10 : Point maximum de la partie irréversible	69
Figure 6.11 : 41 diagonales et points maximums (CoFeB, $d = 175$ nm, $l = 46$ μ m)	69
Figure 6.12 : Détermination du champ d'interaction moyen	70
Figure 6.13 : Évolution du champ d'interaction en fonction de la longueur. Les droites correspondent au meilleur lissage par l'équation 4.6, avec les paramètres donnés dans le tableau 6.2. Le plus petit échantillon de la série C n'a pas été pris en compte, car il est trop court pour être considéré dans le régime monopolaire.....	72
Figure 6.14 : Coupe en section typique selon l'axe H_u (Ni, $d = 175$ nm, $l = 19$ μ m)	73
Figure 6.15 : Coercivité en fonction de la position sur l'axe H_u	74
Figure 6.16 : Coercivité en fonction de la longueur des nanofils	75
Figure 6.17 : Pourcentage de réduction de la coercivité en fonction de la longueur des nanofils	76
Figure 6.18 : Pourcentage de réduction de la coercivité en fonction du champ d'interaction. Le triangle ouvert représente le plus petit échantillon de la série C, qui est trop court pour être considéré dans le régime monopolaire.....	77
Figure 6.19 : Coupes en section typiques selon l'axe H_u pour chaque série.....	78

Liste des sigles et abréviations

Abréviations	Signification
d	Diamètre des nanofils
D	Distance interpore
DMAB	Diméthylamino borane
FORC	Courbes de renversement du premier ordre
H	Champ magnétique
H_c	Coercivité
H_s	Champ de saturation
IP	Direction dans le plan
l	Longueur des nanofils
M	Aimantation
M_r	Aimantation rémanente
M_s	Aimantation à saturation
MEB	Microscope électronique à balayage
NaLS	Lauryle sulfate de sodium
OOP	Direction normale au plan
PED	Électrodéposition par courant pulsé
PPMS	Système de mesure de propriétés physiques
PS	Polystyrène
P(S-b-MMA)	Polyméthylméthacrylate
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant

1. Introduction

Dans un monde où la miniaturisation des systèmes devient de plus en plus prédominante, les matériaux nanostructurés sont appelés à jouer un rôle fondamental. En marge de la course à l'écriture de la ligne la plus fine possible, se tiennent des recherches portant sur des nanostructures ayant un rapport longueur/largeur élevé, de l'ordre de 500, puisqu'elles présentent des propriétés émergentes dues à leur géométrie particulière. Les nanofils appartiennent à cette catégorie, ayant typiquement un diamètre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres pour une longueur d'environ une dizaine de microns.

Le domaine des nanofils est vaste, tant au niveau de leur composition que de leur technique de fabrication. Incidemment, les applications possibles sont extrêmement variées. De part leur ratio surface/volume élevé, les nanofils sont de prime abord un choix intéressant pour servir de senseur. En effet, il est possible de venir fonctionnaliser les nanofils avec un bio-récepteur, par exemple, afin d'obtenir un bio-senseur.¹ Dans le domaine de l'optique, les nanofils peuvent être utilisés comme autant de cavités résonnantes pour fabriquer des petits lasers.^{2,3} De plus, lorsqu'ils sont ordonnés de certaines manières, il est possible de fabriquer des méta-matériaux possédant des propriétés particulières, tel qu'un indice de réfraction négatif.^{4,5} Ceci ne sont que quelques exemples des diverses possibilités des nanofils en général.

Lorsque le matériau employé pour fabriquer les nanofils est ferromagnétique, les nanofils présentent évidemment un comportement magnétique, différent de celui en volume. Ceci crée une sous-catégorie de nanofils, soit les nanofils ferromagnétiques, qui sont généralement fabriqués et étudiés sous la forme de réseaux, où les nanofils sont parallèles entre eux.

Au cours des dix dernières années, les nanofils ferromagnétiques ont largement été étudiés, puisqu'ils semblent être prometteurs pour améliorer certaines applications, comme les mémoires magnétiques à haute densité,⁶ les senseurs⁷ et les systèmes micro-ondes,^{8,9} par exemple.

Le processus de leur fabrication par électrodéposition en tant que tel est maintenant bien maîtrisé. Entre autres, Schöenberg *et al.*,¹⁰ en travaillant à potentiel constant, ont trouvé que le coefficient de diffusion dans les pores variait avec le diamètre de ceux-ci. Metzger *et al.*,¹¹ pour leur part, se sont attardés à la distribution en longueur de nanofils de fer et de cobalt déposé par courant alternatif. Finalement, Nielsh *et al.*¹² ont adopté la technique du courant pulsé afin de réduire cette distribution.

Les propriétés structurales des nanofils obtenus peuvent être étudiées via la diffraction des rayons X.^{11,13-15} Leur connaissance est utile puisque, pour les alliages contenant du cobalt, sa structure cristallographique va influencer la direction de l'axe facile (celui qui sature en premier).^{11,13}

L'influence sur la coercivité (champ pour lequel l'aimantation devient nulle) du réseau de plusieurs paramètres, tels que le diamètre et la longueur des nanofils¹⁶ et la température¹⁷ a été observée. D'un autre côté, des simulations micromagnétiques, tenant compte des interactions magnétostatiques entre les nanofils, ont été effectuées afin d'obtenir une image plus précise de leur influence sur les courbes d'aimantation.¹⁸⁻²⁰ Leur validité a été établie par comparaison avec des courbes expérimentales. Bien que les résultats obtenus soient similaires, Vazquez *et al.*²⁰ ont montré que la distribution des diamètres des nanofils influençait fortement les propriétés magnétostatiques, en modifiant le degré de désordre de l'état local.

La présente étude s'inscrit dans le cadre du développement de dispositifs hautes fréquences à base de nanofils magnétiques, projet effectué en partenariat avec l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) du Centre National de Recherche du Canada (CNRC). Les caractéristiques magnétiques désirées dans ce cas sont évidemment différentes que celles voulues pour une autre application. Afin d'être en mesure d'opérer à haute fréquence, il est nécessaire d'employer des matériaux magnétiques dits doux, c'est-à-dire que le champ magnétique nécessaire pour obtenir une aimantation nulle est faible et que l'énergie dissipée durant ce processus est minimale.

Dans le but de rencontrer cette restriction, le projet fut effectué en plusieurs phases distinctes. La première phase du projet fut la mise au point d'un matériau pouvant être déposé par électrodéposition, la méthode de fabrication des nanofils, et ce, en obtenant un résultat amorphe, pour favoriser des propriétés magnétiques douces. Le résultat est un alliage magnétique majoritairement composé de cobalt : $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$. La deuxième phase a constitué en l'élaboration d'une technique de fabrication de réseaux de nanofils, puis de l'optimisation de certains paramètres de déposition de l'alliage dans le but d'obtenir une nanostructure douce du point de vue magnétique. Finalement, la phase subséquente est de connaître l'influence de chaque paramètre géométrique sur les propriétés magnétiques du réseau de nanofils.

Cependant, la proximité des nanofils, due à leur densité élevée (10^9 nanofils/cm²), cause des interactions magnétostatiques importantes entre les fils. Cela entraîne comme conséquence que les propriétés globales d'un réseau de nanofils ferromagnétiques, bien que beaucoup plus facilement mesurables, diffèrent des propriétés d'un nanofil isolé. Afin de contourner ce problème, plusieurs solutions expérimentales ont été mises de l'avant afin de caractériser un seul nanofil. Ainsi, Wernsdorfer *et al.*²¹ ont laissé tomber des nanofils en solution, libérés de leur membrane, sur un substrat de plusieurs centaines de micro-SQUIDS (*superconducting quantum interference device*), cherchant ensuite un micro-SQUID contenant un seul nanofil afin de le caractériser. Une autre technique,

ayant pour but l'étude du renversement de l'aimantation, consiste à arrêter l'électrodéposition lorsque le premier nanofil effectue une connexion avec une fine couche d'or déposée sur le dessus de la membrane. Il y a donc un contact électrique avec un seul nanofil, permettant d'effectuer des mesures de magnétorésistance anisotropique.^{22,23} L'influence des nanofils environnants est cependant encore présente.

Ces solutions sont non seulement laborieuses, mais, de plus, nécessitent un équipement et un savoir-faire particulier. En conséquence, l'approche favorisée dans cette étude passe plutôt par la mesure de l'ensemble du réseau d'une manière à séparer l'information provenant de chaque fil, puis à effectuer un traitement statistique puisque le nombre de nanofils est relativement grand. C'est ce qui a été effectué en employant les diagrammes des courbes de renversement du premier ordre.

Ainsi, l'objectif principal de cette étude est le développement d'une technique de caractérisation magnétique permettant d'extraire, à partir du comportement global du réseau, les propriétés magnétostatiques (coercivité, champ d'interaction) des nanofils ferromagnétiques individuels et de les relier aux propriétés du réseau.

Il est ensuite possible de caractériser des réseaux de nanofils de différents paramètres géométriques (longueur, diamètre et distance entre les fils) de manière à isoler l'effet de chacun sur les deux propriétés magnétostatiques ciblées, soit la coercivité et le champ d'interaction.

Le plan de ce travail s'énonce ainsi : un résumé de l'état actuel de la question rassemblant la problématique et la solution envisagée est présenté au chapitre 2. Le chapitre 3 décrit en détail comment fabriquer des échantillons de nanofils magnétiques. Il est complété par l'annexe A, qui expose les différents types de substrats pouvant être employés. Les bases nécessaires à l'exécution et la compréhension de la caractérisation

magnétique d'un réseau de nanofils sont rassemblées au chapitre 4. Plus spécifiquement, le manuel d'utilisation de l'appareil de mesure magnétique employé, un magnétomètre à échantillon vibrant, est disponible à l'annexe B. Le chapitre 5 est une présentation générale de la méthode de caractérisation utilisée ultérieurement, soit les diagrammes des courbes de renversement du premier ordre, tandis que le chapitre 6 relate les techniques mises au point dans le but de déterminer les propriétés magnétostatiques des nanofils individuels situés en réseau. Afin de vérifier la validité des résultats obtenus, ces techniques ont ensuite été employées pour caractériser des séries d'échantillons de longueurs croissantes. Finalement, l'annexe C rassemble les résultats d'études préliminaires ayant permis de déterminer les paramètres de déposition optimaux pour obtenir des réseaux magnétiquement doux.

2. État de la question

2.1. Problématique

Dans un réseau de nanofils, le ratio surfacique de matériel magnétique par rapport au matériel non-magnétique est relativement élevé, soit de l'ordre de 30 %, pour une densité typique de 10^9 nanofils/cm². Cette compacité se traduit par des nanofils situés près de leurs voisins immédiats, ce qui provoque l'apparition d'interactions magnétostatiques importantes entre les nanofils individuels. Ces interactions magnétostatiques vont à leur tour modifier le comportement magnétique des nanofils individuels. Ainsi, lorsqu'une mesure magnétique est effectuée sur un réseau de nanofils, les propriétés mesurées proviennent de la convolution de deux phénomènes : les propriétés magnétostatiques intrinsèques des nanofils individuels et les interactions entre ceux-ci.

Pour des raisons pratiques, la majorité des études effectuées sur les nanofils sont faites sur l'ensemble du réseau. En effet, les difficultés expérimentales concernant l'étude de nanofils individuels se situent à plusieurs niveaux : 1) manipulation d'un nanofil (soit via la fabrication d'un seul nanofil situé sur un substrat manipulable, soit via la dissolution d'une membrane abritant un réseau de nanofils), 2) caractérisation d'un nanofil (sensibilité des appareils de mesure et alignement du champ magnétique en fonction de la direction du nanofil). Ces difficultés ne sont point insurmontables, mais nécessitent un savoir-faire et un appareillage spécifique.²¹⁻²³

D'un autre côté, il est possible de faire des simulations micromagnétiques afin de déterminer le comportement magnétique intrinsèque d'un ou de quelques nanofils. Malheureusement, la puissance de calcul nécessaire ne permet pas de modéliser un réseau étendu, soit de surface assez grande pour être considéré comme infini, par la

méthode des éléments finis. Dans ce cas, une approche intelligente à préconiser est la séparation des contributions provenant des voisins proches et éloignés. Toutefois, cette méthode demeure une simulation dont les résultats sont tributaires des choix effectués pour la bâtir.¹⁸⁻²⁰

Ainsi, une technique expérimentale basée sur une mesure magnétique opérée sur l'ensemble d'un réseau de nanofils ferromagnétiques, mais permettant de découpler les informations magnétiques intrinsèques d'un nanofil des interactions entre l'ensemble des nanofils, serait non seulement innovatrice, mais aussi très utile pour permettre l'étude de l'influence des paramètres géométriques d'un nanofil sur ses propriétés magnétostatiques. En effet, il est beaucoup plus difficile de comprendre les mécanismes d'influence d'une variable lorsque notre résultat à analyser est une convolution de deux phénomènes pouvant être influencés différemment par la variation de cette variable.

La valeur de cette nouvelle approche est élevée : simplicité, quantité considérable d'informations obtenues, en plus de faciliter énormément le travail expérimental : si l'expérience s'effectue sur un réseau, les difficultés expérimentales se résument à la fabrication et la caractérisation d'un réseau de nanofils, techniques déjà implantées. Les coûts liés à l'ingénierie d'un réseau de nanofils possédant les caractéristiques magnétostatiques désirées s'en trouvent alors réduits.

2.2. Solution envisagée

L'essence d'une solution envisageable repose sur deux choses. En premier lieu, les matériaux ferromagnétiques présentent de l'hystérésis, c'est-à-dire une perte d'énergie entraînant un décalage entre les chemins d'aller et de retour. Ce phénomène est donc basé sur l'histoire du matériau, mais la mémoire du matériau est « effacée » lorsqu'il y a un changement de direction. Le chemin suivi ne dépend ainsi que du point où le dernier

changement de direction est survenu et du chemin suivi à partir de celui-ci jusqu'au point présent.

En deuxième lieu, en effectuant plusieurs trajectoires partant d'un point différent mais aboutissant toutes au même endroit, il est possible de reconstruire le comportement statistique des parties d'un ensemble, en calculant, pour chaque trajectoire, la proportion ayant suivi tel comportement.

Des physiciens, tel que Frenze Preisach, se sont intéressés à modéliser mathématiquement les processus d'hystérésis.²⁴ En se basant sur ces travaux, Isaak Mayergoyz²⁵ a proposé l'idée d'utiliser les courbes de renversement du premier ordre (FORC), qui consistent en plusieurs courbes ayant un début différent mais une fin identique, afin d'être en mesure d'effectuer une analyse statistique des comportements présents dans l'échantillon. Cette idée ne semble pas avoir été mise en œuvre expérimentalement jusqu'à ce qu'un géophysicien, Christopher Pike,²⁶ ne décide d'employer cette méthode afin de caractériser des échantillons géologiques. Dans de tels échantillons, des particules magnétiques de différentes grosseurs et de différents types se retrouvent emprisonnées dans une matrice non-magnétique. Ainsi, une mesure globale de l'échantillon n'est pas d'une grande utilité, puisqu'elle ne peut pas renseigner sur la proportion et les propriétés de tel type de particule. La technique des FORC, en effectuant une analyse statistique, permet de retrouver ces informations.

L'application de cette méthode à un réseau de nanofils ferromagnétiques se fait via plusieurs hypothèses :

- Si le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe des nanofils, la particule élémentaire de la statistique est un nanofil individuel.
- Il est ainsi possible d'extraire la coercivité moyenne des nanofils pris individuellement.
- Le champ maximal d'interaction donné correspond au champ d'interaction à saturation présent entre les nanofils.

2.3. Méthodologie

La méthodologie globale suivie lors de ce projet est la suivante. La première étape consiste en l'acquisition du savoir-faire nécessaire à la fabrication et la caractérisation de réseaux de nanofils ferromagnétiques. Ensuite, les paramètres de déposition sont optimisés afin d'obtenir des nanofils possédant des caractéristiques magnétiques spécifiques. Dans le cas présent, le matériau utilisé pour produire les nanofils doit être un matériau magnétique doux, c'est-à-dire que son aimantation se renverse aisément et avec le moins d'énergie dissipée possible. Ce critère est régi par l'application projetée, soit des dispositifs magnétiques à hautes fréquences. L'alliage final utilisé par la suite est ainsi majoritairement composé de cobalt, soit $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$. Le bore, élément non-magnétique, est introduit dans la composition afin de venir s'intercaler dans le réseau composé de cobalt et de fer en vue de le déformer, ce qui a pour conséquence d'aider à amorphiser les nanofils fabriqués.

Une fois bien contrôlées les étapes de fabrication et de caractérisation avec le matériau voulu, il est possible de débiter l'implantation de la technique des diagrammes des courbes de renversement du premier ordre. En parallèle avec les essais expérimentaux d'acquisition de courbes, Liviu Clime, étudiant au doctorat du Laboratoire de Magnétisme, a développé un algorithme permettant de calculer les diagrammes à partir de courbes. Cette étape est suivie par le processus d'optimisation des différents paramètres d'acquisition et de calcul, selon divers échantillons. Ce n'est qu'ensuite qu'il est possible d'appliquer la technique des diagrammes FORC sur différentes séries d'échantillons, afin de vérifier les hypothèses mentionnées ci-haut. Dans l'affirmative de celles-ci, la méthode des diagrammes FORC peut donc être employée comme technique d'investigation des propriétés individuelles de nanofils ferromagnétiques, et ainsi être un outil afin de comprendre l'influence de la géométrie du réseau (diamètre, longueur et distance entre les nanofils) sur les propriétés magnétostatiques.

3. Fabrication de réseaux de nanofils ferromagnétiques

La fabrication de réseaux de nanofils est un domaine où les principaux obstacles ont été surmontés. Plusieurs techniques expérimentales existent, selon les propriétés particulières des matériaux en présence et les caractéristiques voulues. La technique utilisée ici est basée sur l'électrodéposition, et c'est celle généralement employée pour fabriquer des nanofils ferromagnétiques. Simple, rapide et peu coûteuse, elle permet une grande latitude en ce qui a trait aux modifications possibles.

3.1. Préparation des échantillons

Tel que mentionné auparavant, les réseaux de nanofils ferromagnétiques sont fabriqués à l'aide de membranes nanoporeuses faisant office de moule et de support de croissance. Plusieurs types de membranes peuvent être employés, les caractéristiques de chacune ainsi que les paramètres de fabrication, le cas échéant, étant regroupés à l'annexe A. Dans cette étude, les membranes d'alumine AnodiscTM ayant majoritairement été employées, la suite du texte porte sur leur utilisation spécifiquement. Cependant, les principes demeurent identiques peu importe le type de membranes utilisé.

Les membranes AnodiscTM sont composées de pores considérés comme cylindriques, ayant un diamètre entre 175 et 200 nm (figure 3.1). Les pores sont alignés parallèlement entre eux et perpendiculairement à la surface. Pour être en mesure de remplir les pores de matériau par électrodéposition, il faut fermer la base des pores avec une couche métallique, qui servira ensuite d'électrode. En ce sens, une couche mince d'or (1 à 2 microns d'épaisseur) est déposée sous vide par évaporation par faisceau électronique sur la face arrière de la membrane, précédée d'environ 10 nm de titane pour améliorer l'adhérence entre l'or et l'alumine (figure 3.2).

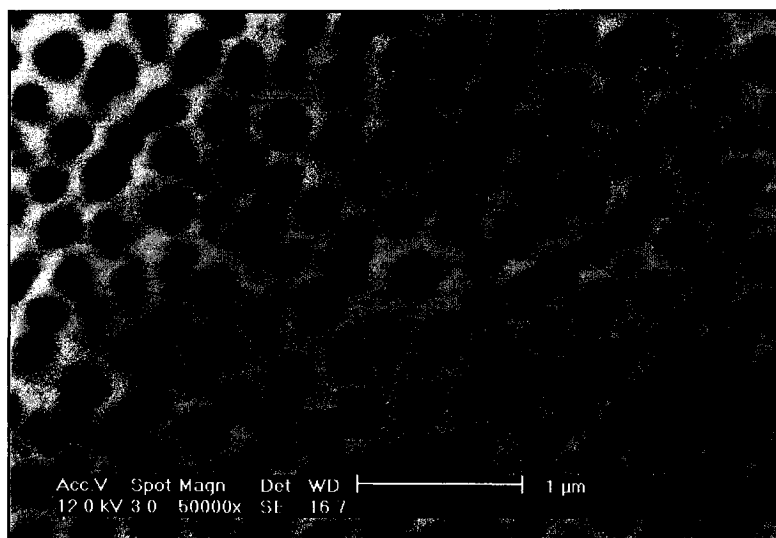


Figure 3.1 : Vue au MEB du dessus d'une membrane AnodiscTM 0,02 μm

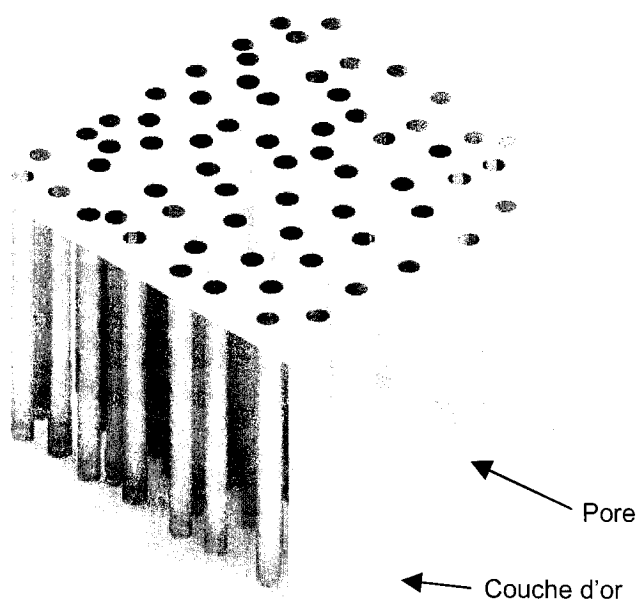


Figure 3.2 : Vue schématisée d'une membrane

Les membranes étant initialement de forme circulaire, avec un diamètre de surface utilisable de 20 mm (figure 3.3), il est possible de délicatement venir couper la membrane, à l'aide d'un Exacto, dans le but d'obtenir plusieurs morceaux. La surface typique d'un échantillon varie entre 30 et 130 mm². Avant d'utiliser un morceau de membrane comme échantillon, il faut s'assurer qu'il ne contienne aucune fissure, puisque l'électrolyte s'y infiltrerait, provoquant un dépôt de matériau non désiré.

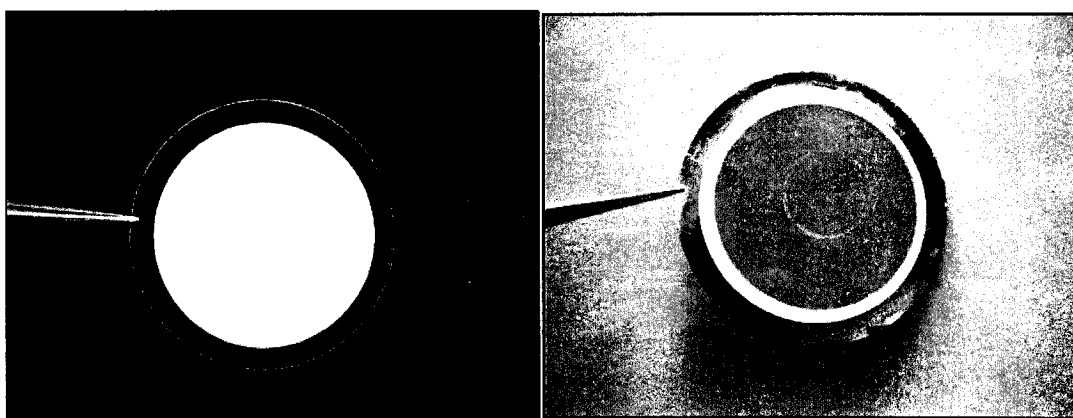


Figure 3.3 : Photos d'une membrane vide a) sans couche d'or et b) avec couche d'or

L'assemblage final de l'échantillon se fait comme suit : coller un ruban de cuivre (A) sur une lamelle de verre propre (B) , au bout duquel déposer une goutte de pâte d'argent (C). Venir ensuite déposer délicatement un morceau de membrane (D) sur la pâte d'argent, qui aide au contact électrique et qui agit comme colle. Il est préférable d'y appliquer l'anneau de polypropylène (E), entourant la membrane, au lieu de la base des pores, pour éviter tout risque de pénétration de la pâte d'argent dans les pores. Appliquer ensuite sur le tout un masque de papier collant grossièrement découpé (F), pour isoler les parties métalliques. Afin d'assurer une étanchéité parfaite, les côtés du papier collant, ainsi que le pourtour de la membrane, sont isolés à l'aide d'époxy (G), qu'il faut laisser sécher environ 24 heures avant d'utiliser l'échantillon (figure 3.4).

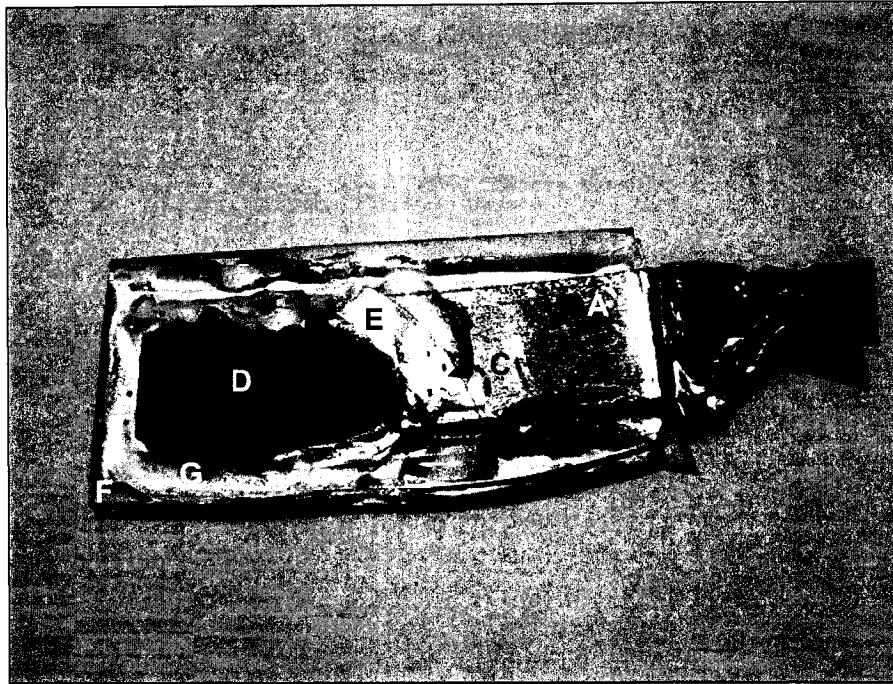


Figure 3.4 : Assemblage d'un échantillon

3.2. Électrodéposition

L'électrodéposition est un processus au cours duquel un courant électrique est utilisé afin de recouvrir une surface d'un revêtement, généralement métallique. C'est une méthode de déposition qui présente plusieurs avantages : elle est peu coûteuse, facile à contrôler, ne demande pas de pompe à vide et permet d'effectuer une déposition de manière localisée.

3.2.1. Fondements théoriques

3.2.1.1. Principe

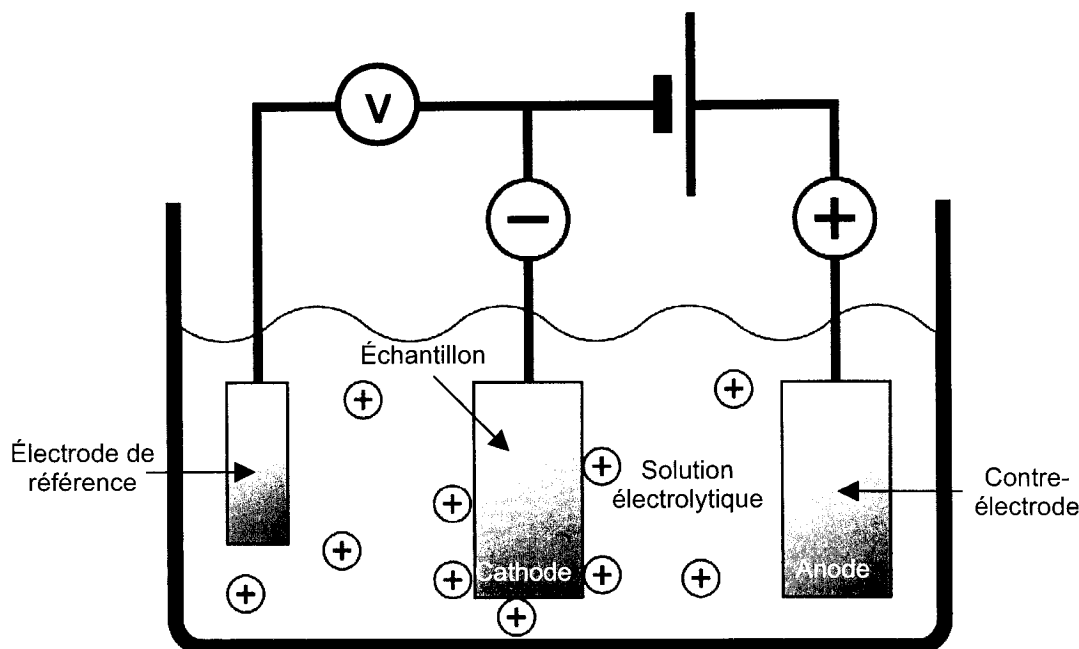
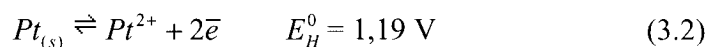


Figure 3.5 : Schéma d'une cellule électrolytique

Une contre-électrode et une électrode destinée à être plaquée sont dans une cellule électrolytique, qui contient en solution les cations métalliques allant être déposés. En imposant un courant allant de la contre-électrode (anode) à l'échantillon (cathode), cela va provoquer une réduction à cette dernière :



La contre-électrode servant uniquement de source d'électrons, elle est fabriquée d'un matériau dit inerte, tel le platine, et est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction :



où E_H^0 est le potentiel standard d'équilibre de la réaction, calculé suivant la convention que la réaction d'oxydo-réduction de l'hydrogène a un potentiel nul.²⁷ Il y a donc

plaquage de $M_{(s)}$ sur les parties métalliques de l'échantillon, le reste n'étant pas plaqué puisque le courant y est nul.

Pour des raisons pratiques, il est usuel d'exprimer le potentiel imposé par rapport à un potentiel de référence. Une troisième électrode, possédant un potentiel stable et appelée électrode de référence, est donc plongée dans le bain électrolytique. Un type d'électrode de référence couramment utilisé est l'électrode de calomel. Un fil de platine y est plongé dans une solution de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) en contact avec une solution saturée de KCl , donnant à l'ensemble un potentiel de $-0,244 \text{ V}^{28}$ (figure 3.6).

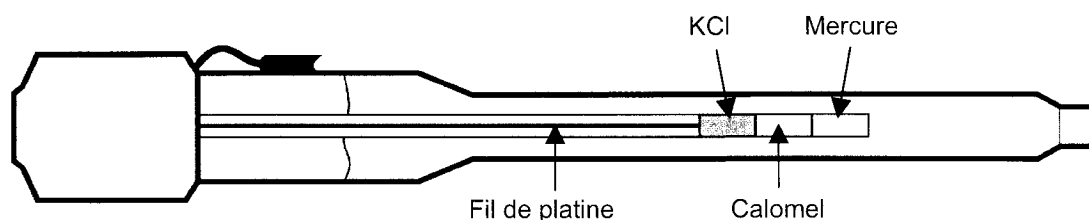


Figure 3.6 : Électrode de calomel

3.2.1.2. Types de fonctionnement

Il existe deux grands modes de fonctionnement : soit galvanostatique ou potentiostatique. Dans le premier, le courant est gardé constant tout au long de la déposition, tandis que c'est la tension qui est conservée constante lors du second mode. Une dérivée du mode galvanostatique est lorsque le courant est appliqué sous forme de pulses d'amplitude constante, au lieu d'être appliqué constamment (figure 3.7). Cette méthode, appelée électrodéposition par courant pulsé (*pulse-current electrodeposition*, PED), donne une meilleure qualité de matériau (exempt de gradient de composition), surtout lorsque la régénération de la concentration ionique aux abords de l'échantillon n'est pas instantanée, ce qui est le cas au fond des pores. C'est donc la méthode de déposition privilégiée pour fabriquer des réseaux de nanofils ferromagnétiques.¹² En effet, le courant est appliqué durant un certain temps dit actif (t_{on}), puis coupé durant un

autre laps de temps, dit de repos (t_{off}), permettant à la concentration ionique de retrouver sa valeur initiale. Le cycle de travail, fraction de temps où un courant est appliqué, est alors :

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (3.3)$$

Tandis que la densité de courant moyenne est, avec I l'amplitude du pulse de courant :

$$\langle I \rangle = \gamma \cdot I \quad (3.4)$$

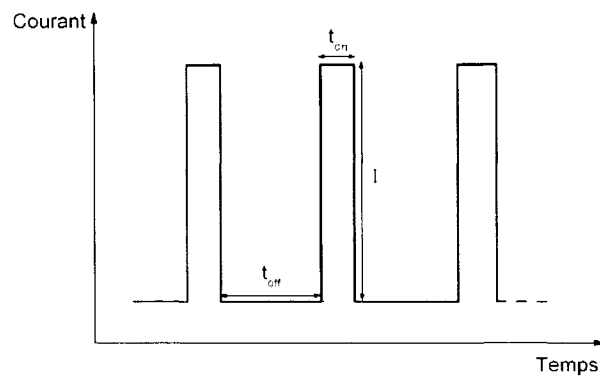


Figure 3.7 : Schéma d'un courant pulsé

3.2.1.3. Quantité de matériau déposée

La loi de Faraday permet de calculer la masse (g) de métal déposée à la cathode :

$$m = \frac{It}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot \eta \quad (3.5)$$

où

I : courant (A)

t : temps (s)

M : masse molaire (g/mol)

F : constante de Faraday = 96 500 C/mol d'électrons

n : nombre de moles d'électrons échangés par mole de métal

η : rendement de déposition (%)

Il peut être plus utile de l'exprimer sous la forme suivante, pour calculer la longueur l (cm) des nanofils après un certain temps t (s) d'électrodéposition :

$$l = \frac{i\gamma t}{\rho F} \cdot \frac{M}{n} \cdot \eta \quad (3.6)$$

où

i : densité de courant appliquée (A/cm²)

ρ : masse volumique (g/cm³)

Le rendement de déposition η varie selon plusieurs facteurs : température, pH, uniformité de la concentration ionique aux abords de l'échantillon, matériaux utilisés etc. La loi de Faraday donne donc un estimé de la quantité de matériau déposée. Le tableau 3.1 résume les valeurs utiles pour déposer du Co₉₄Fe₅B₁ et du Ni.

Tableau 3.1 : Constantes physiques du Co₉₄Fe₅B₁ et du Ni

Matériau	Masse volumique (ρ)	Masse molaire (M)	Nombre d'électrons échangés (n)
Co ₉₄ Fe ₅ B ₁	8,704 g/cm ³	57,51 g/mol	2
Ni	8,908 g/cm ³	58,6934 g/mol	2

3.2.2. Partie expérimentale

3.2.2.1. Montage

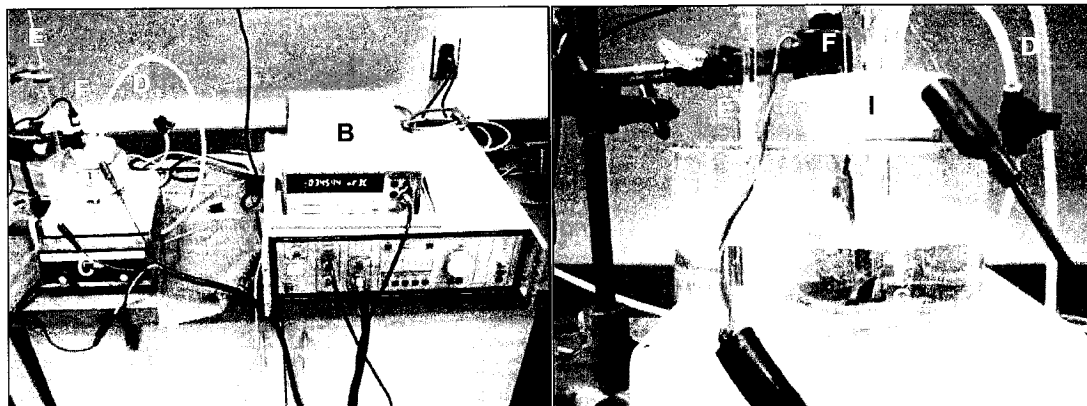


Figure 3.8 : Photos du montage expérimental d'électrodéposition a) vue globale b) cellule électrolytique

Le montage expérimental de déposition par électrodéposition pulsée employé pour fabriquer les réseaux de nanofils ferromagnétiques est constitué des composantes suivantes (voir figure 3.8) :

A - Potentiostat/galvanostat de EG&G :

Envoie les impulsions électriques permettant la déposition.

B - Voltmètre :

Indique la tension entre l'échantillon et l'électrode de référence.

C - Plaque chauffante :

Permet le chauffage et l'agitation du bain électrolytique.

D - Arrivée de gaz :

Permet de faire barboter de l'azote dans le bain électrolytique, afin de prévenir l'oxydation de l'électrolyte.

E - Thermomètre :

Indique la température du bain électrolytique.

F - Électrode de référence :

Au calomel, donne la tension de référence.

G - Contre-électrode :

En platine, anode du montage.

H - Échantillon :

Ce qu'on veut plaquer, cathode du montage

I - Cellule de déposition :

Contient le bain électrolytique, l'électrode de référence, la contre-électrode et l'échantillon.

3.2.2.2. Solutions électrolytiques

La composition des nanofils étant déterminée par la composition du bain électrolytique, deux solutions différentes, une pour le $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ et l'autre pour le nickel pur, sont employées et résumées dans le tableau 3.2 ci-après. Il faut se rappeler que l'élaboration de la composition de la solution électrolytique du $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ s'est effectuée dans l'optique d'obtenir un alliage ferromagnétique très doux.

Ainsi, à chaque utilisation de la solution électrolytique, environ 0,005 g de surfactant (lauryle sulfate de sodium (NaLS)) y est dissous, puisqu'il a tendance à s'agglomérer avec le temps, réduisant ainsi sa surface active. Il empêche la réduction des ions H^+ et, par le fait même, la formation d'hydrogène gazeux, ce qui a pour conséquence de permettre le remplissage de presque la totalité des pores sur l'échantillon.²⁹ Ce haut taux de remplissage va contribuer à l'obtention de propriétés magnétiques douces.³⁰

Finalement, du bore est ajouté à la solution, sous la forme du diméthylamino borane (DMAB), pour favoriser une structure amorphe. Le bore sera incorporé dans l'alliage par co-déposition induite.²⁹

Tableau 3.2 : Compositions des solutions électrolytiques

Solution	Élément	Quantité	Concentration	Rôle
Solution I	Acide borique (H_3BO_3)	32,915 g	0,5 M	Tampon
	Chlorure de sodium (NaCl)	17,00 g	0,5 M	Augmenter la conductivité
	Citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	5,00 g	0,017 M	Éviter l'oxydation du de Fe^{2+}
	Eau distillée	jusqu'à 1 L		
Solution II	Thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)	0,054 g	0,028 M	Diminuer la tension
	Solution I	25 ml		
Solution III	DMAB ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}:\text{BH}_3$)	0,25 g	0,68 M	Source de bore
	Solution I	6,25 ml		
$\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$	Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	8,32 g	0,35 M	Source de cobalt
	Chlorure de fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	0,495 g	0,025 M	Source de fer
	NaLS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$)	0,015 g	0,0005 M	Surfactant
	Solution II	1 ml		
	Solution III	0,5 ml		
	Solution I	jusqu'à 100 ml		
Ni	Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	5,223 g	0,2 M	Source de nickel
	Acide borique (H_3BO_3)	3,09 g	0,5 M	Tampon
	NaLS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$)	0,015 g	0,0005 M	Surfactant
	Eau distillée	jusqu'à 100 ml		

3.2.2.3. Paramètres de déposition

Dans le but de conserver une certaine uniformité dans les réseaux fabriqués, surtout en ce qui concerne le rendement, certains paramètres de déposition sont gardés constants. Ainsi, la température du bain électrolytique est fixée à $(30 \pm 1) ^\circ\text{C}$, température à laquelle les essais préliminaires effectués en couche mince ne montraient plus de co-déposition anormale. En effet, pour des températures de déposition plus faibles, le métal le moins noble, dans ce cas le fer, se dépose préférentiellement, ce qui mène à une concentration relative dans le matériau plus élevée que dans la solution électrolytique.³¹ Le pH, quant à lui, est ajusté avant chaque déposition à $3,50 \pm 0,05$ dans le cas du $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ et à $2,90 \pm 0,05$ pour le nickel. L'ajustement et la constance du pH sont d'autant plus importants dans le cas du $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$, que sa valeur influence fortement l'orientation de la structure cristalline du cobalt déposé. En conséquence, ceci influence la direction de l'axe facile de l'échantillon, c'est-à-dire la direction pour laquelle il est plus facile d'aimanter celui-ci,³² tel que décrit plus en détails à la section 4.2.2.

Pour trouver les valeurs optimales des autres paramètres de déposition (t_{on} , t_{off} , γ , i et $\langle i \rangle$), des séries d'échantillons faisant varier tour à tour chaque paramètre, ainsi que les additifs, ont été faites et caractérisées du point de vue magnétique. Ciureanu *et al.*²⁹ présentent l'ensemble des résultats, tandis que les détails concernant les séries à densité de courant variable et à cycle de travail variable pour t_{on} constant sont disponibles en annexe.

3.3. Réseaux de nanofils

3.3.1. Coefficient de remplissage

Lors de l'électrodéposition, la surface active est approximée à partir de la surface totale de l'échantillon et du ratio entre l'aire des pores et l'aire totale de la membrane utilisée. Toutefois, cela suppose un coefficient de remplissage des pores (nombre de pores remplis/nombre de pores total) de 100 %. Dans le but de savoir si cette approximation était justifiée, la couche d'or à la base des pores a été enlevée par polissage et la surface ainsi découverte observée au microscope électronique à balayage (figure 3.9). Les cercles plus clairs représentent un pore rempli, tandis que les pores vides apparaissent presque noirs. Un programme d'imagerie a permis de déterminer que le coefficient de remplissage était d'environ 99 %. Étant donné que l'échantillon observé a été déposé dans des conditions typiques (température = (30 ± 1) °C, agitation de la solution par barreau magnétique, barbotage d'azote, cycle de travail de 0,05 ($t_{on} = 8$ ms, $t_{off} = 152$ ms)), il est raisonnable d'assumer que le coefficient de remplissage de l'ensemble des échantillons déposés dans des conditions semblables soit comparable.

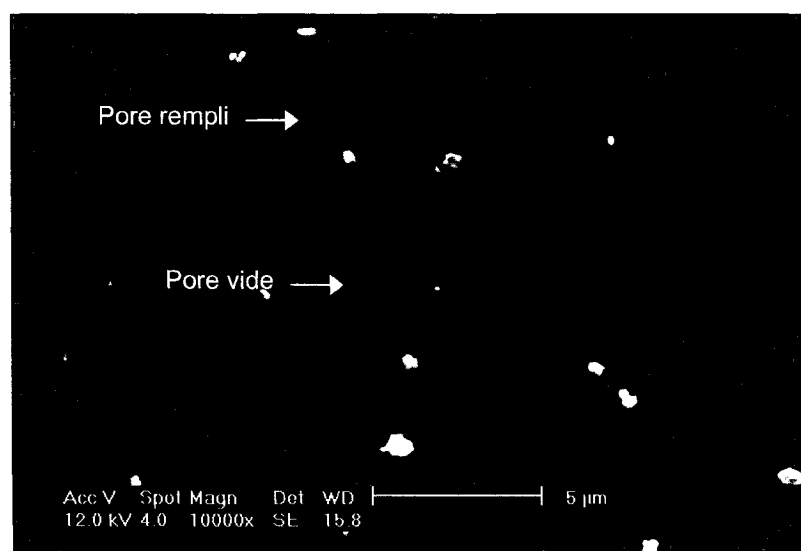


Figure 3.9 : Vue au MEB de la base de nanofils (Ni, Anodisc™ 0,02 μm)

3.3.2. Distributions en longueur

La longueur des nanofils fabriqués expérimentalement s'est avérée être non-uniforme, et ce, selon deux distributions. En premier lieu, la distribution de longueur d'un nanofil par rapport à ses proches voisins varie d'environ 20 %, peu importe la longueur moyenne (figure 3.10). Cette différence par rapport à des nanofils de longueurs parfaitement uniformes s'explique par la contribution de plusieurs facteurs : inhomogénéité locale de la concentration d'ions en solution (les ions sont confinés dans leur pore), variation de la densité de courant à la base du pore, etc.

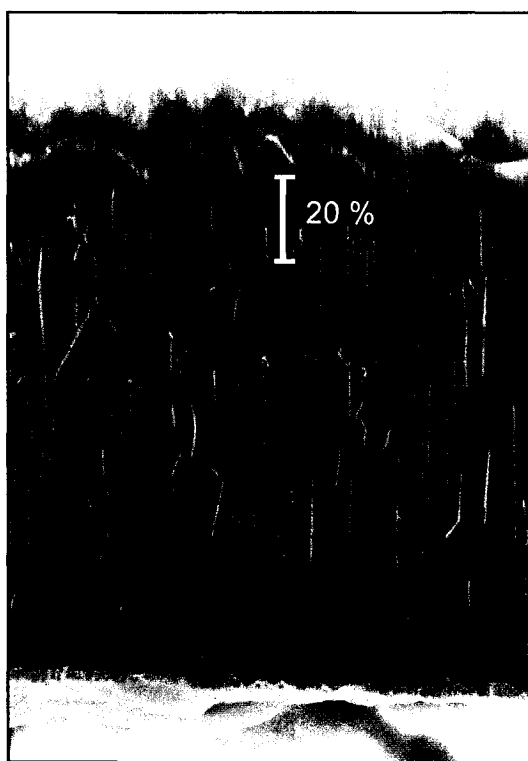


Figure 3.10 : Distribution dans les longueurs des nanofils (Ni, $d = 175$ nm, $l = 37$ μ m)

Une seconde distribution de longueur existe au niveau de l'ensemble de l'échantillon. Due à sa surface non infinie et sa forme qui provoque des effets de bords, la densité de courant ne se répartit pas uniformément sur la totalité de la surface de l'échantillon. Elle

est supérieure près des pourtours de l'échantillon et dans les coins de celui-ci. Ceci est un phénomène bien connu des électrochimistes, qui s'explique par le fait que les lignes de champ électrique sont déviées par les conditions aux frontières. En conséquence, la longueur des nanofils situés près des pourtours sont plus longs que ceux au centre de l'échantillon, avec une élongation d'environ 40 %. Toutefois, puisque cette distribution s'étend sur plusieurs millimètres, en première approximation, cela ne devrait pas modifier de manière dramatique le comportement magnétique des échantillons.

3.3.3. *Nanofils individuels*

Finalement, bien que la plupart des expériences que nous avons effectuées jusqu'à ce jour étaient plus aisées à faire en conservant les nanofils dans la membrane, il peut s'avérer intéressant de dissoudre cette dernière en vue de libérer les nanofils. Puisque les membranes AnodiscTM sont composées d'alumine, un mélange de différents acides (solution Battelle (H_2SO_4 , CrO_3 et H_3PO_4)) chauffé à 60°C , a permis de graver complètement la membrane. Les nanofils ainsi libérés ont ensuite été recueillis mécaniquement à l'aide d'un ruban adhésif de carbone et observés au MEB. Une image prise est présentée ci-dessous, à la figure 3.11.

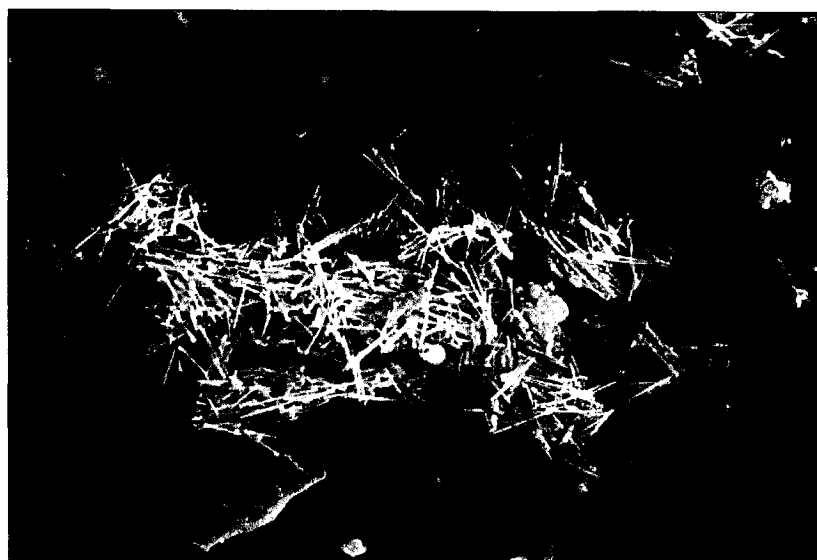


Figure 3.11 : Vue au MEB de nanofils libérés de leur membrane

Tel qu'attendu, étant donné la nature magnétique des nanofils et à cause de leur énergie de surface, ceux-ci ont tendance à s'agglomérer. Bien que leur manipulation individuelle soit, pour l'instant, compliquée au niveau expérimental, il serait possible de penser à des moyens de contourner ce problème et ainsi être en mesure de caractériser un seul nanofil.²¹⁻²³

Les réseaux de nanofils ferromagnétiques utilisés ultérieurement sont donc fabriqués par électrodéposition à courant pulsé, généralement dans des membranes d'alumine nanoporeuses. La caractérisation de la géométrie de la membrane est importante, puisqu'elle est directement reliée à la géométrie du réseau subséquent. Afin de conserver une régularité dans les propriétés des nanofils, les paramètres utilisés lors de l'électrodéposition sont gardés constants, à des valeurs optimales trouvées lors d'essais préliminaires. Ces propriétés, majoritairement d'ordre magnétostatiques, sont expliquées dans le chapitre suivant.

4. Caractérisation magnétique : notions de base

Les réseaux de nanofils étudiés étant composés de matériaux ferromagnétiques, la majorité de la caractérisation effectuée est d'ordre magnétique. À ce niveau, une courbe d'hystérésis permet d'extraire plusieurs informations pertinentes concernant le comportement magnétique d'un échantillon.

4.1. Magnétomètre à échantillon vibrant : principe de fonctionnement

Les mesures magnétiques ont principalement été effectuées à l'aide du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du laboratoire de magnétisme de M. Robert Cochrane, professeur au département de physique de l'Université de Montréal. Le programme informatique de contrôle du champ magnétique et d'acquisition des données initialement en place a été augmenté et amélioré, dans le but de donner plus de latitude à l'utilisateur et de le rendre plus convivial. Le manuel d'instructions pour l'utilisation du VSM, ainsi que ses caractéristiques, se trouve à l'annexe B.

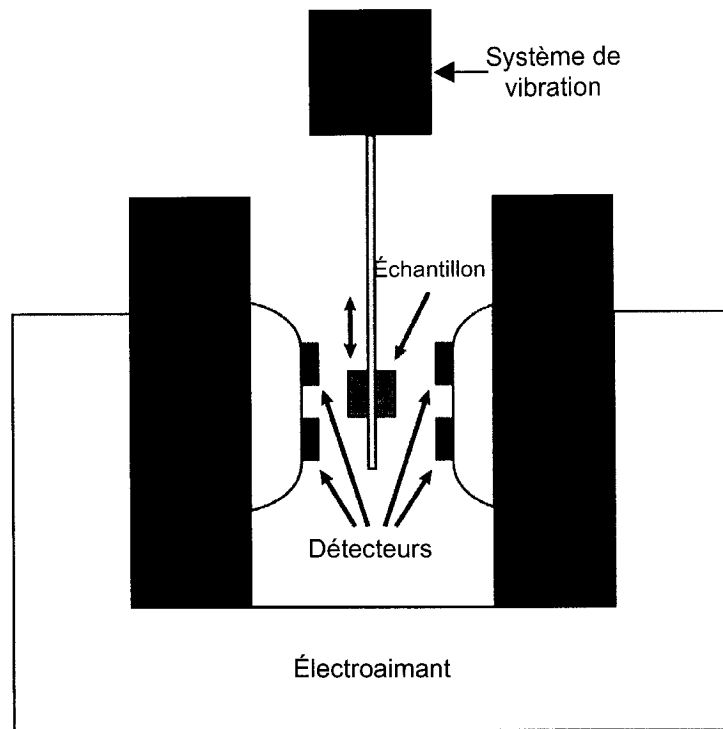


Figure 4.1 : Schéma d'un VSM

Son principe de fonctionnement repose sur le fait que lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique uniforme H , un moment magnétique m y est induit. L'échantillon est ainsi positionné sur un système mécanique vibrant verticalement et de manière sinusoïdale (figure 4.1), ce qui amène le changement de flux magnétique à induire une tension V , proportionnelle à m , dans les détecteurs entourant l'échantillon :

$$V(t) = C \frac{d(f(t))}{dt} \quad (4.1)$$

où C est la constante de proportionnalité

$f(t)$ est le flux magnétique

Avec un champ magnétique appliqué H provenant d'un électroaimant situé de part et d'autre de l'échantillon, il est ainsi possible de mesurer le moment magnétique m induit selon la valeur du champ H appliqué.^{33,34}

L'autre appareil de caractérisation magnétique utilisé est la méthode d'extraction DC d'un système de mesure de propriétés physiques (*Physical Property Measurement System* (PPMS)) fabriqué par Quantum Design et situé à l'Institut des Matériaux Industriels (IMI), un centre de recherche du Conseil National de Recherche du Canada (CNRC) localisé à Boucherville. Ses avantages résident dans le fait qu'il a une plus grande sensibilité ($2 \cdot 10^{-5}$ emu vs $2 \cdot 10^{-4}$ emu) et, étant refroidi à l'hélium, il permet d'obtenir un champ magnétique maximal plus élevé (9 T vs 0,6 T). Toutefois, sa consommation en hélium rend son utilisation onéreuse, l'utilisateur a peu d'emprise sur le contrôle du champ magnétique appliqué et son éloignement rend son utilisation courante peu commode. La majorité des mesures ont donc été effectuées au VSM, sauf lorsque le champ nécessaire dépassait le maximum atteignable au VSM.

4.2. Informations magnétiques

4.2.1. Courbe d'hystérésis

Le résultat de cette mesure, en effectuant un aller-retour entre les valeurs maximales du champ magnétique, se nomme une courbe d'hystérésis (figure 4.2).

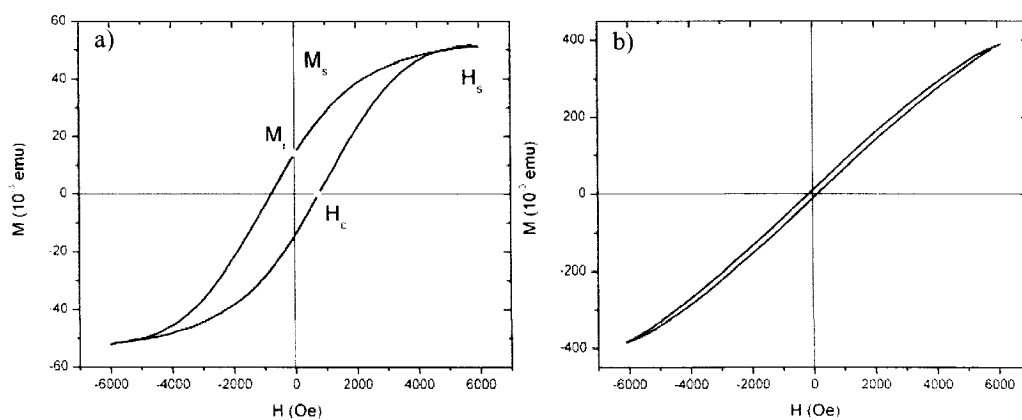


Figure 4.2 : Courbes d'hystérésis a) majeure (CoFeB, $d = 55$ nm, $l = 13,9$ μ m, selon l'axe des nanofils) b) mineure (CoFeB, $d = 200$ nm, $l = 22$ μ m, selon l'axe des nanofils)

Divers points représentent des quantités physiques utiles :

- H_c : Coercivité

⇒ Champ magnétique nécessaire pour obtenir une aimantation nulle après saturation

- H_s : Champ de saturation

⇒ Champ magnétique nécessaire à l'alignement de l'aimantation avec le champ appliqué

- M_s : Aimantation à saturation

⇒ Valeur maximale de l'aimantation

- M_r : Aimantation rémanente

⇒ Aimantation résiduelle sans champ magnétique appliqué après saturation

Il est aussi possible d'extraire de l'allure de la courbe plusieurs informations :

- M_r / M_s : Taux de rectangularité (*squareness*)

⇒ Rend indirectement compte des interactions magnétostatiques présentes dans l'échantillon.

- Aire sous la courbe ($u_0 = \oint H dB$) : Densité d'énergie dissipée lors du processus

⇒ Un aimant appelé « dur » présentera une grande densité d'énergie dissipée, tandis que si l'aire sous la courbe est faible, il sera caractérisé de « doux ».

La figure 4.2 (a) représente une courbe d'hystérésis majeure, puisqu'elle est saturée autant pour un champ magnétique appliqué positif que négatif. Une courbe non saturée (figure 4.2 (b)) se nomme une courbe d'hystérésis mineure et doit être utilisée avec prudence, la coercivité pouvant y apparaître plus faible que la valeur réelle. Si ce n'est pas expressément le type de mesure désiré, il vaut mieux recommencer la mesure avec un champ maximal plus élevé.

4.2.2. Anisotropie

Soit un cylindre de longueur finie composé d'un matériau ferromagnétique, son anisotropie totale est donnée par la somme de plusieurs termes, dont l'anisotropie de forme et celle magnétocristalline. L'anisotropie de forme résulte du fait que, pour minimiser l'énergie magnétostatique, les spins vont avoir tendance à s'aligner parallèlement aux surfaces. Elle favorise donc un axe facile (i.e. la direction saturant en premier) parallèle au cylindre. D'un autre côté, l'anisotropie magnétocristalline est causée par le fait que les différentes orientations cristallographiques d'un matériau, étant donné que la distance séparant les atomes est différente, s'aimantent différemment. Par exemple, l'axe facile du fer cubique centré est situé selon les axes $\langle 100 \rangle$, pour le nickel cubique faces centrées, ce sont les axes $\langle 111 \rangle$, tandis que pour le cobalt hexagonal compact, c'est selon $\langle 0001 \rangle$, i.e. l'axe c .³⁵ L'anisotropie magnétocristalline peut donc favoriser une aimantation parallèle ou perpendiculaire au cylindre, dépendamment du matériau utilisé et de l'orientation des grains.

Ainsi, les nanofils présentant une forme géométrique très anisotropique (typiquement quelques centaines de nanomètres de diamètre par plusieurs microns de longueur), il s'avère pertinent de mesurer deux courbes d'hystérésis par échantillon, une première en appliquant le champ magnétique dans l'axe des fils (normal au plan (OOP)) et une deuxième perpendiculairement aux fils (dans le plan (IP)). Les directions sont présentées à la figure 4.3, tandis que les courbes d'hystérésis correspondantes le sont à la figure 4.4. Les deux courbes d'hystérésis peuvent donc être d'allures très différentes, puisqu'elles mesurent les propriétés dans une direction particulière.

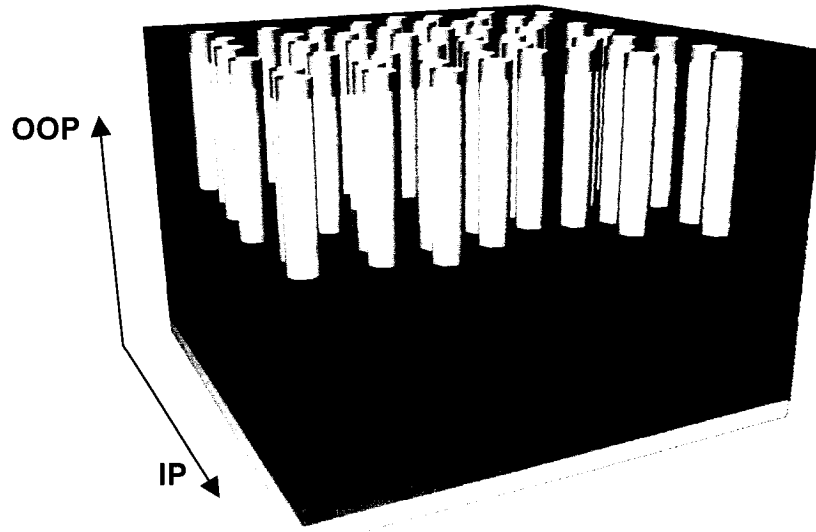


Figure 4.3 : Vue schématisée d'un réseau de nanofils

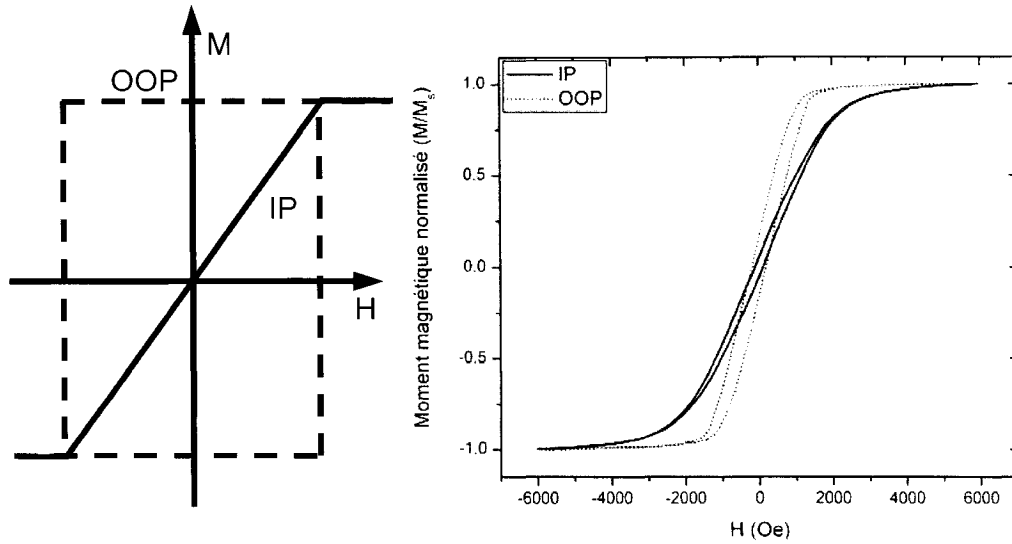


Figure 4.4 : Courbes d'hystérésis dans les directions normale au plan (OOP) et dans le plan (IP)

a) théoriques pour un nanofil individuel b) expérimentales pour un réseau (Ni, $d = 175$ nm, $l = 6,2$ μm)

En premier lieu, le fait de caractériser l'échantillon hors plan et en plan permet de déterminer si l'axe des nanofils est un axe facile ou difficile du point de vue magnétique.

Sur la figure 4.4 (b), la courbe OOP saturant à un champ inférieur que celle IP ($H_s^{OOP} = 1320$ Oe $<$ $H_s^{IP} = 2410$ Oe), l'axe des nanofils est l'axe facile.

La nature, facile ou difficile, de l'axe des nanofils dépend de plusieurs facteurs. Tel que mentionné dans la section 3.2.2.3, le pH de la solution électrolytique contenant du cobalt influence la direction de l'axe facile. En effet, selon Darques *et al.*,³² pour un pH d'environ 2,5 ou moins, les nanofils de cobalt ne présentent pas d'anisotropie magnétocristalline. Récemment, des études effectuées sur des nanofils de cobalt ont rapporté la présence de cobalt sous forme cubique faces centrées à des pH de déposition faibles.³⁶ Pour des pH supérieurs (environ 3,5 à 5), l'axe c de la structure hexagonale compacte du cobalt est orientée perpendiculairement à l'axe des nanofils, favorisant ainsi un axe facile dans le plan, tandis que l'axe c s'oriente préférentiellement parallèlement à l'axe des fils, induisant ainsi un axe facile normal au plan, pour des valeurs de pH supérieures à 6. Les transitions entre les différents régimes ne sont pas abruptes, elles reflètent plutôt un changement graduel de la fraction relative des deux phases en présence. Darques *et al.*³⁷ montrèrent ultérieurement que les bornes des transitions pouvaient être déplacées en modifiant la densité de courant. La dépendance de la structure électrodéposée avec le pH et la densité de courant peut être attribuée à l'évolution d'hydrogène (formation d'hydrogène à la cathode) et aux produits d'hydrolyse absorbés.

La forme géométrique (diamètre et longueur des nanofils) va aussi jouer un rôle, via l'anisotropie de forme. Une même série d'échantillons en tout point identiques, mais de longueurs croissantes, peut ainsi présenter un changement de direction de l'axe facile.²⁹ Pour de courts nanofils, l'anisotropie de forme est prédominante par rapport à celle magnétocristalline, d'où un axe facile dans la direction axiale. Lorsque la longueur des nanofils augmente, la valeur de l'anisotropie de forme reste environ constante, mais la valeur de l'anisotropie magnétocristalline peut augmenter, si le matériau contient du cobalt, par exemple. À une certaine longueur, les deux valeurs sont identiques, résultant en un échantillon isotrope, ce qui peut être intéressant au niveau technologique. L'axe des nanofils devient ensuite un axe difficile d'aimantation, pour des longueurs

supérieures. Évidemment, modifier le diamètre des nanofils change la valeur de l'anisotropie de forme, et ainsi la longueur de renversement de l'axe facile.

4.2.3. Champ d'interaction

L'aimantation d'un nanofil crée un champ magnétique autour de celui-ci, appelé champ dipolaire. Lorsque l'aimantation est parfaitement orientée perpendiculairement à l'axe vertical du cylindre (considéré comme infini), la valeur du champ dipolaire est $2\pi M_s$ et sa direction est contraire à celle de l'aimantation. Ce phénomène est aussi appelé champ de désaimantation, puisqu'il va contribuer à démagnétiser son voisin, si ce dernier est aimanté dans la même direction.

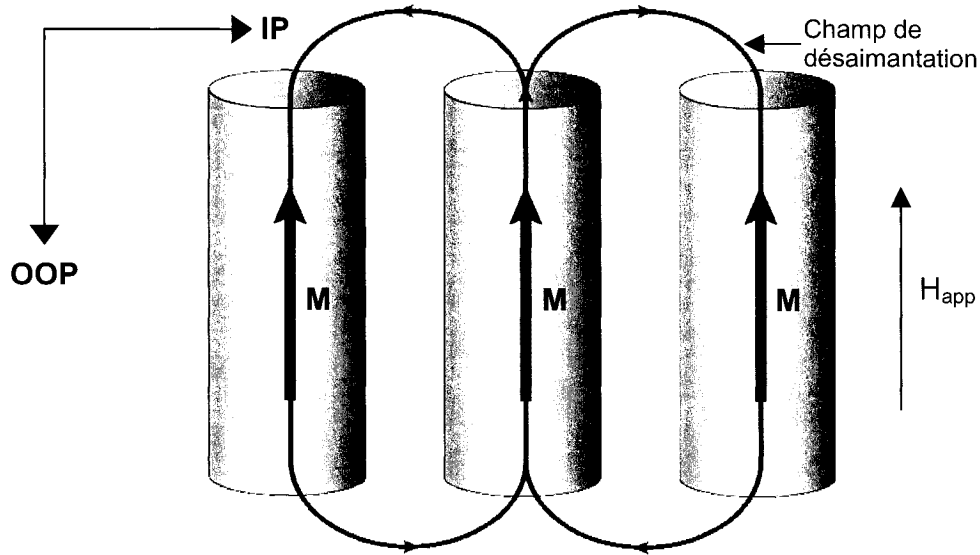


Figure 4.5 : Champ de désaimantation pour une aimantation axiale

Lorsque les nanofils sont organisés en réseau, il faut tenir compte du champ dipolaire de l'ensemble des nanofils et le résultat se nomme champ d'interaction. Liviu Clime en a effectué une modélisation pour un réseau complètement saturé, via des simulations micromagnétiques, tandis que les résultats ont été vérifiés expérimentalement avec des échantillons de longueurs et de compositions différentes.³⁸

La modélisation est basée sur la séparation des effets provenant des proches voisins de ceux éloignés. Il a ainsi été trouvé que le champ d'interaction effectif dépend des dimensions géométriques du réseau. La contribution des proches voisins a été calculée de manière discrète, par éléments finis, tandis que celle provenant des voisins éloignés, non négligeable vue le nombre élevé de nanofils, est continue et donnée par un calcul analytique. Cela mène à la formation de deux régimes selon lesquels il est possible de considérer les nanofils du réseau : 1) le régime dipolaire, pour les très petites longueurs (moins que la longueur dipolaire, l_d) et, 2) le régime monopolaire, pour les longueurs supérieures à l_d . Cette longueur dipolaire est elle aussi dépendante des dimensions géométriques du réseau (typiquement 1 μm pour les réseaux utilisés dans cette étude)³⁸ :

$$l_d = \frac{b(D) \cdot D^3}{(1,05 - a(D) \cdot D^3)} \quad (4.2)$$

où $a(D)$ et $b(D)$ sont des fonctions phénoménologiques dépendantes de la distance entre les nanofils (D):

$$a(D) = \frac{1}{c_1 D^2 + c_2 D} \quad (4.3)$$

$$b(D) = \frac{1}{r_0} \frac{1}{c_3 D^3 + c_4 D^2 + c_5 D + 1} \quad (4.4)$$

avec les coefficients suivants:

$$\begin{aligned} c_1 &= 1,78533 \times 10^{-5} \text{ m}^3, \\ c_2 &= 1,20758 \times 10^{-12} \text{ m}^2, \\ c_3 &= 2,20608 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}, \\ c_4 &= 2,27556 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}, \\ c_5 &= 2,00838 \times 10^8 \text{ m}^{-1}, \\ r_0 &= 1 \times 10^{-16} \text{ m}^2. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Pour le régime monopolaire, le champ d'interaction à saturation est alors donné par l'expression phénoménologique³⁸ :

$$H_{\text{int}} = M_s r^2 [a(D) \cdot l + b(D)] \quad (4.6)$$

où M_s est l'aimantation à saturation, r et l sont respectivement le rayon et la longueur des nanofils, tandis que $a(D)$ et $b(D)$ sont donnés par les équations 4.3 et 4.4. De plus, la grandeur du champ d'interaction effectif dans chaque direction est donnée par³⁹ :

$$H_{OOP} = -H_{int} \quad (4.7)$$

$$H_{IP} = \frac{1}{2} H_{int} \quad (4.8)$$

La vérification expérimentale de l'expression 4.6 a été effectuée via la mesure des champs de saturation dans le plan (H_s^{IP}). En effet, la saturation survient pour un champ égal au champ d'anisotropie effective d'un nanofil (h_k) diminué du champ d'interaction ressenti dans la direction étudiée³⁸ :

$$H_s^{IP}(l) = h_k - \frac{1}{2} H_{int}(D, l) \quad (4.9)$$

Puisque H_s^{IP} et H_{int} ont chacun un comportement linéaire avec la longueur des nanofils, il est ainsi possible d'obtenir une mesure pour h_k ³⁸:

$$h_k = B - A \times \frac{b(D)}{a(D)} \quad (4.10)$$

où A et B sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite formée par H_s^{IP} en fonction de l . Les résultats obtenus donnant des valeurs de champ d'anisotropie effective égales à $M_s/2$, ce qui est consistant avec le fait que les nanofils étudiés sont amorphes, l'expression phénoménologique du champ d'interaction à saturation présentée à l'équation 4.6 est ainsi vérifiée expérimentalement.

Les bases de la caractérisation magnétique d'un réseau de nanofils étant maintenant en place, il est possible de se tourner vers une nouvelle technique d'analyse, soit les courbes de renversement du premier ordre. Cette méthode nécessite le même appareil de mesure, le magnétomètre à échantillon vibrant, et réfère aux mêmes notions magnétiques, telles que la coercivité, l'aimantation, l'anisotropie etc, présentées dans le cadre de ce chapitre.

5. Méthode des courbes de renversement du premier ordre

La méthode des courbes de renversement du premier ordre (FORC) pose l'hypothèse qu'il serait possible de recueillir la statistique de l'information magnétostatique caractérisant les particules magnétiques localisées dans un échantillon donné. Ses concepts généraux, les résultats obtenus ainsi que les artefacts pouvant survenir sont présentés ci-dessous.

5.1. Introduction

5.1.1. Fondements théoriques

Le premier modèle a été développé il y a 70 ans par Preisach, un physicien hongrois.²⁴ Basé sur des hypothèses concernant les différents mécanismes d'aimantation, il proposait un modèle scalaire de l'hystérésis magnétique. Au fil des années, plusieurs modifications y ont été apportées et plusieurs sous-modèles ont été développés.⁴⁰ Il faudra attendre 50 ans pour que Mayergoyz propose d'utiliser les courbes de renversement du premier ordre afin d'être en mesure de calculer une fonction de pondération permettant d'obtenir l'expression du modèle de Preisach.²⁵ Cette idée fut ensuite récupérée par Pike, qui l'utilisa pour mettre au point une technique expérimentale permettant de caractériser magnétiquement des échantillons géologiques.²⁶

Le principe de base repose sur l'hypothèse que le matériau à analyser est composé de particules magnétiques présentant une courbe d'hystérésis telle que montrée à la figure 5.1. Chaque particule possède un champ critique H_c et est soumise à un champ d'interaction H_u , pris positif si opposé à la saturation.⁴¹ Les deux champs auxquels il y aura un renversement de l'aimantation seront donc :

$$H_r = H_u - H_c \quad (5.1a)$$

$$H = H_u + H_c \quad (5.1b)$$

La fonction de pondération représente la quantité statistique de particules possédant les mêmes valeurs de champs critique et d'interaction.

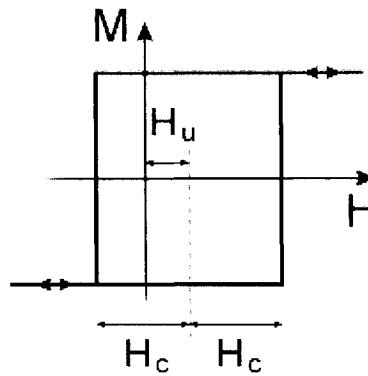


Figure 5.1 : Cycle d'hystérésis d'une particule ayant un champ critique H_c et un champ d'interaction H_u

Les avantages de la méthode des diagrammes FORC sur d'autres techniques expérimentales permettant de caractériser les interactions magnétostatiques sont de taille. Plus particulièrement, la comparaison avec les méthodes dites δM , méthodes expérimentales généralement utilisées, permet de mettre en évidence les points suivants : l'évaluation des interactions s'effectue avec une meilleure précision, elle permet de découpler les effets provenant d'un champ d'interaction moyen et de la variance d'un champ d'interaction²⁶ et ne requiert pas de champ magnétique alternatif dans le but de démagnétiser l'échantillon. De plus, c'est une technique peu dispendieuse à implanter dans un laboratoire de magnétisme, puisqu'elle ne demande, comme équipement expérimental, qu'un magnétomètre courant.

5.1.2. Acquisition des courbes

L'acquisition des courbes de renversement du premier ordre (*first-order reversal curves*, FORC) s'effectue de la manière suivante : sur un magnétomètre, après une saturation positive (H_{S+}), le champ magnétique est diminué jusqu'à ce qu'un champ de renversement soit atteint (H_r). L'aimantation est ensuite mesurée en fonction du champ augmentant, retournant à la saturation positive (figure 5.2). L'ensemble des courbes avec des champs de renversement décroissants sont les courbes FORC. La région d'intérêt se situant là où il y a une hystérésis, seulement les données expérimentales couvrant une région symétrique autour de $H = 0$ Oe sont retenues (figure 5.3). Des points de susceptibilité nulle sont ajoutés à chaque courbe (de A à R, figure 5.2) avant de calculer le diagramme correspondant, dans le but d'être en mesure de recueillir l'information concernant les mécanismes réversibles de changement d'aimantation.⁴²

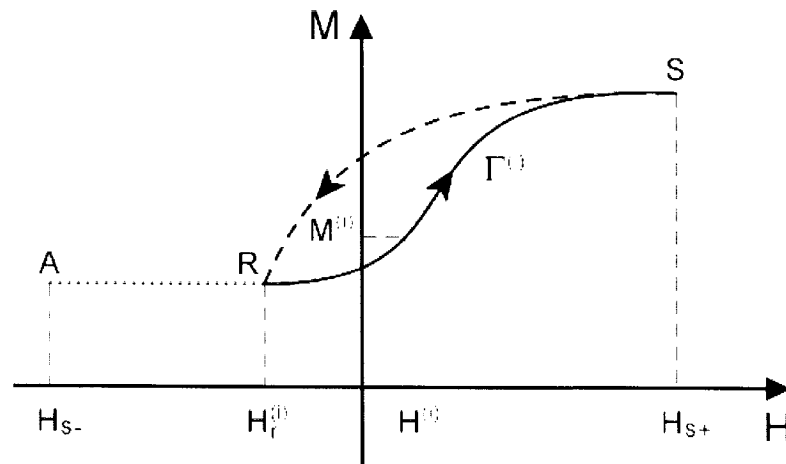


Figure 5.2 : Acquisition de la courbe $\Gamma^{(i)}$, entre $H_r^{(i)}$ et H_{S+} , complétée avec des points de susceptibilité nulle (AR)

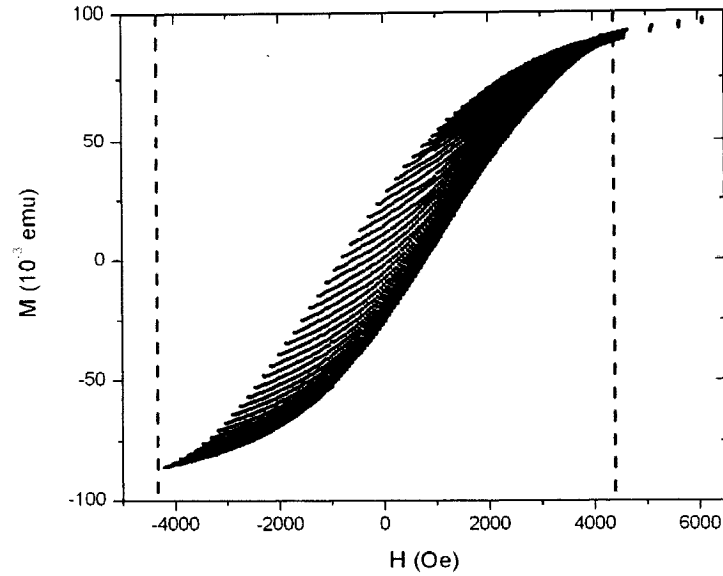


Figure 5.3 : Ensemble expérimental de FORC mesurées normales au plan d'un réseau de nanofils de $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ ($d = 55 \text{ nm}$, $l = 12,3 \text{ }\mu\text{m}$). Les lignes pointillées délimitent l'étendue du diagramme subséquent.

Il y a trois paramètres importants à déterminer lors de l'acquisition des courbes de renversement de premier ordre. Le premier paramètre à considérer est la plage des champs de renversement. Aucune information n'étant extraite lorsqu'il n'y a pas d'hystérésis, il est préférable de limiter la plage d'enregistrement à la largeur de l'hystérésis de la courbe, pour limiter le temps de mesure. Les deux autres paramètres, soit l'intervalle entre chaque point de mesure et celui entre les champs de renversement, sont liés entre eux, tel qu'expliqué dans la section suivante. Ils déterminent la résolution du résultat obtenu, des intervalles plus courts donnant une meilleure résolution, mais en augmentant énormément le temps d'acquisition. Puisqu'une mesure de FORC prend entre 3h et 80h à acquérir au magnétomètre à échantillon vibrant de l'UdM, un compromis entre le temps d'acquisition et la résolution est nécessaire.

5.1.3. Calcul des diagrammes

À partir de l'ensemble des courbes de renversement du premier ordre d'une mesure, une carte tridimensionnelle $M(H_r, H)$ est construite, où H_r est le champ magnétique de renversement, H est le champ magnétique appliqué et M est l'aimantation mesurée à H (figure 5.4). La fonction de pondération est calculée en appliquant une dérivée seconde sur cette carte, en utilisant un algorithme de Shepard pour une interpolation bivariate de données disséminées sur des grilles irrégulières⁴² :

$$\rho(H_r, H) = -\frac{\partial^2 M(H_r, H)}{\partial H_r \partial H} \quad (5.2)$$

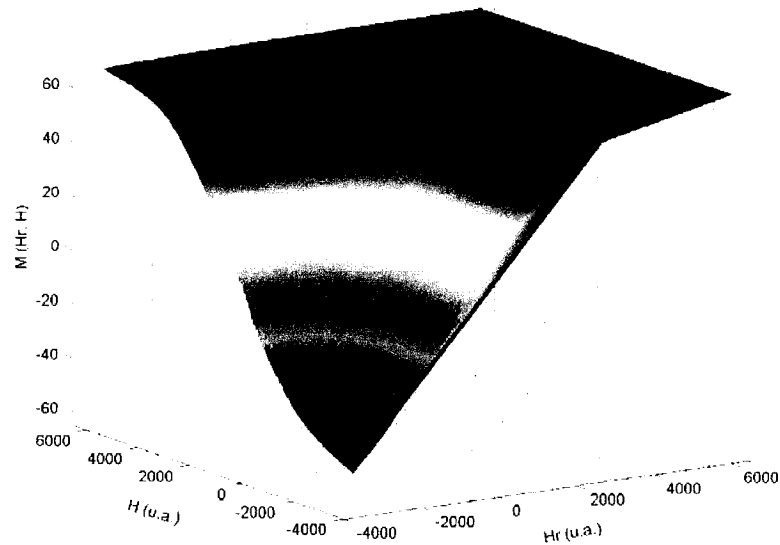


Figure 5.4 : Carte tridimensionnelle $M(H_r, H)$ découlant des FORC de la figure 5.3

La raison de l'application d'une dérivée seconde sur les courbes de renversement s'explique comme suit : le but final est de trouver une statistique concernant la proportion de particules ayant un couple de valeurs (H_c, H_u) donné. À partir des équations 5.1, les expressions pour H_c et H_u sont :

$$H_c = \frac{H - H_r}{2} \quad (5.3a)$$

$$H_u = \frac{H + H_r}{2} \quad (5.3b)$$

Pour chaque courbe de renversement, H_r est fixé et le champ nécessaire au renversement des particules ayant changé de direction d'aimantation à H_r , c'est-à-dire H , va provoquer un point d'inflexion dans la courbe. Plus la distribution en coercivité des particules est étroite, plus la pente de la courbe au point d'inflexion sera élevée. Une dérivée seconde d'une courbe étant un maximum local à un point d'inflexion, c'est l'outil mathématique tout à fait approprié pour extraire la proportion de particules caractérisées par (H_r, H) , donc par (H_c, H_u) .

La distribution obtenue peut être représentée par un graphique tridimensionnel, comme sur la figure 5.5 (a), ou par un diagramme de contour (figure 5.5 (b)). C'est cette représentation, dans un plan dit de Preisach, qui sera employée, car il est plus aisé de distinguer les caractéristiques importantes du diagramme dans ce genre de projection. En effet, bien que le diagramme soit tracé en fonction de H et H_r , il est aisé de tracer l'axe de champ critique, H_c , et l'axe de champ d'interaction H_u , sur le plan de Preisach. Il faut toutefois faire attention car les échelles des deux systèmes d'axes sont différentes, n'étant pas une rotation de 45° l'un par rapport à l'autre.

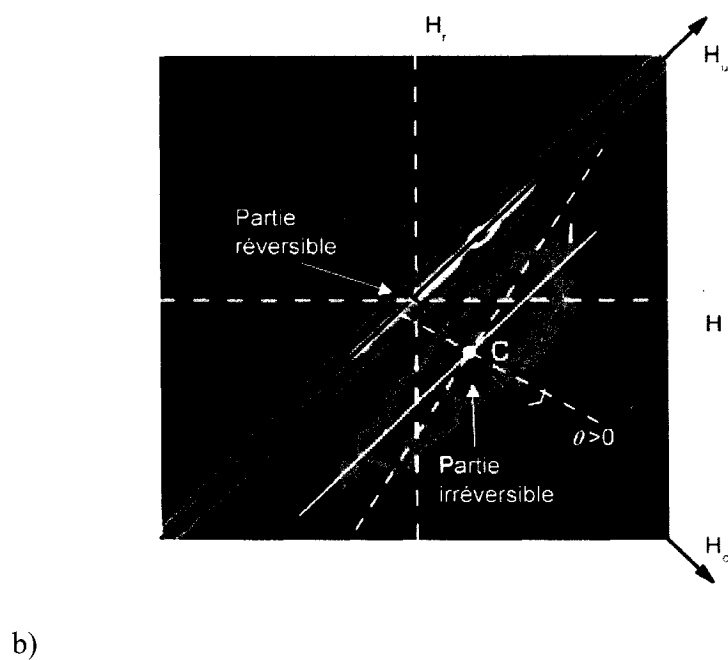
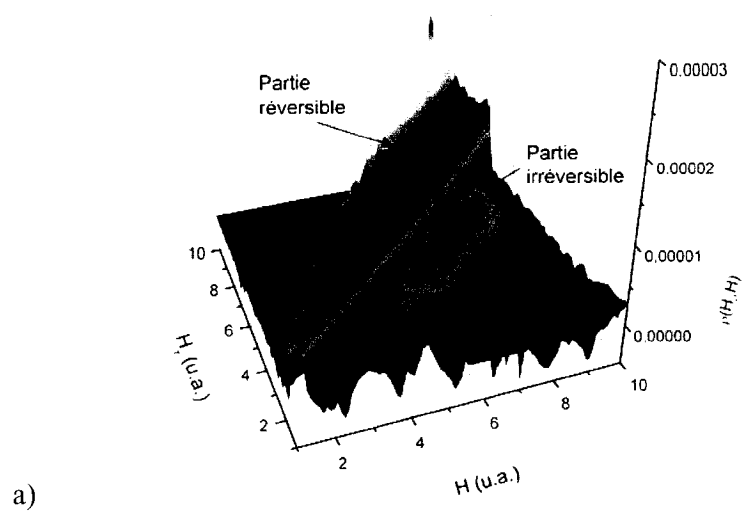


Figure 5.5 : Diagramme calculé à partir de l'ensemble de FORC présenté à la figure 5.3

a) graphique 3D b) diagramme contour

La convention de couleur des diagrammes, soit du bleu au rouge, est identique pour tous les diagrammes FORC présentés.

5.2. Interprétation des diagrammes

5.2.1. Identification des parties

À partir de la figure 5.5, il est premièrement visible qu'un diagramme FORC contient deux parties distinctes, qui dépendent des processus de renversement de l'aimantation. Si les processus sont réversibles, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'énergie dissipée lors du processus, donc $H_c = 0$, la distribution est localisée sur l'axe de champ d'interaction. D'un autre côté, l'ensemble des distributions situées ailleurs sur le diagramme ($H_c \neq 0$), forme une représentation des processus irréversibles survenant dans l'échantillon, c'est-à-dire avec dissipation d'énergie.

5.2.2. Empreintes caractéristiques

L'interprétation qualitative de la partie irréversible d'un diagramme FORC a premièrement été effectuée en regardant la forme obtenue à partir de simulations de différents modèles ou en analysant des échantillons de composition connue.

5.2.2.1 Particules monodomaines

Il existe quatre modèles différents de particules monodomaines, selon la nature des interactions entre elles (sans interaction, avec interactions locales, avec champ interaction moyen et avec une combinaison des deux derniers), et Pike *et al.*²⁶ ont simulé chaque modèle et ont présenté leur empreinte propre respective exhibée dans un diagramme FORC. Il est à noter que la définition des axes H_c et H_u est identique à celle présentée précédemment, la seule différence réside dans l'angle de présentation (H_c et H_u respectivement horizontal et vertical au lieu de selon un plan de Preisach).

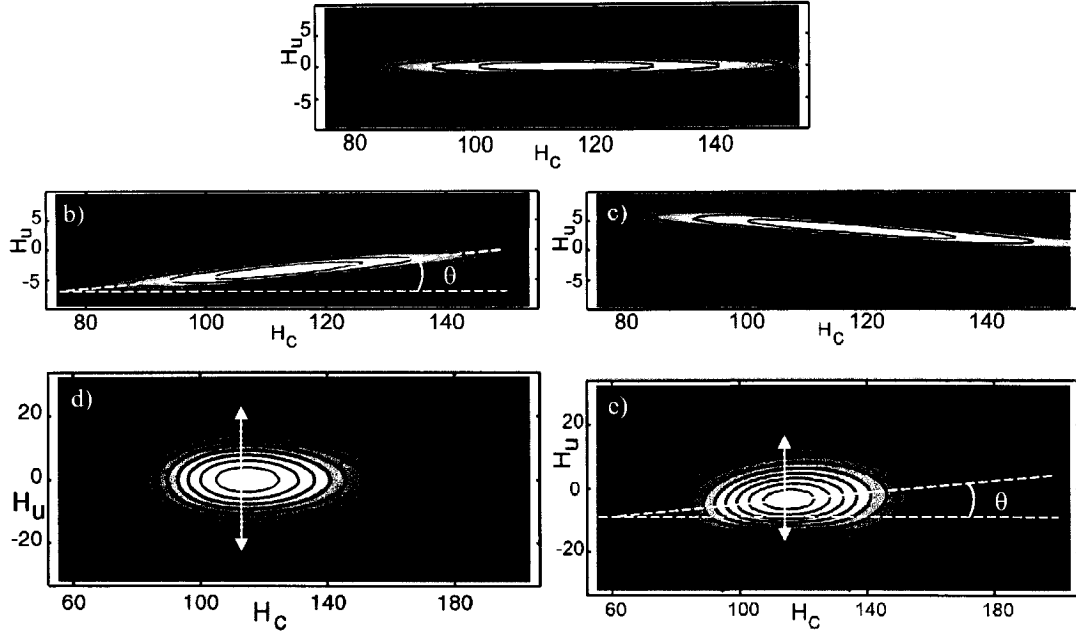


Figure 5.6 : Diagrammes FORC simulés composés de particules monodomaines a) non interactives b) avec un champ d'interaction moyen positif ($k = +6$) c) avec un champ d'interaction moyen négatif ($k = -6$) d) avec un champ d'interaction local (modèle de base de Preisach) e) avec un champ d'interaction moyen ($k = +6$) positif et un local (modèle mobile de Preisach) (tirés de [26])

Tel que visible sur la figure 5.6 (a), le diagramme FORC d'une collection de particules monodomaines non interactives, dont la distribution en coercivité suit une loi log-normale (moyenne = 120, variance = 0,4), présente une distribution étendue selon l'axe H_c , parallèle à ce dernier, et située en $H_u = 0$. L'élargissement vertical, évalué à 6, est causé par des effets numériques lors du calcul, puisque la distribution devrait en théorie être un pic de Dirac dans cette direction. En ajoutant un champ d'interaction moyen du type kM à ce modèle, la direction de la distribution de champs critiques s'incline positivement ou négativement par rapport à H_c , selon le signe du facteur k (figure 5.6 (b-c)). Dans le cas présenté, pour $k = \pm 6$, la valeur de l'angle d'inclinaison θ est d'environ $\pm 5^\circ$. Dans le cas où ce serait plutôt un champ d'interaction local aligné avec le champ magnétique appliqué, supposé constant pour une particule donnée, mais variant de manière aléatoire pour chaque particule, qui serait ajouté au modèle sans interaction, on obtiendrait le modèle de base de Preisach. Le champ d'interaction et le champ de renversement n'y sont pas couplés. La figure 5.6 (d) montre que la variance de la

distribution des champs d'interaction, pour sa part, provoque un étalement dans la direction H_u , sans modifier l'emplacement du maximum ni l'étalement dans la direction H_c . Finalement, la conjonction entre le modèle du champ moyen et le modèle de base de Preisach, c'est-à-dire l'addition d'un champ d'interaction moyen et un local à un ensemble de particules ayant une distribution de coercivités, se nomme le modèle mobile de Preisach. Son diagramme FORC associé (figure 5.6 (e)) est, tel qu'attendu, une superposition des effets provenant du champ moyen (inclinaison de la distribution selon H_c) et du champ d'interaction local (élargissement selon H_u).

La présence d'une distribution de hauteur négative, au bas du diagramme, n'est pas interdite mathématiquement. Selon Stancu *et al.*,⁴³ elle peut renseigner sur la direction du champ d'interaction moyen. En effet, un champ démagnétisant ($k > 0$), peut provoquer la formation d'un creux situé, selon l'axe H , en un champ H_c supérieur à H_+ , là où le maximum de la distribution est positionné (figure 5.7 (a)). L'inverse est évidemment vrai pour un champ magnétisant ($k < 0$) (figure 5.7 (b)). Ces zones négatives peuvent être éliminées en passant dans le plan de champ opérationnel, en appliquant la transformation suivante :

$$H_{op} = H_{appl} + \alpha \frac{M}{M_s} \quad (5.4)$$

où α , la constante de mobilité, est du signe opposé de la constante k .⁴³

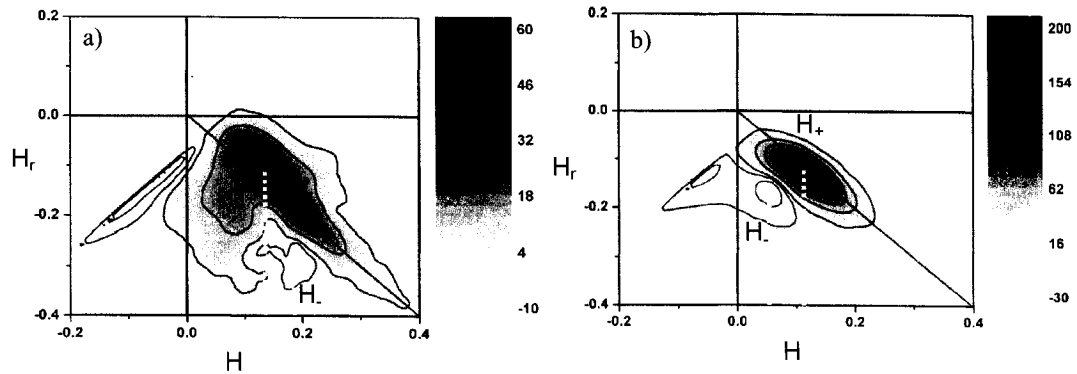


Figure 5.7 : Diagrammes FORC simulés contenant un champ d'interaction moyen a) positif b) négatif (tirés de [43])

5.2.2.2 Particules multidomaines

Alors que les diagrammes FORC provenant de particules monodomaines présentent un pic décentré, des particules multidomaines produisent un pic centré à l'origine ($H_u = H_c = 0$) avec un contour divergent (figure 5.8).⁴¹ Les mécanismes physiques les plus fréquemment suggérés lors du renversement de l'aimantation d'une particule multidomaine sont essentiellement l'ancrage (le fait qu'un défaut tel un vide, une dislocation, une particule etc. freine le mouvement d'une paroi de domaine) et la nucléation/annihilation de parois de domaine. Cependant, le lien entre ces mécanismes et un contour divergent est encore sous investigation. Pike *et al.*⁴⁴ ont montré que, dans le cas où l'ancrage des parois de domaine serait le mécanisme dominant, la distribution FORC consiste en un contour vertical aux environs de l'origine (figure 5.8 (b)), mais que ce modèle simplifié ne permettait pas d'expliquer l'ensemble des formes des diagrammes FORC de particules multidomaines, surtout lorsque des contraintes sont présentes dans l'échantillon.

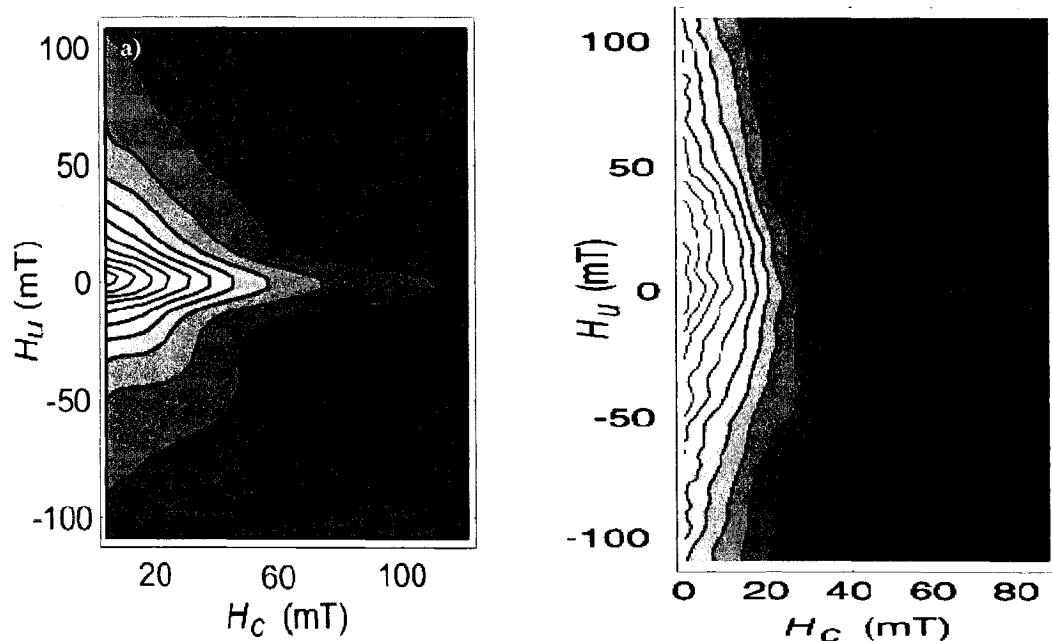


Figure 5.8 : Diagrammes FORC expérimentaux d'échantillons contenant des particules multidomaines
 a) ODP 887B-2H-6-70, en provenance de l'océan Pacifique Nord b) grains de magnétite de 125 μm , sans recuit (tirés de [44])

5.2.2.3 Particules superparamagnétiques

Finalement, Pike *et al.*⁴⁵ se sont intéressés aux effets dus à la relaxation thermique, plus particulièrement concernant des particules superparamagnétiques. Différents effets peuvent être observés, notamment une translation de la distribution vers l'axe H_u , un décalage vers le haut parallèle à cet axe et un contour parallèle à H_u et situé dans les valeurs négatives de celui-ci. Ainsi, une empreinte caractéristique de la présence de particules superparamagnétiques réside sous la forme d'un pic situé aux environs de l'origine, une particule superparamagnétique ayant un processus de renversement de l'aimantation réversible (figure 5.9).

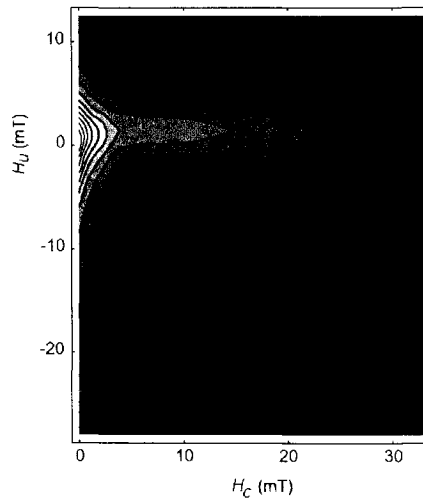


Figure 5.9 : Diagramme FORC mesuré expérimentalement sur un échantillon contenant une forte proportion de particules superparamagnétiques (CS914) (tiré de [45])

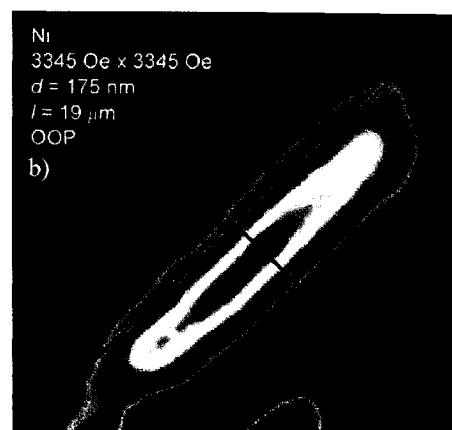
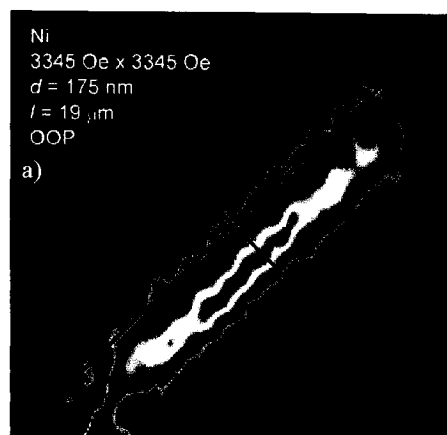
Il est ainsi possible, en regardant l'allure générale d'un diagramme FORC d'un ensemble de particules, de déduire de quel type elles sont (monodomaines, multidomaines ou superparamagnétiques). Malgré le fait que les deux derniers types de particules présentent des diagrammes FORC avec des contours divergents, leur différenciation peut s'effectuer via les facteurs suivants : pour des particules multidomaines, l'étendue horizontale des contours divergents est supérieure et la

symétrie verticale meilleure, en comparaison avec les diagrammes provenant de particules superparamagnétiques. Des contours fermés, formant un pic, dénotent la présence de particules monodomaines. Son élongation verticale et son angle d'inclinaison sont tributaires des champs d'interaction local et moyen, tandis que son élongation horizontale est représentative de la distribution en coercivité dans les particules.

5.3. Artefacts

5.3.1. Facteur de lissage

La dérivée seconde (équation 5.2) n'est pas appliquée sur l'ensemble des points simultanément, mais plutôt sur les n plus proches voisins de chaque point, où n est défini par l'utilisateur. Ce n peut être considéré comme un facteur de lissage, puisque la distribution obtenue sera d'autant plus lisse que n est grand. Cela permet de réduire le bruit expérimental, une dérivée seconde étant très sensible aux changements brusques. Cependant, un n trop élevé empêche de voir certains détails des diagrammes. Un bon compromis s'est avéré une valeur de n entre 60 et 100. Les figures 5.10 (a) et (b) montrent le résultat calculé à partir du même ensemble de courbes de renversement du premier ordre, mais avec des valeurs de n différentes.



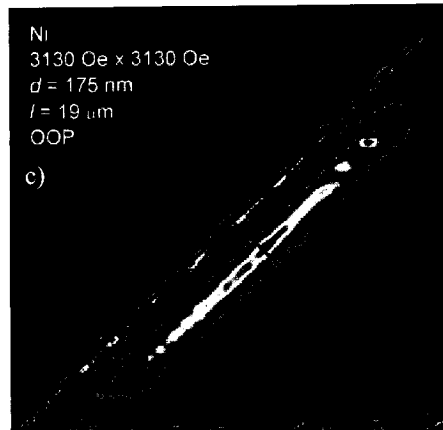


Figure 5.10 : Diagrammes FORC du même échantillon mais mesurés et calculés avec des paramètres différents a) $n = 15$, $\Delta H_r = 150$ Oe, $\Delta H = 50$ Oe b) $n = 60$, $\Delta H_r = 150$ Oe, $\Delta H = 50$ Oe c) $n = 60$, $\Delta H_r = 25$ Oe, $\Delta H = 10$ Oe

5.3.2. Rapport $\Delta H_r / \Delta H$

Cependant, pour obtenir un résultat non déformé par les paramètres utilisés, il faut faire en sorte que le nombre de voisins dans les directions verticale et horizontale soit semblable, puisque l'algorithme calcule sur une surface composée des n plus proches voisins, peu importe leur direction. Les figures 5.10 (b) et (c) présentent le même échantillon mesuré avec des paramètres différents. Puisque la résolution du diagramme dépend des valeurs choisies, ce choix est d'autant plus crucial pour la qualité du diagramme final et doit être adapté à la valeur de la coercivité de l'échantillon, une coercivité plus faible requérant des valeurs de ΔH_r et ΔH inférieures. Des essais préliminaires ont montré qu'il est important, lors du choix des intervalles entre les champs de renversement ΔH_r et entre les points de mesure ΔH , que leur rapport soit entre 2 et 3. Un rapport inférieur, tel que 1, peut aussi être employé, mais cela a pour effet de doubler ou tripler le temps de mesure, puisque le nombre de courbes de renversement augmente, sans pour autant augmenter la précision du diagramme. Ainsi, selon la coercivité de l'échantillon, les couples de valeurs suivants pour $(\Delta H_r, \Delta H)$ se sont avérés corrects : (25 Oe, 10 Oe), (50 Oe, 25 Oe) et (150 Oe, 50 Oe).

5.3.3. *Translation des courbes de renversement*

Il peut s'avérer que, expérimentalement, l'ensemble des courbes de renversement du premier ordre ne soit pas exactement centré dans le plan (H, M) . Il peut y avoir un décalage selon l'axe du champ magnétique appliqué (translation horizontale des courbes) et/ou selon l'axe de l'aimantation (translation verticale) (figure 5.11 (a)). La première situation sera rencontrée sur les magnétomètres sans boucle de contrôle sur le champ, tel le VSM utilisé. En effet, le VSM est calibré de manière à ce qu'un courant x induise un champ magnétique y . Cependant, l'électroaimant employé pour produire le champ magnétique possède un champ rémanent dont la valeur dépend de son histoire magnétique. Ainsi, sans boucle de rétroaction, il est impossible de tenir compte de cette variation de champ ambiant pour ajuster la relation entre le courant et le champ magnétique produit. Dans le cas de courbes d'hystérésis symétriques, il est possible d'utiliser la caractéristique de symétrie pour recentrer horizontalement la mesure. La deuxième situation survient lorsque l'échantillon n'est pas centré entre les détecteurs du VSM, qu'il se trouve plus proche de l'un que de l'autre. Les valeurs d'aimantation aux saturations positive et négative seront ainsi différentes. Encore une fois, il est possible de venir ensuite corriger ce problème en programmant un petit utilitaire.

Cependant, même si ces problèmes sont supposés être corrigés avant de calculer les diagrammes FORC, il est important de connaître leurs conséquences sur l'allure des diagrammes. À cette fin, une translation horizontale et une verticale ont été appliquées sur un ensemble théorique de FORC, montré à la figure 5.11 (a). Les diagrammes FORC correspondants sont présentés aux figures 5.11 (b-d).

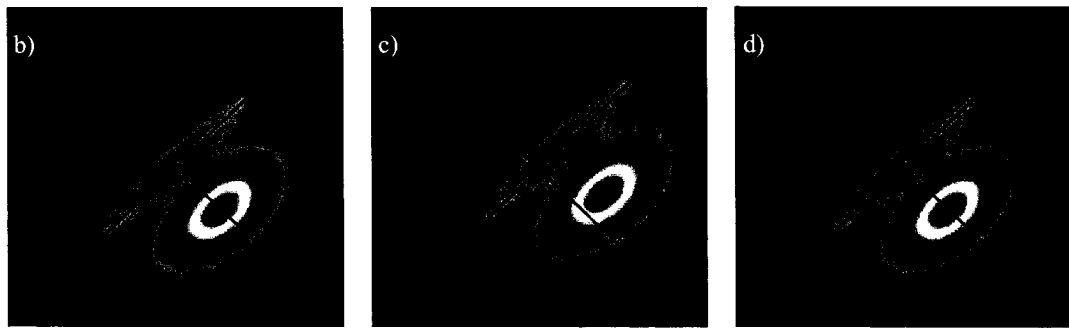
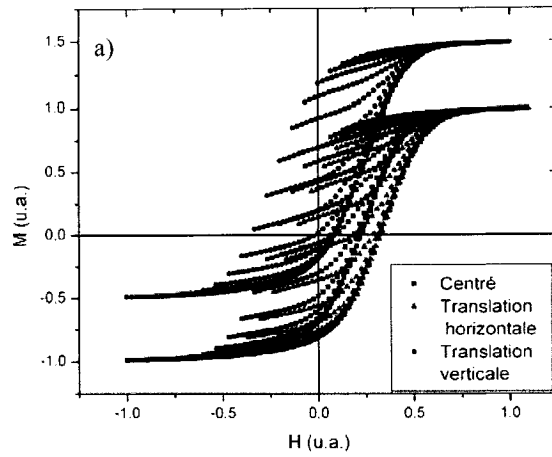


Figure 5.11 : a) FORC théoriques et diagrammes correspondants b) centré c) translaté horizontalement d) translaté verticalement

Il est aisé de voir qu'une translation horizontale d'un ensemble de courbes se traduit par une translation dans la direction de l'axe H_{it} , sans modifier rien d'autre, tandis qu'une translation initiale selon l'aimantation ne provoque aucun changement dans le diagramme FORC.

5.3.4. Constante de temps

Une zone négative située au début de la partie réversible peut être rencontrée. Ce sont les premiers points de chaque courbe de renversement qui façonnent cette zone et ils sont mesurés juste après une brusque descente du champ magnétique appliqué. En excluant les processus de viscosité magnétique pouvant modifier la valeur de l'aimantation d'un échantillon, le changement d'aimantation est presque instantané en comparaison avec la dizaine de secondes nécessaire à la mesure d'un point. Pour sa part, le mécanisme de viscosité n'est perceptible que sur une durée de temps bien supérieure à quelques secondes. Des essais portant sur la variation de la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone ont permis d'accentuer ce phénomène.

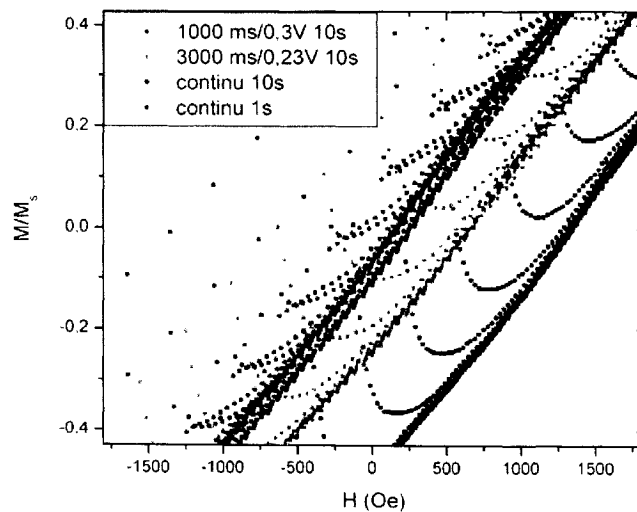


Figure 5.12 : Partie agrandie de FORC du même échantillon mesuré avec un contrôle du champ magnétique différent

Lorsque la constante de temps de l'amplificateur est supérieure à celle normalement utilisée, par exemple 10 secondes versus 1 seconde, la vitesse de descente du champ magnétique appliqué va fortement modifier la forme de la courbe mesurée lors de la remontée, du moins sur les premiers points. Tel que visible sur la figure 5.12, lorsque la

descente est très rapide (pause de 1000 ms à tous les 0,3 V, soit environ 340 Oe), les courbes de renversement présentent à leur extrémité une profonde concavité vers le haut, concavité de moins en moins accentuée en diminuant la vitesse de descente du champ. Finalement, pour une descente très lente (régime continu), une constante de temps de 1 seconde permet de faire disparaître presque complètement la concavité. Une constante de temps de 1 seconde a donc été utilisée pour l'ensemble des mesures, avec une pause de 3000 ms à tous les 0,23 V (260 Oe) lors de la descente, une mesure en régime continue étant beaucoup trop longue à effectuer. De plus, les diagrammes FORC, à moins d'indication contraire, sont présentés en excluant les valeurs négatives : le niveau inférieur (en bleu) représente une distribution nulle ou négative.

5.3.5. *Saturation incomplète*

Finalement, une dernière source d'artefacts provient du fait que certains échantillons peuvent ne pas être complètement saturés, même au champ maximal du VSM, soit 6500 Oe. En effectuant parfois plus de 250 courbes de renversement sans revenir à la saturation complète de l'échantillon entre chaque courbe, un phénomène de désaimantation de celui-ci va apparaître. Les conséquences visibles seront que l'aimantation à saturation des courbes individuelles diminuera (figure 5.13 (a)), ce qui se traduit par un fléchissement de la zone inférieure de la partie irréversible vers celle réversible (figure 5.13 (b)).

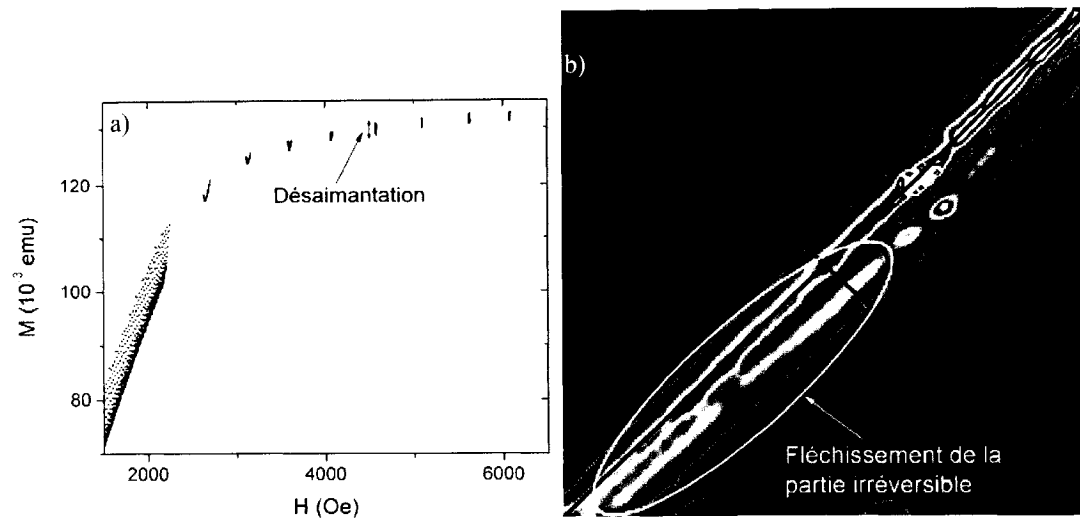


Figure 5.13 : Analyse FORC d'un échantillon pas complètement saturé
a) Courbes de renversement b) diagramme

La méthode des diagrammes FORC est donc une technique simple à implémenter, puisqu'elle est essentiellement constituée de calculs effectués sur un ensemble de courbes de renversement du premier ordre. Jusqu'à présent, les études concernant cette méthode se sont concentrées soit sur l'empreinte qualitative d'un certain échantillon connu,^{26,41,44-48} soit sur les paramètres mathématiques les concernant.^{43,49} Spinu *et al.*⁵⁰ ont produit les diagrammes FORC OOP de deux réseaux de nanofils de nickel de diamètres différents, dans lesquels un nanofil pourrait être assimilé à l'unité élémentaire. Une fois que les principaux artefacts pouvant apparaître sont décelés et compris, il est donc possible d'appliquer la méthode des diagrammes FORC sur des réseaux de nanofils ferromagnétiques afin de déterminer l'influence des divers paramètres géométriques sur les propriétés magnétostatiques des nanofils individuels.

6. Caractérisation magnétostatique à partir de diagrammes FORC

L'application de la méthode des diagrammes FORC est effectuée sur des réseaux de nanofils afin d'obtenir une caractérisation quantitative de la microcoercivité et du champ d'interaction à saturation. Pour une mesure faite dans la direction normale au plan, les hypothèses posées sont : 1) la coordonnée en H_c du maximum de la partie irréversible (point C sur la figure 5.5 (b)) représente la coercivité d'un nanofil individuel, et 2) la moitié de la largeur maximale de la partie irréversible selon l'axe H_u (droite I sur la figure 5.5 (b)) est équivalente au champ d'interaction à saturation. Il a ainsi été possible de suivre l'évolution de ces quantités magnétostatiques en fonction de la longueur pour différentes séries d'échantillons. Les mesures FORC dans le plan ont également été prises. Elles présentent une empreinte caractéristique différente, puisque le mécanisme de renversement de l'aimantation est sensé y être complètement réversible. Les résultats obtenus sont toutefois plus difficiles à analyser, puisque certains diagrammes présentent des caractéristiques inexpliquées pour l'instant. Leur analyse plus poussée est présentement en cours.

6.1. Partie expérimentale

6.1.1. Fabrication des échantillons

Trois différentes séries d'échantillons ont été fabriquées dans le but d'être caractérisées à l'aide des diagrammes FORC. Les paramètres de déposition qui ont été choisis sont ceux identifiés comme optimaux par les séries préliminaires (voir annexe C), ils sont rassemblés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 : Paramètres de déposition communs

Paramètre	Valeur
Temps actif (t_{on})	8 ms
Temps de repos (t_{off})	152 ms
Cycle de travail (χ)	0,05
Densité de courant (i)	300 mA/cm ²
Densité de courant moyen ($\langle i \rangle$)	15 mA/cm ²
Température (T)	30 ± 1 °C

Les nanofils des séries A et C sont composés de $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$, tandis que du nickel a été utilisé pour la série B. La différence entre les séries A et C réside dans la morphologie de la membrane utilisée : alors que les échantillons de la série A (tout comme ceux de la série B) ont été déposés dans des membranes AnodiscTM de 20 nm de diamètre nominal, ceux de la série C ont été déposés par Mariana Ciureanu, associée de recherche au Laboratoire de Magnétisme, dans les membranes d'alumine qu'elle a obtenues après anodisation de feuilles d'aluminium pur (voir annexe A). La distinction entre les échantillons d'une même série réside dans leur longueur, qui a été ajustée selon le temps de déposition. Les paramètres géométriques de chaque série, ainsi que les caractéristiques des matériaux utilisés, sont résumés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Caractéristiques des matériaux et paramètres géométriques des séries A, B, C

Série	A	B	C
Matériau	$\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$	Ni	$\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$
Aimantation à saturation (10^6 A/m)	$1,5 \pm 0,2$	$0,48 \pm 0,06$	$1,5 \pm 0,2$
Membrane	Anodisc TM 0,02 μm	Anodisc TM 0,02 μm	alumine maison
Diamètre des pores (nm)	175 ± 30	175 ± 30	55 ± 14
Distance entre les pores (nm)	314 ± 14	314 ± 14	95 ± 17
Longueur (μm)	5,9 à 46	6,2 à 37	1,9 à 13,9

Les longueurs des échantillons déposés dans les membranes AnodiscTM ont été mesurées directement par une vue en section au microscope électronique à balayage (MEB) (figure 6.1). Pour les membranes d'alumine maison, la partie de la feuille d'aluminium non anodisée se trouve sous la partie contenant les pores. Il y a donc une rupture ductile et non fragile de la membrane lorsqu'on veut une vue en section, ce qui complique l'observation de la longueur des fils. En conséquence, les longueurs des échantillons de la série C ont été estimées à partir de leur aimantation à saturation.

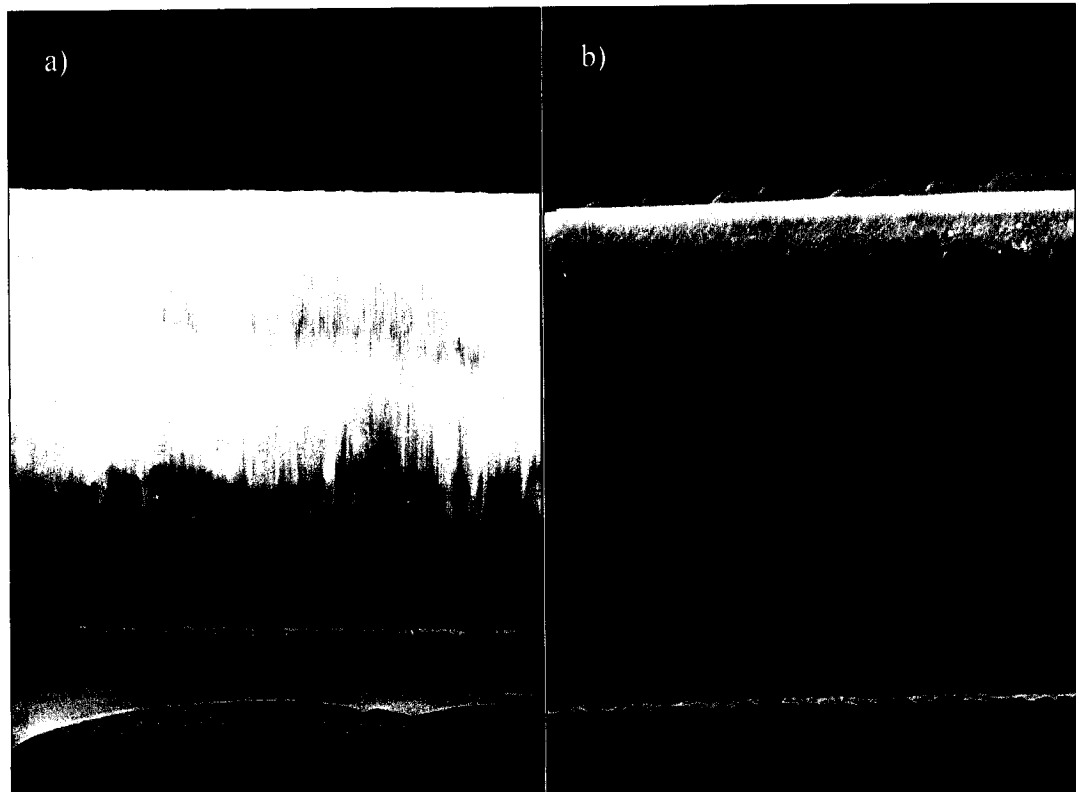


Figure 6.1 : Vue en section des longueurs extrémales de la série A a) 5,9 μm b) 46 μm

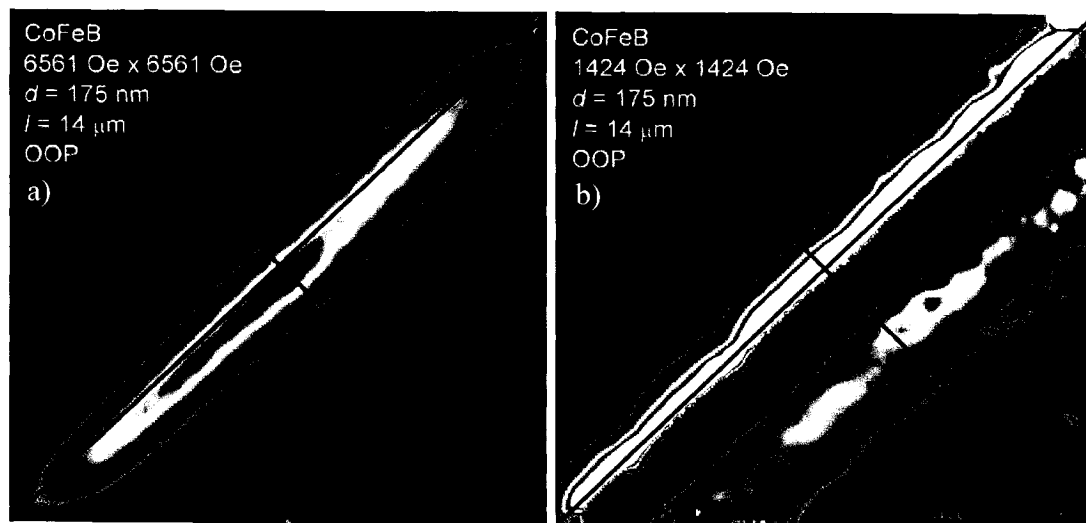
6.1.2. *Caractérisation magnétique*

Après avoir effectué les courbes d'hystérésis normales au plan et dans le plan de chaque échantillon, les plages de champ magnétique pour la mesure des courbes de renversement du premier ordre normales au plan ont été fixées. Afin de bien différencier les parties réversibles et irréversibles, plusieurs essais de couples d'intervalles entre champ de renversement et entre les points de mesure ont été effectués. Les résultats acceptables sont rassemblés dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3 : Paramètres d'acquisition des FORC pour les séries A, B, C

Série	Plage de mesure (Oe)	ΔH_r (Oe)	ΔH (Oe)	Temps approximatif de mesure (h)
A	± 3250	25	10	80
B	± 1500	25	10	20
C	± 4500	150	50	8

Étant donné le long temps d'acquisition concernant les séries A et B, deux diagrammes FORC différents ont plutôt été mesurés pour chaque échantillon : un premier, nommé type I (figure 6.2 (a)), sur la même plage de mesure mais avec un ΔH_r plus grand, soit de 300 Oe (série A) ou de 150 Oe (série B), et un second (type II, figure 6.2 (b)), avec les mêmes ΔH_r et ΔH que dans le tableau 6.3, mais sur une plage limitée (environ ± 750 Oe). Cette manière de faire permet d'obtenir un temps total d'acquisition de 6 heures environ (2 x 3 heures).



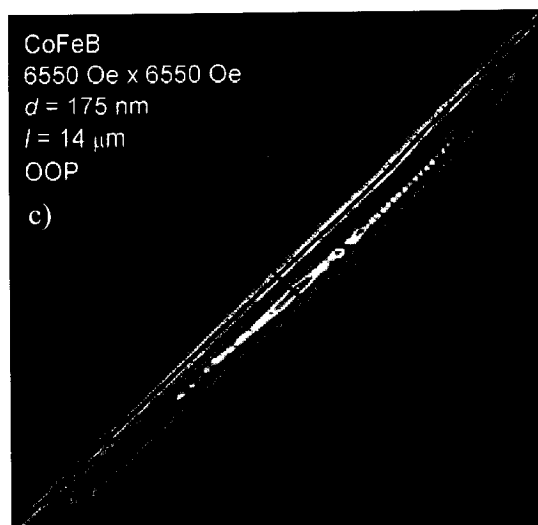


Figure 6.2 : Différents diagrammes FORC du même échantillon
a) type I ($H = \pm 3230$ Oe, $\Delta H_r = 300$ Oe, $\Delta H = 50$ Oe) b) type II ($H = \pm 712$ Oe, $\Delta H_r = 25$ Oe, $\Delta H = 10$ Oe) c) Compleat ($H = \pm 3225$ Oe, $\Delta H_r = 25$ Oe, $\Delta H = 10$ Oe)

Il est évidemment visible que les deux diagrammes FORC obtenus sont différents au premier abord. Cependant, des essais préliminaires ont montré que les mesures concernant l'axe de champ d'interaction faites sur le diagramme de type I et celles concernant l'axe de champ critique faites sur le diagramme de type II s'avèrent identiques aux mesures respectives effectuées sur un diagramme provenant d'une mesure complète des courbes de renversement du premier ordre (figure 6.2 (c)). Malheureusement, certaines caractéristiques des diagrammes FORC ne sont visibles que sur le diagramme complet, telle l'inclinaison de la partie irréversible. Il s'agit d'en être conscient et de traiter l'information recueillie sur les diagrammes avec prudence. Évidemment, un magnétomètre plus rapide permettrait de se débarrasser de ce problème.

6.2. Résultats préliminaires

6.2.1. Courbes d'hystérésis majeures

Afin d'avoir une vue la plus générale possible du comportement magnétique des échantillons, il faut combiner les résultats provenant des courbes d'hystérésis majeures et ceux extraits des diagrammes FORC. En ce sens, les courbes d'hystérésis d'un échantillon par série, ayant sensiblement la même longueur, sont présentées à la figure 6.3.

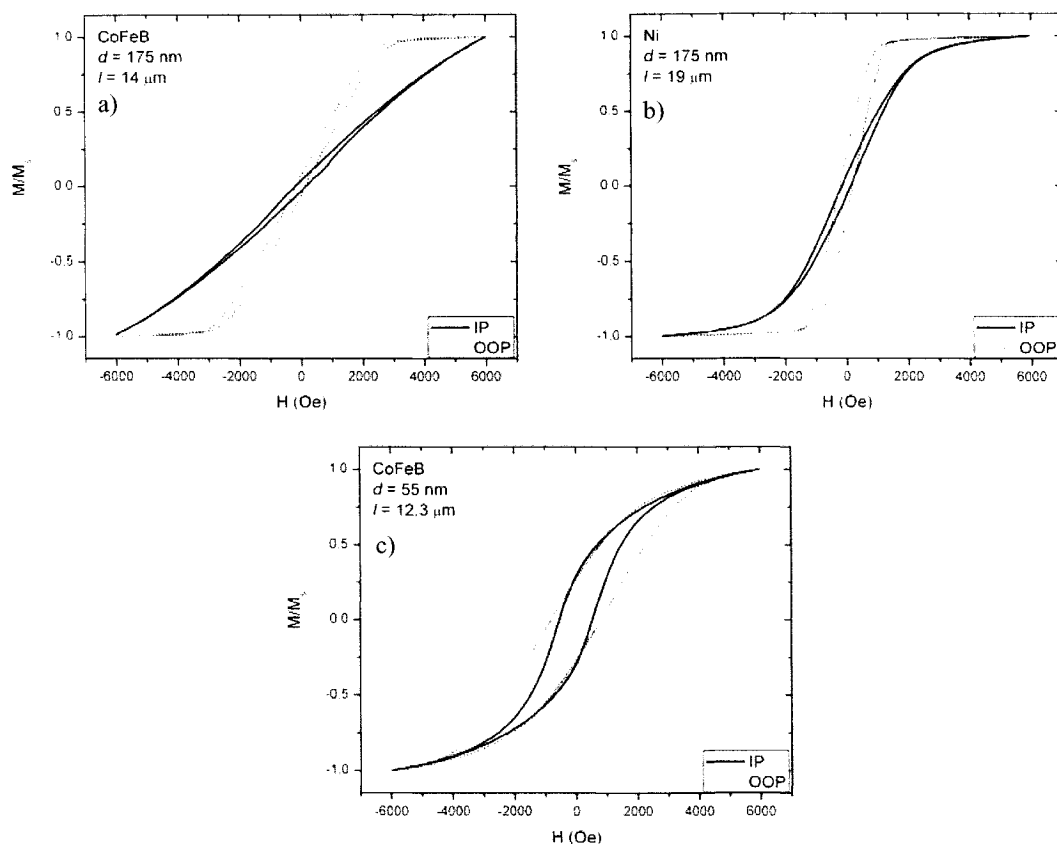


Figure 6.3 : Courbes d'hystérésis majeures typiques des séries a) A b) B c) C

L'anisotropie uniaxiale est beaucoup plus marquée pour les échantillons fabriqués dans les membranes de 175 nm de diamètre que pour les plus minces; l'axe facile est situé le long des nanofils. Dans le cas de la série C, l'évolution du champ de saturation avec la longueur renseigne sur la nature de l'axe normal au plan: autour de 5 μm , il passe d'axe facile à difficile, et c'est donc sa nature pour la majorité de la série (figure 6.4).

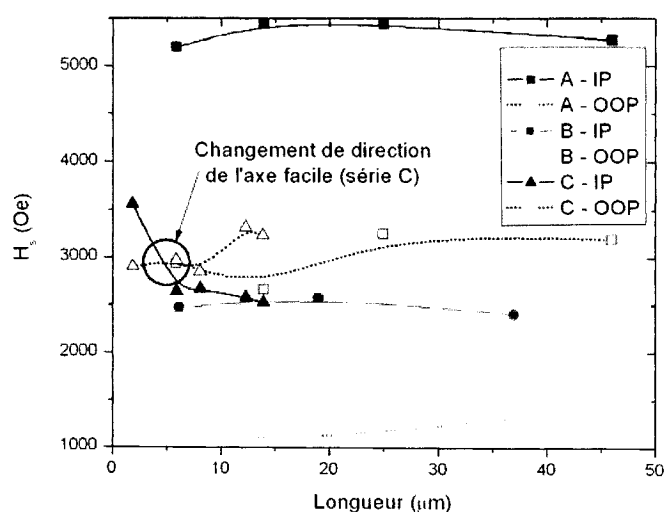


Figure 6.4 : Évolution du champ de saturation en fonction de la longueur

Finalement, il est intéressant de constater que, dans l'ensemble, le taux de rectangularité M_r/M_s des échantillons diminue avec une longueur croissante (figure 6.5). Seule la courbe dans le plan de la série C ne respecte pas cette tendance. De plus, le taux de rectangularité des échantillons de 175 nm de diamètre est beaucoup plus faible, en moyenne, que celui pour les nanofils plus minces (10 % vs 28 %).

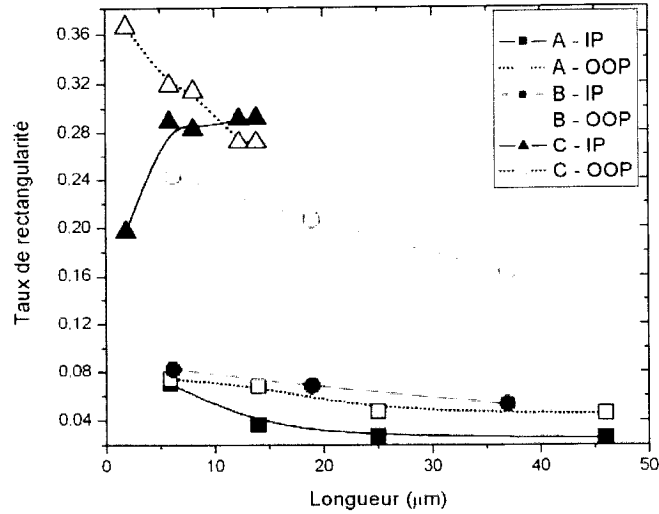


Figure 6.5 : Évolution du taux de rectangularité en fonction de la longueur

6.2.2. Diagrammes FORC

6.2.2.1 Normaux au plan (OOP)

Les diagrammes FORC complets, mesurés dans la direction normale au plan, des mêmes échantillons que sur la figure 6.3, sont montrés ci-dessous (figure 6.6). Il est aisé de vérifier que chaque diagramme contient une partie réversible, située le long de l'axe H_u , et une partie irréversible. Cette dernière présente une forme caractéristique, soit une grande variance selon l'axe de champ d'interaction et une variance beaucoup plus étroite selon l'axe de champ critique. D'une manière qualitative, cette forme particulière s'explique aisément via le fait que les échantillons sont composés de nanofils ayant environ la même longueur, parallèles entre eux et perpendiculaires à la surface. Ainsi, les interactions entre les nanofils sont grandes, tandis qu'ils ont sensiblement la même coercivité.

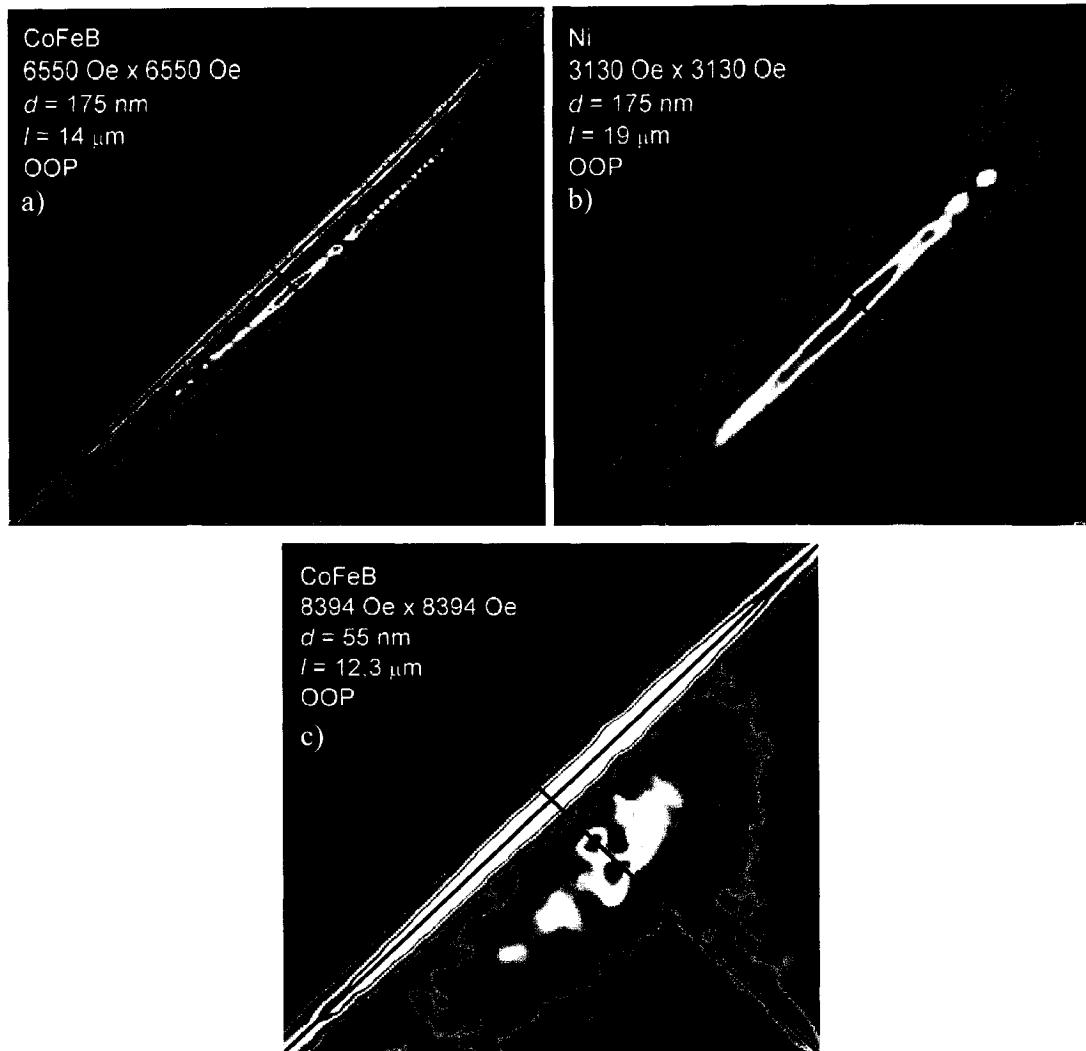


Figure 6.6 : Diagrammes FORC complets OOP typiques des séries a) A b) B c) C

En reprenant la définition émise par Pike²⁶ concernant les lignes de contours concentriques (c'est-à-dire que leurs points médians coïncident), il semble que dans la majorité des échantillons étudiés, les champs d'interaction et critique ne soient pas corrélés entre eux.

Finalement, l'ensemble des diagrammes FORC effectués pour des nanofils minces (série C) présente une large distribution de particules sans interaction mais de grande coercivité, discernable via une ligne additionnelle parallèle à H_c et aux environs de $H_u =$

0 (figure 6.6 (c)). Cette caractéristique semble attribuable à la géométrie du réseau ou au type de réseau, car elle est également présente sur le diagramme FORC d'un échantillon, nommé C', déposé par électrodéposition par l'IMI, dans un de leurs réseaux d'alumine maison (figure 6.7). Sa géométrie est semblable à celle de la série C ($d = 40$ nm, $D = 100$ nm), bien que les pores soient légèrement plus petits. Le matériau déposé est un alliage de CoFe avec possiblement du bore, sa présence et, dans l'affirmative, sa concentration, étant présentement en cours d'analyse.

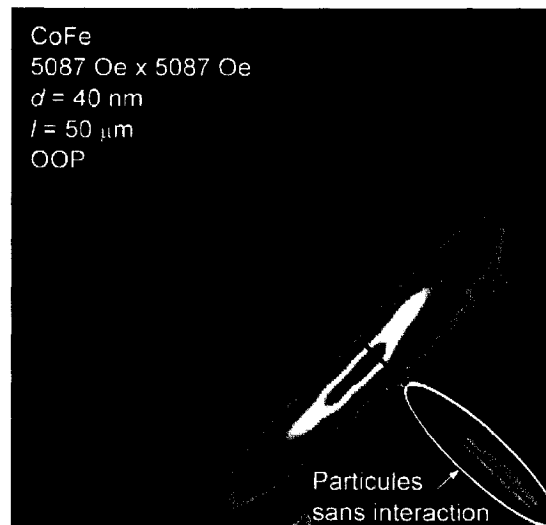


Figure 6.7 : Diagramme FORC OOP d'un échantillon de CoFe (C')

6.2.2.2 Dans le plan (IP)

À titre de comparaison, les diagrammes FORC mesurés dans le plan des séries A, B et C, ainsi que celui de l'échantillon C' présenté ci-dessus, sont montrés à la figure 6.8. Tels qu'attendus selon la courbe d'hystérésis théorique IP d'un nanofil (voir figure 4.4 (a)), les résultats pour les séries A et B se résument à une partie réversible centrée sur l'axe H_u . Pour les échantillons de faible diamètre, en plus de la partie réversible, il existe un pic à contours fermés situé environ en $H_u = 0$, dénotant de la présence d'une distribution de particules en plus des nanofils. Bien que les coercivités moyennes de ces pics soient grandement inférieures à celles pouvant être calculées à partir de la ligne

additionnelle visible sur les diagrammes OOP respectifs, il est très probable qu'il existe un lien entre les deux manifestations. Des études tournées spécifiquement sur ces phénomènes permettraient de mieux expliquer leur cause, notamment une visualisation des nanofils par microscopie afin de s'assurer qu'ils sont complets et compacts, et non morcelés, ce qui pourrait engendrer la distribution supplémentaire visible sur les diagrammes de la série C.

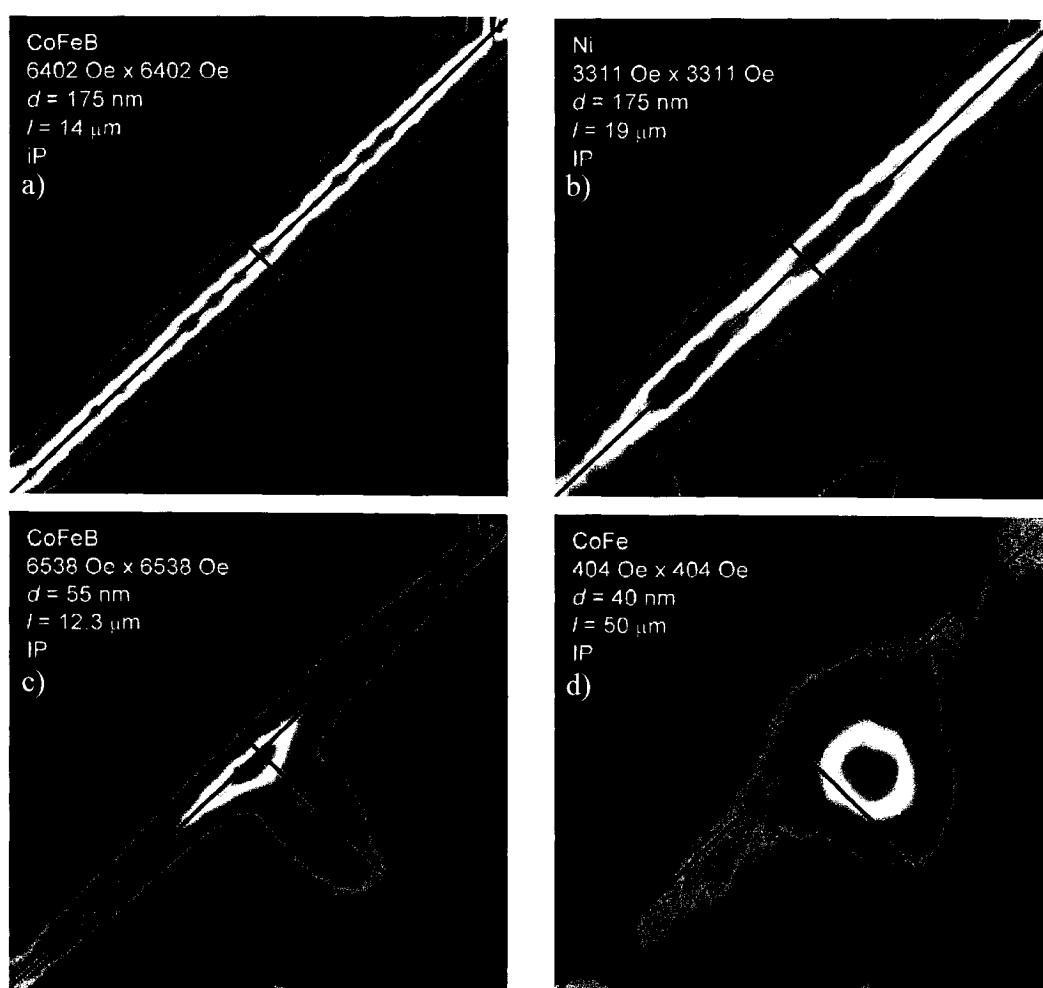


Figure 6.8 : Diagrammes FORC IP typiques des séries a) A b) B c) C d) C'

6.3. Extraction des résultats à partir d'un diagramme FORC OOP

Les diagrammes FORC étant sauvegardés sous la forme d'une matrice (habituellement de dimensions 100 x 100), il s'avère très avantageux d'utiliser le logiciel *MatLab* pour venir faire une analyse quantitative des diagrammes. Cette technique est rapide, précise et permet d'obtenir facilement plusieurs caractéristiques.

6.3.1. Détermination du champ d'interaction local à saturation

Le champ d'interaction local est pris comme la variance de la distribution irréversible dans la direction de H_u . Pour obtenir une mesure fiable et maximale de cette variance, une coupe en section, parallèle à l'axe H_u , est effectuée au point maximum situé en $(H_c, 0)$, tel qu'indiqué sur la figure 6.9 (a) (coupe en section selon la droite I). À chaque extrémité de la courbe, le point extrémal de la distribution est trouvé comme étant le point d'intersection entre la pente maximale de la distribution et la droite horizontale $\rho(H_r, H) = 0$ (figure 6.9 (b)). La moitié de la distance séparant les deux points extrémaux ($H_{u(S-)}$ et $H_{u(S+)}$), convertie en Oersted selon l'échelle du diagramme, est prise comme étant le champ d'interaction à saturation :

$$H_{u,sat} = |H_{u(S+)} - H_{u(S-)}|/2 \quad (6.1)$$

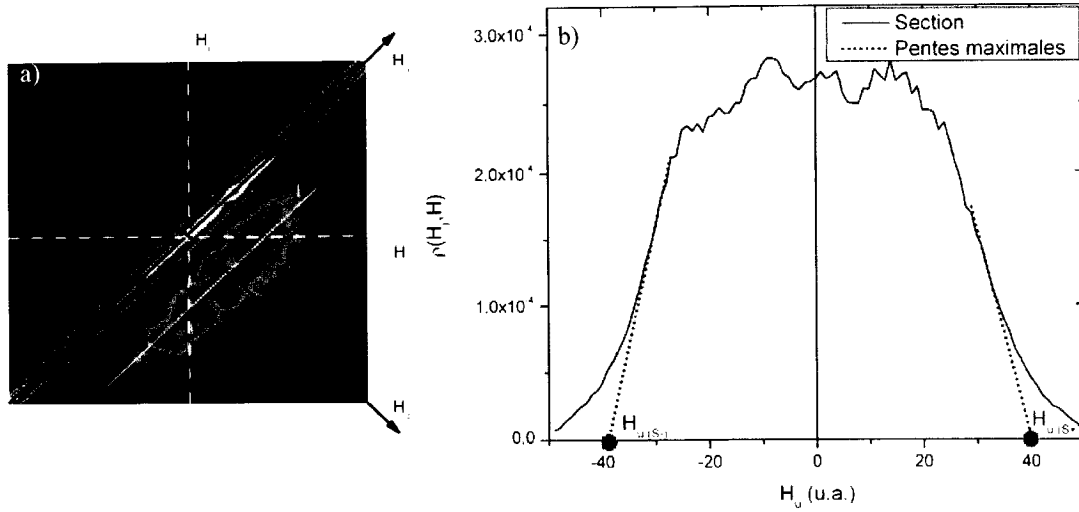


Figure 6.9 : Calcul de la longueur de la droite l en trouvant les points d'intersection entre $\rho = 0$ et les pentes maximales de la coupe en section de la partie irréversible d'un diagramme FORC

a) Emplacement de la droite l sur le diagramme FORC

b) Coupe en section (CoFeB, $d = 175$ nm, $l = 46$ μ m)

6.3.2. Détermination de la coercivité des nanofils individuels

Le diagramme est décomposé en diagonales parallèles à l'axe H_c . Afin d'obtenir une moyenne sur la valeur de coercivité finale, typiquement 41 diagonales sont retenues (les 20 premières situées au-dessus et au-dessous de la médiane, plus la médiane elle-même). Pour chacune de ces diagonales, le point exact du maximum de la courbe est trouvé en lissant la courbe par un polynôme (typiquement d'ordre 6, calculé sur 7 voisins centrés autour du point maximum de la diagonale). Cela permet d'avoir une meilleure précision sur la position du maximum, puisque la diagonale est composée de points discrets (figure 6.10 (b)). Évidemment, dans le cas où la partie réversible serait plus haute que celle irréversible, il faut couper les points correspondants pour ne pas en tenir compte (figure 6.11). La moyenne des différences entre le point maximum et le milieu de la diagonale, convertie encore une fois en Oersted selon l'échelle du diagramme, correspond alors à la valeur modale de la coercivité des nanofils pris individuellement (figure 6.10 (a)). Dans l'éventualité où la distribution de champs critiques est

sensiblement symétrique, cette valeur est assimilable à la valeur moyenne. Tous les paramètres mentionnés doivent être ajustés au besoin selon l'allure du diagramme FORC à analyser.

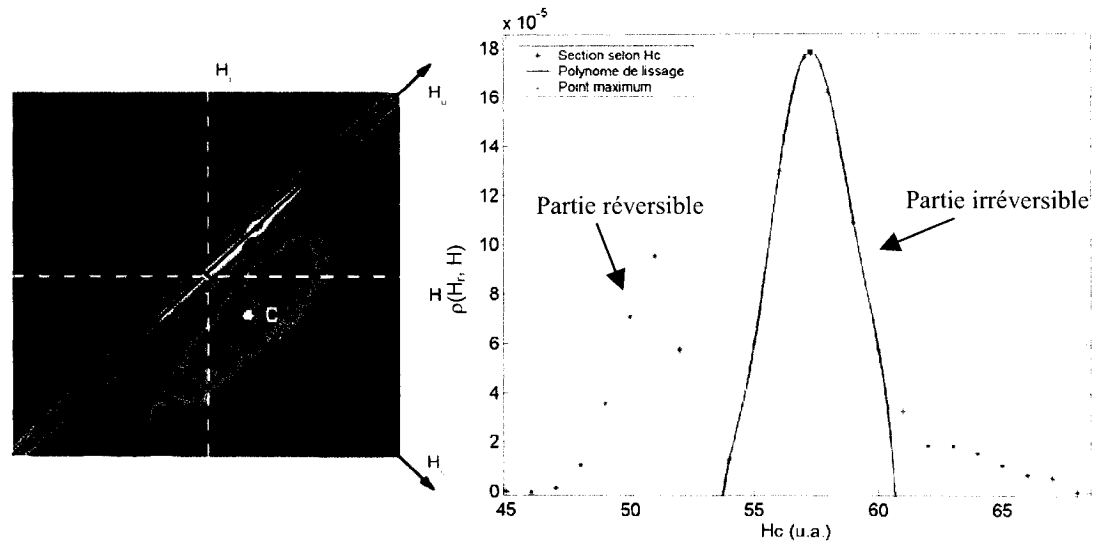


Figure 6.10 : Point maximum de la partie irréversible a) sur un diagramme FORC
b) lors d'une coupe en section selon l'axe H_c (Ni, $d = 175$ nm, $l = 19$ μ m)

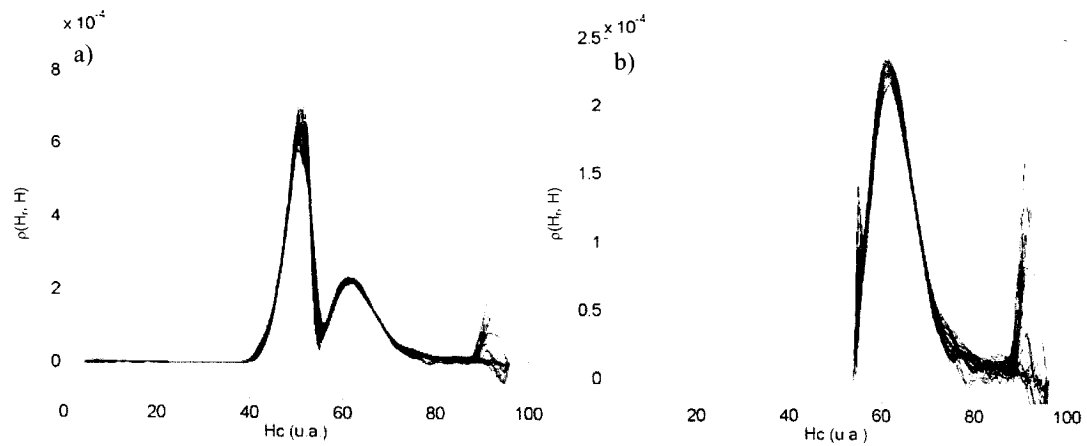


Figure 6.11 : 41 diagonales et points maximums a) avec la partie réversible b) en coupant la partie réversible (CoFeB, $d = 175$ nm, $l = 46$ μ m)

6.3.3. Détermination qualitative du champ d'interaction moyen

Sur un plan de Preisach, l'inclinaison de la partie irréversible due à un champ d'interaction moyen peut être caractérisée par un angle d'inclinaison θ (figure 6.12 (a)). Afin de calculer cet angle, il est possible de tracer un graphique de la valeur de la coercivité trouvée en fonction de sa position sur l'axe H_u (figure 6.12 (b)). Une distribution irréversible non inclinée présentera donc une droite horizontale, tandis que si elle est inclinée, la pente m permet d'évaluer le degré d'inclinaison à l'aide de la relation suivante :

$$\theta = -\arctan(m) \quad (6.2)$$

La relation quantitative entre l'angle d'inclinaison θ et la valeur du champ d'interaction moyen est cependant encore sous investigation. En effet, le seul résultat quantitatif provient des graphiques simulés de Pike *et al.*,²⁶ soit $k = 6$ pour $\theta = 5^\circ$, mais cela ne renseigne pas sur la dépendance entre les deux paramètres.

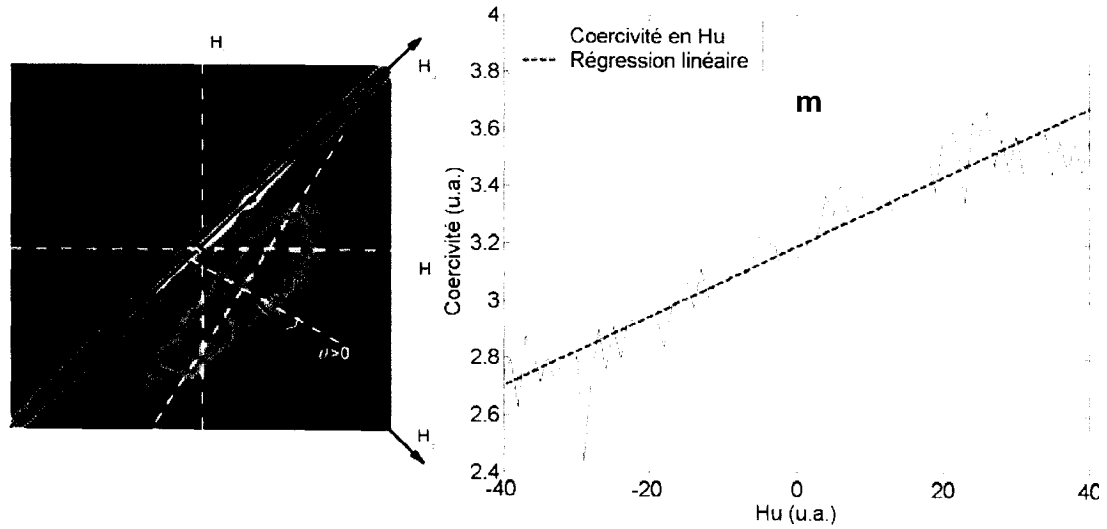


Figure 6.12 : Détermination du champ d'interaction moyen a) Angle d'inclinaison θ b) Dépendance de la coercivité en fonction de la position en H_u pour 81 diagonales (CoFeB, $d = 175$ nm, $l = 14$ μ m)

6.4. Résultats quantitatifs et discussion

6.4.1. *Champ d'interaction local à saturation*

Tel que spécifié à la section 6.3.1, le champ d'interaction local à saturation d'un échantillon composé de particules magnétiques peut être extrait d'un diagramme FORC OOP à partir de la variance de la distribution irréversible, dans la direction de H_u . Afin de vérifier quantitativement cette assertion, les résultats expérimentaux ont été comparés avec le champ d'interaction à saturation calculé via des simulations micromagnétiques³⁸ (voir section 4.2.3).

6.4.1.1 Comparaison avec un modèle simulé

Selon l'équation 4.2, la valeur de la longueur dipolaire étant respectivement de 0,84 μm (séries A et B) et de 0,19 μm (série C), l'ensemble des échantillons étudiés devrait être situé dans le régime monopolaire. Il est donc possible d'utiliser l'équation 4.6, décrivant un modèle phénoménologique d'un champ d'interaction à saturation dépendant uniquement des facteurs géométriques et de l'aimantation à saturation des nanofils,³⁸ afin de comparer avec les résultats provenant des diagrammes FORC et d'ainsi valider la technique employée pour extraire la valeur quantitative du champ d'interaction local.

La comparaison entre les valeurs expérimentales et celles provenant du modèle est présentée dans la figure 6.13. L'accord entre les deux permet d'affirmer que la moitié de la variance maximale de la partie irréversible, selon l'axe H_u , est équivalente au champ d'interaction à saturation d'un réseau de nanofils, et que ce dernier augmente avec la longueur des nanofils.

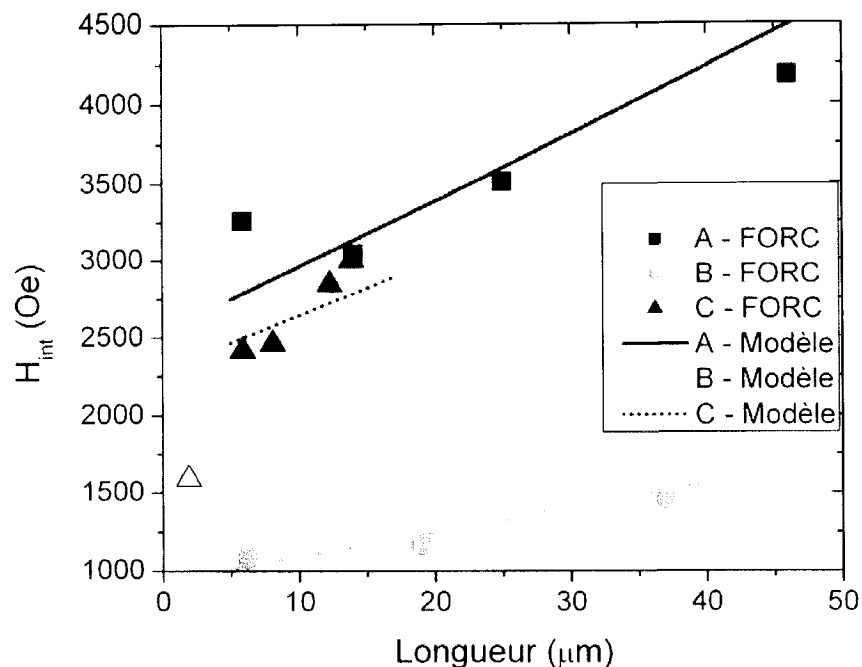


Figure 6.13 : Évolution du champ d'interaction en fonction de la longueur. Les droites correspondent au meilleur lissage par l'équation 4.6, avec les paramètres donnés dans le tableau 6.2. Le plus petit échantillon de la série C n'a pas été pris en compte, car il est trop court pour être considéré dans le régime monopolaire.

6.4.1.2 Visualisation de la section selon l'axe de champ d'interaction

Une coupe en section de la partie irréversible, parallèle à l'axe H_{ir} , permet également d'obtenir des informations concernant le champ d'interaction local, une coupe de forme typique étant présentée à la figure 6.14. Deux caractéristiques ressortent de cette distribution : le milieu est sensiblement plat, tandis que les parois ont des pentes abruptes. Du point de vue physique, cela se traduit par le fait que les valeurs de champs d'interactions locaux sont sensiblement également distribuées parmi les nanofils au cours du processus de mesure. Une hypothèse expliquant ce fait serait que la valeur du champ d'interaction à un moment donné dépend de l'aimantation, ce qui concorde avec le fait que la valeur maximale de champ d'interaction mesurée sur les diagrammes

FORC soit identique à l'expression du champ d'interaction à saturation (équation (4.6)), elle-même proportionnelle à M_s .

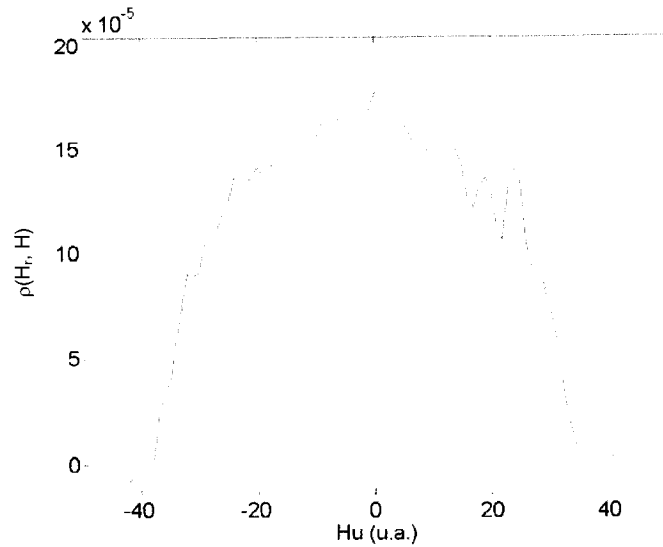


Figure 6.14 : Coupe en section typique selon l'axe H_u (Ni, $d = 175$ nm, $l = 19$ μ m)

6.4.2. Champ d'interaction moyen

Tel que mentionné à la section 6.3.3, l'inclinaison θ de la partie irréversible est reliée au champ d'interaction moyen présent dans l'échantillon et peut être calculée à partir de la variation de coercivité en fonction de la position sur l'axe H_u . Cependant, pour observer une tendance fiable et minimiser les erreurs sur le calcul de la pente m , la zone de mesure couverte par les courbes de renversement doit être assez large, ce qui exclue l'utilisation des diagrammes de type II et force celle des diagrammes complets. Ceci n'est malheureusement applicable que pour des échantillons complètement saturés, afin qu'il n'y ait pas de fléchissement de la partie inférieure, faussant ainsi le résultat. Or, l'échantillon de la série A dont le diagramme FORC est présenté à la figure 6.6 (a) est précisément dans cette situation, empêchant ainsi la détermination de la présence ou non d'un champ d'interaction moyen.

Pour les échantillons typiques des séries B et C, la pente est négative et plus accentuée dans le cas de la série C (figure 6.15). Selon ces résultats, l'angle d'inclinaison θ est positif, respectivement $0,3^\circ$ et $1,7^\circ$, ce qui implique un champ d'interaction moyen positif, donc démagnétisant. Il serait créé par la proximité entre les nanofils, le champ dipolaire de chaque nanofil étant opposé à l'aimantation de ces voisins lors de la saturation. La densité plus grande de nanofils dans les membranes de la série C provoquerait un champ d'interaction moyen plus fort, d'où une valeur supérieure pour θ . Toutefois, une étude plus exhaustive serait nécessaire avant de tirer de véritables conclusions.

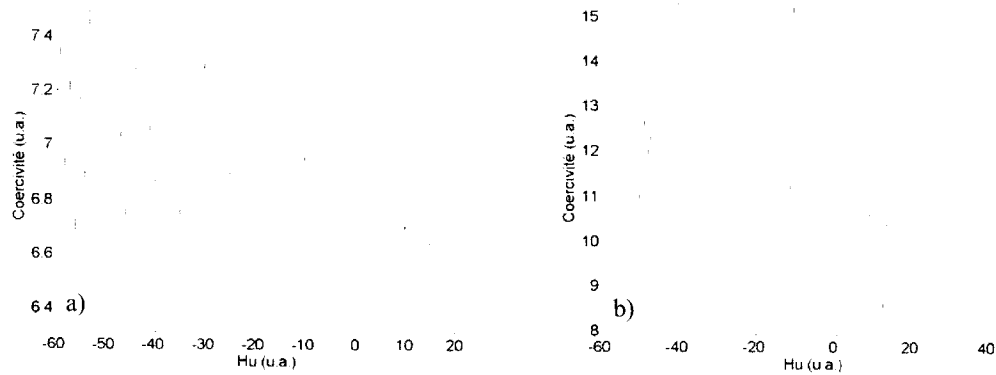


Figure 6.15 : Coercivité en fonction de la position sur l'axe H_u
a) série B ($l = 19 \mu\text{m}$) b) série C ($l = 12,3 \mu\text{m}$)

6.4.3. Coercivité

6.4.3.1 Différences entre coercivité du réseau et des nanofils individuels

Pour chaque échantillon, la coercivité du réseau ($H_c^{R\acute{e}s}$) a été extraite des courbes d'hystérésis majeures, tandis que la coercivité des nanofils pris individuellement (H_c^{Nf}) est calculée à partir des diagrammes FORC, tel qu'expliqué à la section 6.3.2. Les résultats en fonction de la longueur des nanofils sont rassemblés dans la figure 6.16.

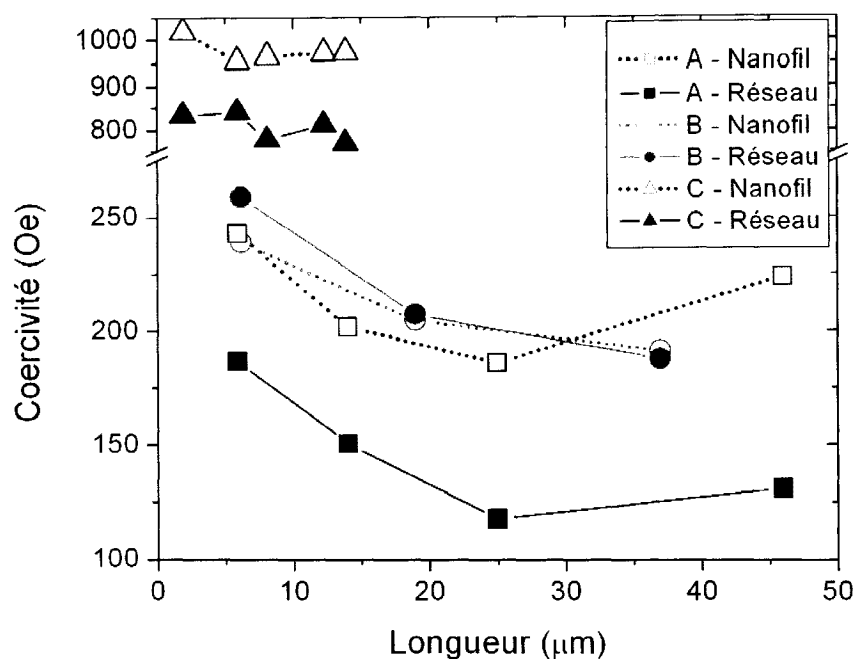


Figure 6.16 : Coercivité en fonction de la longueur des nanofils

Plusieurs phénomènes intéressants ressortent de cette figure. En premier lieu, la tendance générale des courbes est de décroître. Le champ magnétique nécessaire pour renverser l'aimantation d'un nanofil court serait ainsi supérieur à celui nécessaire dans le cas d'un nanofil long. Cette tendance est semblable à celle observée par Han *et al.*¹⁶ à partir de courbes d'aimantation majeures de réseaux de CoNiFe de géométrie similaire à celle des séries A et B. Cependant, des travaux additionnels sont nécessaires pour être en mesure de comprendre les mécanismes physiques à l'œuvre.

En deuxième lieu, puisque les valeurs de coercivité du réseau et celle des nanofils individuels diffèrent, cela indique que la formation en réseau influence bel et bien les propriétés magnéto-statiques des nanofils. Afin de comprendre les mécanismes causant cette influence, la différence entre les deux coercivités mesurées peut être mise en évidence en calculant le pourcentage de réduction de coercivité :

$$\varepsilon = \frac{H_c^{Nf} - H_c^{Rés}}{H_c^{Nf}} \quad (6.3)$$

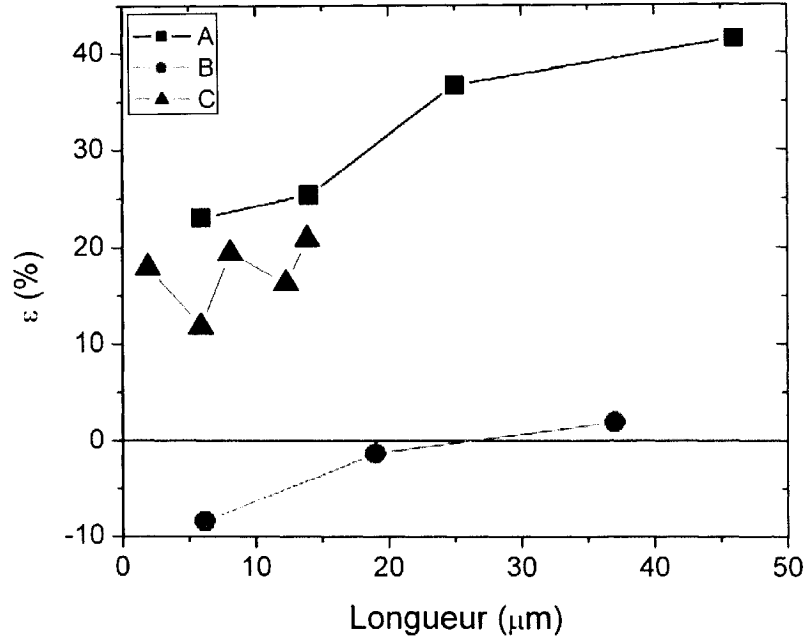


Figure 6.17 : Pourcentage de réduction de la coercivité en fonction de la longueur des nanofils

La figure 6.17 présente la dépendance de ε avec la longueur, où il est aisé de voir que les courbes pour les trois séries d'échantillons sont croissantes. La longueur est donc un paramètre important à considérer lors du développement de l'explication quant aux raisons de la modification de la coercivité entre une mesure globale et une mesure individuelle. La différence entre les valeurs moyennes de ε concernant les séries A et B, c'est-à-dire pour la même géométrie de réseau, indique que la nature du matériau magnétique influence fortement ε . Une comparaison avec la figure 6.12, qui présente le champ d'interaction en fonction de la longueur, mène à la constatation que l'allure générale des graphiques est semblable, notamment l'ordre des courbes. Ainsi, bien que la figure 6.17 ne permette pas de déterminer si la relation entre ε et l est linéaire, le graphique de ε en fonction de H_{int} semble donner une droite ascendante (figure 6.18).

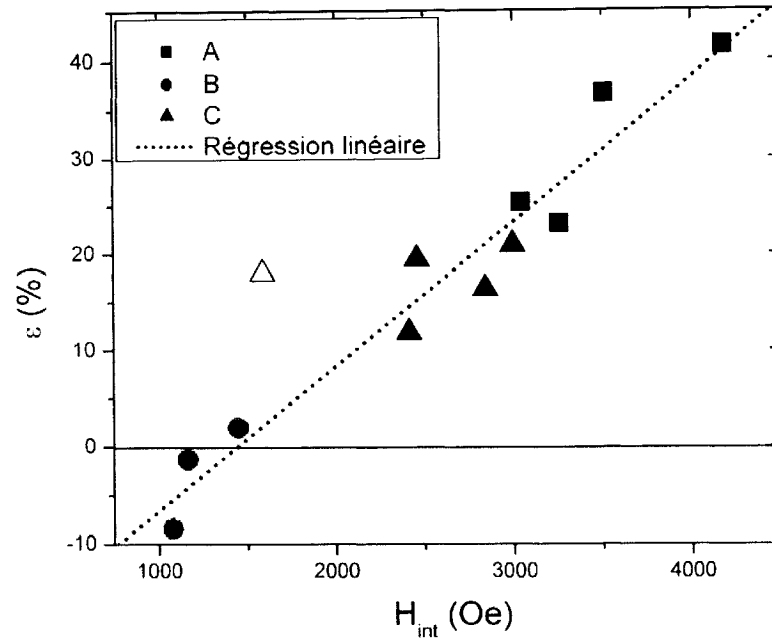


Figure 6.18 : Pourcentage de réduction de la coercivité en fonction du champ d'interaction. Le triangle ouvert représente le plus petit échantillon de la série C, qui est trop court pour être considéré dans le régime monopolaire.

Néanmoins, il est impossible de conclure sur la base de ce graphique qu'il y a un lien direct de cause à effet entre ε et H_{int} . Des expériences complémentaires permettraient de construire un modèle cohérent expliquant l'action des mécanismes en cause. En ce sens, Hertel, en procédant à des simulations micromagnétiques par éléments finis de 1 à 16 nanofils de nickel, a observé que les interactions magnétostatiques influençaient à la baisse la coercivité de l'ensemble.¹⁸ Il se pourrait cependant que les interactions magnétostatiques ne soit pas le seul phénomène ayant comme conséquence de modifier la valeur de la coercivité du réseau versus celle d'un nanofil, en ce sens, une compétition entre des phénomènes d'ordre global et local pourrait survenir.

6.4.3.2 Visualisation de la section selon l'axe de champ critique

Tout comme la vue d'une section parallèle à l'axe H_u a permis de mieux comprendre la nature du champ d'interaction local, une section perpendiculaire à cette dernière, donc selon l'axe H_c , permet de visualiser la distribution de valeurs de coercivité (figure 6.19). La hauteur relative des parties réversible et irréversible ne doit pas être considérée, puisque la hauteur de la partie réversible dépend de la valeur de n choisie lors de l'analyse des FORC. Les figures 6.19 (a) et (b) illustrent bien ce phénomène, provenant du même ensemble de courbes mais ayant été calculées avec respectivement 45 et 150 voisins. Un nombre plus élevé de voisins diminue la hauteur de la partie réversible, puisque cela dilue l'influence des premiers points de chaque courbe, en incluant plus de points de susceptibilité nulle lors du calcul de la dérivée seconde.

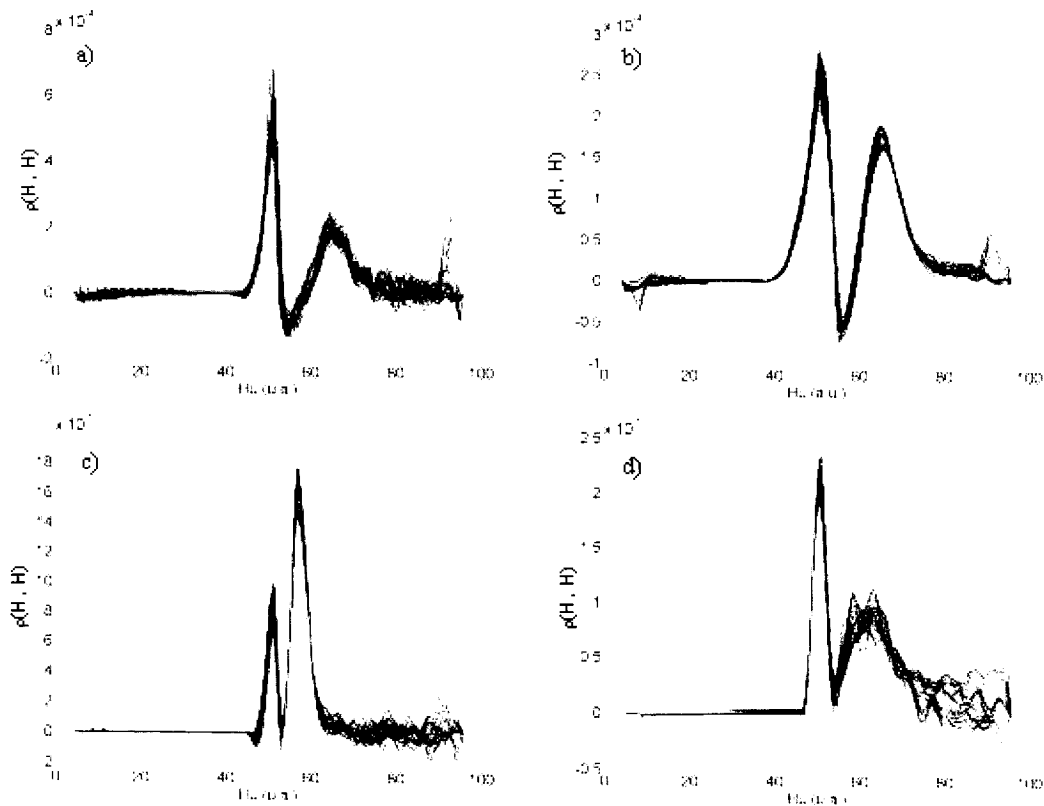


Figure 6.19 : Coupes en section typiques selon l'axe H_u pour chaque série
a) série A ($l = 14 \mu\text{m}$, $H_c = 0$ à 1424 Oe , $n = 45$) b) série A ($l = 14 \mu\text{m}$, $H_c = 0$ à 1424 Oe , $n = 150$)
c) série B ($l = 19 \mu\text{m}$, $H_c = 0$ à 3130 Oe) d) série C ($l = 12,3 \mu\text{m}$, $H_c = 0$ à 8394 Oe)

La présence d'une zone négative entre les parties irréversible et réversible n'est pas un artefact provenant de l'algorithme de calcul. Elle provient d'une concavité négative du segment situé entre les deux points d'inflexion (H_r et H). Ce phénomène affecte plus les échantillons de 175 nm de diamètre que ceux de la série C. Cependant, la signification physique de ce phénomène est encore nébuleuse et devra faire l'objet d'études plus approfondies.

La distribution en coercivité de la partie irréversible de tous les échantillons est sensiblement symétrique et peut être lissée par une courbe gaussienne. La variation de coercivité entre les nanofils suivrait donc une loi normale de statistique. La variance de cette distribution varie, en pourcentage, entre 50 et 90 % de la valeur de la coercivité d'un nanofil. Cependant, ces pourcentages sont influencés par le facteur de lissage de la courbe utilisé lors de l'analyse et sont généralement augmentés lors du calcul du diagramme. En effet, un calcul portant sur une distribution de particules dont la coercivité est de $(200 \pm 2,5)$ Oe a mené à une variance mesurée sur le diagramme correspondant de 48 Oe, soit environ 25 %. Il est donc raisonnable de croire que la véritable variance de la coercivité des nanofils individuels est inférieure aux pourcentages mentionnés ci-dessus.

Ainsi, la méthode des diagrammes FORC a été adaptée avec succès à la caractérisation quantitative de réseaux de nanofils magnétiques mesurés dans la direction normale au plan. Les valeurs de la coercivité moyenne des nanofils et du champ d'interaction à saturation peuvent ainsi être déterminées, tout comme une appréciation qualitative du champ d'interaction moyen. Appliquée à divers échantillons de différentes géométries, cette technique a permis de déterminer certaines tendances des propriétés magnétostatiques avec les paramètres géométriques des réseaux. De ce fait, le champ d'interaction à saturation croît avec la longueur des nanofils, selon une dépendance

faisant intervenir le diamètre et la distance entre les nanofils. En fonction de la longueur des nanofils, la coercivité, pour sa part, a tendance à décroître, tandis que le pourcentage de réduction de la coercivité ε augmente. Il faut cependant noter que l'effet du réseau se fait clairement ressentir en provoquant, dans la majorité des cas, une baisse de la coercivité du réseau global comparativement à celle des nanofils individuels. Ce résultat peut être relié, du moins de manière indirecte, aux interactions magnétostatiques. Les explications plus précises concernant les phénomènes causant les dépendances relatives à la coercivité sont encore sous investigation.

7. Conclusion

Lors de ce projet, l'objectif principal, soit le développement d'une technique permettant d'obtenir une valeur quantitative de la coercivité moyenne des nanofils et du champ d'interaction dû à l'effet du réseau, en effectuant une mesure magnétique globale d'un réseau de nanofils, a été atteint. Cela permet de découpler les effets provenant du champ d'interaction causé par la proximité d'autres nanofils sur la coercivité d'un nanofil, sans avoir besoin d'isoler expérimentalement un nanofil et de l'analyser du point de vue magnétique. Cette manière de procéder innovatrice, en simplifiant les étapes de caractérisation et d'acquisition des connaissances concernant les mécanismes physiques en jeu, fait donc en sorte de diminuer les coûts reliés au développement de la fabrication de réseaux de nanofils présentant des caractéristiques magnétiques fixées.

La technique est basée sur les courbes de renversement de premier ordre. L'équipement expérimental nécessaire se résume à un magnétomètre et son adaptation spécifique à des réseaux de nanofils est relativement directe. Les mesures magnétiques s'effectuent en appliquant le champ externe parallèlement aux nanofils, ce qui permet, en associant chaque nanofil à une entité, d'obtenir une distribution statistique du comportement magnétique des nanofils, soit de leur coercivité et du champ d'interaction local présent. Le diagramme obtenu présente une partie réversible, le long de l'axe H_u , et une irréversible, parallèle à ce même axe mais décalée vers la droite. La distribution de sa section selon l'axe H_u est grande et de forme sensiblement carrée, tandis que celle selon l'axe H_c est plus faible et gaussienne.

La détermination proprement dite des propriétés magnétostatiques des nanofils individuels s'effectue à partir de la partie irréversible d'un diagramme FORC pris dans la direction normale au plan et de la manière suivante : 1) la demi-longueur selon l'axe de champ d'interaction (H_u) est associée au champ d'interaction local à saturation, 2) la

position moyenne du maximum selon l'axe de champ critique (H_c) représente une moyenne de la coercivité des nanofils individuels, pour autant que la distribution soit symétrique, et finalement, 3) la direction et la grandeur de l'angle d'inclinaison θ , déterminé à partir de la pente de la valeur de la coercivité en fonction de sa position sur l'axe H_u ($\theta = -\arctan(m)$), sont reliées au champ d'interaction moyen.

Les principaux résultats obtenus ainsi sont : 1) les valeurs expérimentales de champ d'interaction à saturation, mesurées sur les diagrammes FORC, sont équivalentes à celles calculées par un modèle phénoménologique tenant uniquement compte de l'aimantation à saturation et des paramètres géométriques du réseau, ce qui valide la manière de procéder afin d'extraire cette valeur à partir d'un diagramme FORC, 2) la coercivité du réseau global diffère de celle des nanofils individuels, conséquence directe de l'effet du réseau sur ceux-ci, et 3) un champ d'interaction moyen démagnétisant, c'est-à-dire s'opposant à la saturation, est présent dans un réseau de nanofils.

Une utilisation intelligente de la méthode des diagrammes FORC doit cependant être faite, étant donné le nombre élevé d'artefacts divers pouvant être rencontrés. Certains sont reliés aux paramètres employés lors de la mesure, qui doivent donc être choisis précautionneusement : un rapport de $\Delta H_r/\Delta H$ entre 2 et 3, préférablement, et une constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone suffisamment faible pour que la variation mesurée de l'aimantation soit conforme à celle de l'échantillon (1 seconde dans le cas du VSM utilisé). D'autres, comme un facteur de lissage n trop élevé ou trop faible, ou un ensemble de courbes de renversement non centré en $H = 0$ Oe, proviennent d'un traitement inadéquat des données provenant du VSM, mais peuvent aisément être rectifiés sans qu'il soit obligatoire de recommencer l'expérience. Finalement, un champ magnétique appliqué dont le maximum est insuffisant pour saturer complètement l'échantillon provoque un fléchissement de la partie inférieure de la partie irréversible, effet dont seule la répétition de l'expérience avec un champ magnétique maximal supérieur permet de supprimer cet artefact.

L'adaptation réussie de la méthode des diagrammes FORC à des réseaux de nanofils a ensuite permis d'obtenir les tendances concernant la coercivité des entités ainsi que le champ d'interaction local en fonction de la longueur des nanofils. Tandis que ce dernier croît avec la longueur des nanofils, tout comme le pourcentage de réduction de coercivité, sans qu'il soit nécessairement positif, les valeurs de coercivité, quant à elles, ont tendance à diminuer.

Ce projet n'est évidemment qu'une petite brique dans l'édifice de l'utilisation des diagrammes FORC pour caractériser des réseaux de nanofils, plusieurs choses restant à accomplir et découvrir. En premier lieu, un magnétomètre plus rapide et pouvant appliquer un champ magnétique externe plus grand permettrait de rendre moins fastidieuse et longue la prise de mesure, tout en étendant la gamme d'échantillons pouvant être analysés ainsi. Un plus grand nombre de résultats donnerait la chance de découvrir d'autres artefacts inconnus pour l'instant, ainsi que les moyens possibles pour contourner leurs effets, puisque le nombre d'échantillons analysés jusqu'à ce jour reste limité.

Dans le but de perfectionner la méthode des diagrammes FORC, lorsqu'elle est adaptée pour des réseaux de nanofils, deux améliorations majeures pouvant être effectuées sont présentes. Dans un premier temps, l'analyse des diagrammes FORC présentée dans le cadre de ce travail est celle basée sur les diagrammes mesurés dans la direction normale au plan. Le résultat attendu pour ceux dans le plan, soit uniquement une partie réversible, n'a pas été obtenu pour l'ensemble des échantillons, les échantillons de diamètres inférieurs (55 nm et moins) déposés dans des membranes d'alumine maison présentant notamment un pic supplémentaire non expliqué. Leur analyse s'est donc avérée plus complexe qu'attendue et leur compréhension totale ne pourra être acquise qu'avec l'aide de d'autres échantillons pouvant infirmer ou confirmer les hypothèses posées en ce moment. D'ailleurs, certains aspects non explicables en ce moment, telle la

ligne de particules de grande coercivité sans interaction présente sur les diagrammes des réseaux d'alumine maison de faible diamètre, pourraient être expliqués à l'aide des mesures prises dans le plan.

Dans un deuxième temps, jusqu'à présent, deux valeurs quantitatives ont été extraites d'un diagramme FORC, soit la coercivité moyenne d'un nanofil et le champ d'interaction local, tandis que l'appréciation du champ d'interaction moyen est faite de manière qualitative. Un projet intéressant serait de réussir à le quantifier. Pour ce faire, des études à partir de simulations micromagnétiques seront nécessaires afin d'obtenir la relation entre l'angle d'inclinaison θ et la valeur du champ d'interaction moyen. Ceci renforcerait l'utilité des diagrammes FORC pour les réseaux de nanofils.

Ensuite, il est important de s'attarder à la compréhension des phénomènes physiques présents dans un réseau de nanofils. À cet effet, une étude comparative avec des échantillons de nanofils déposés non pas par électrodéposition en courant pulsé, mais par la technique de dépôt sans courant (*electroless*), pourrait mettre en lumière des différences dans les propriétés magnétostatiques des nanofils induites par la méthode de déposition. De tels échantillons sont fabriqués par nos collaborateurs à l'IMI.

Concernant la tendance à la baisse de la coercivité en fonction de la longueur des nanofils et celle à la hausse du pourcentage de réduction de coercivité, les modèles disponibles présentement ne rendent pas adéquatement compte de ces phénomènes. Une partie de l'explication concernant la différence entre les valeurs de coercivité pourrait se trouver dans le champ d'interaction à saturation créé par la structure en réseau et mesuré sur les diagrammes FORC. En effet, il semble il y avoir une relation directement proportionnelle entre les deux quantités. Des recherches plus poussées sont toutefois nécessaires afin de, dans un premier temps, établir si c'est un lien de cause à effet qui unit ces valeurs ou si c'est seulement une impression de relation due à un troisième paramètre les modifiant indépendamment, et, dans l'affirmative de la première

hypothèse, expliquer exactement quels sont les mécanismes en jeu. À cet effet, faire varier la coercivité sans modifier le champ d'interaction permettrait de vérifier l'existence d'une relation directe entre les deux propriétés. Pour cela, des mesures prises à différentes températures, tout en demeurant dans le domaine ferromagnétique, pourraient s'avérer être très instructives, en modifiant la valeur de la coercivité. Un nouveau magnétomètre plus rapide, ayant un champ maximal applicable plus élevé et pouvant effectuer des mesures au-dessous et au-dessus de la température de la pièce arrivera sous peu dans le laboratoire du Professeur David Ménard. Il devrait ainsi permettre de faciliter les mesures FORC tout en permettant plus de latitude sur les paramètres ajustables.

Une autre étude intéressante serait de parvenir à fabriquer des échantillons dont le diamètre et la distance entre les nanofils soient modifiables indépendamment l'un de l'autre. En effet, bien que la série C soit de diamètre inférieur à celui des séries A et B (55 nm vs 175 nm), le fait que la distance entre les nanofils est changée elle aussi (95 nm vs 315 nm) empêche de connaître l'effet respectif de ces paramètres géométriques sur les propriétés magnétostatiques. Cette étude élargirait nos connaissances concernant les propriétés magnétostatiques des réseaux de nanofils, mais il semble, en ce moment, qu'il soit peu probable que l'application envisagée au départ, soit les dispositifs hautes fréquences, soit réalisable. En effet, la restriction principale, qui est l'obtention de réseaux de nanofils magnétiquement doux, semble insuffisamment atteinte, et ce, peu importe les paramètres ajustés, la structure même d'un réseau de nanofils favorisant des propriétés magnétiques dures.

Finalement, il ne faut pas oublier que la méthode des diagrammes FORC n'est pas restreinte aux phénomènes magnétiques, elle est applicable à n'importe quel phénomène présentant une hystérésis. À partir de cela, il suffit de laisser aller notre imagination pour investiguer d'une nouvelle manière divers phénomènes et peut-être découvrir des mécanismes insoupçonnés à ce jour.

Références

- [1] J. Hahn, C.M. Lieber, *Nano Lett.* **4**, 51 (2004).
- [2] J.C. Johnson, H. Yan, R.D. Schaller, L.H. Haber, R.J. Saykally, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11387 (2001).
- [3] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [4] J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart, I. Youngs, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 4773 (1996).
- [5] J.B. Pendry, A.J. Holden, D.J. Robbins, W.J. Stewart, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4785 (1998).
- [6] D. Alkawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* **70**, 4421 (1991).
- [7] M. Lindeberg, K. Hjort, *Sens. Actuat. A* **105**, 150 (2003).
- [8] I. Huynen, G. Goglio, D. Vanhoenacker, A. Vander Vorst, *IEEE Microwave Guided Wave Lett.*, **9**, 401 (1999).
- [9] A. Saib, D. Vanhoenacker-Janvier, J.-P. Raskin, A. Crahay, I. Huynen, *Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on Nanotechnology. IEEE-NANO 2001*, 260 (2001).
- [10] C. Schönenberger, B.M.I. van der Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5497 (1997).
- [11] R.M. Metzger, V.V. Konovalov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benakli, W.D. Doyle, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 30 (2000).
- [12] K. Nielsh, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.* **12**, 582 (2000).
- [13] H.R. Khan, K. Petrikowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 458 (2002).
- [14] D.H. Qin, L. Cao, Q.Y. Sun, Y. Huang, H.L. Li, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 484 (2002).
- [15] Q.F. Liu, J.B. Wang, Z.J. Yan, D.S. Xue, *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 323 (2004).
- [16] G.C. Han, B.Y. Zong, Y.H. Wu, *IEEE Trans. Magnet.* **38**, 2562 (2002).

- [17] S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 1666 (2004).
- [18] R. Hertel, J. Appl. Phys. **90**, 5752 (2001).
- [19] V. Raposo, J.M. Garcia, J.M. Gonzalez, M. Vazquez, J. Magn. Magn. Mater. **222**, 227 (2000).
- [20] M. Vazquez, K. Nielsch, P. Vargas, J. Velazquez, D. Navas, K. Pirola, M. Hernandez-Velez, E. Vogel, J. Cartes, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, Phys. B **343**, 395 (2004).
- [21] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J-P. Ansermet, B. Barbara, Phys. Rev. Lett. **77**, 1873 (1996).
- [22] S. Pignard, G. Goglio, A. Radulescu, L. Piroux, S. Dubois, A. Declémy, J.L. Duvail, J. Appl. Phys. **87**, 824 (2000).
- [23] J-E. Wegrowe, S.E. Gilbert, D. Kelly, B. Doudin, J-P. Ansermet, IEEE Trans. Magn, **34**, 903 (1998).
- [24] F. Preisach, Z. Phys. **94**, 277 (1935).
- [25] I.D. Mayergoyz, IEEE Trans. Magn. **MAG-22**, 603 (1986).
- [26] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, J. Appl. Phys. **85**, 6660 (1999).
- [27] J-M. Dorlot, J-P. Bâillon, J. Masounave, *Des Matériaux, 2^e édition*, (Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, 1986), pp. 467.
- [28] <http://www.ifrance.com/PTL/entretienelec.htm>
- [29] M. Ciureanu, F. Béron, L. Clime, P. Ciureanu, A. Yelon, T.A. Ovari, R.W. Cochrane, F. Normandin, T. Veres, Electrochim. Acta, **50**, 4487 (2005).
- [30] T.G. Sorop, K. Nielsch, P. Göring, M. Kröll, W. Blau, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, L.J. de Jongh, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 1656 (2004).
- [31] M. Ciureanu, *Magnetic Properties of Electrodeposited Soft Magnetic Films and Nanowire Arrays*, rapport interne, 2003.
- [32] M. Darques, A. Encinas, L. Vila, L. Piroux, J. Phys. D : Appl. Phys. **37**, 1411 (2004).
- [33] D. Spiliotis, *Getting the Most From Your Vibrating Sample Magnetometer*, ADE Technologies Inc.

- [34] <http://www.el.utwente.nl/tdm/istg/research/vsm/vsm.htm>
- [35] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, (Wiley, New York, 1998) pp. 625.
- [36] F. Li, T. Wang, L. Ren, J. Sun, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 8053 (2004).
- [37] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, U. Ebels, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072508 (2005).
- [38] L. Clime, F. Béron, P. Ciureanu, M. Ciureanu, R. W. Cochrane, A. Yelon, *J. Magn. Magn. Mater.* sous presse.
- [39] L. Clime, P. Ciureanu, A. Yelon, *J. Magn. Magn. Mater.* sous presse.
- [40] *Proceedings of the Third Int. Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modelling*, *Physica B : Cond. Mat.* **306**, no 1-4 (2001).
- [41] A.P. Roberts, C.R. Pike, K.L. Verosub, *J. Geophys. Res.* **105**, 28461 (2000).
- [42] L. Clime, A. Stancu, P. Ciureanu, A. Yelon, *J. Optoelectronics Adv. Mater.* **6**, 1005 (2004).
- [43] A. Stancu, C.R. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache, D. Cimpoesu, *J. Appl. Phys.* **93**, 6620 (2003).
- [44] C.R. Pike, A.P. Roberts, M.J. Dekkers, K.L. Verosub, *Phys. Earth Planet. Int.* **126**, 11 (2001).
- [45] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, *Geophys. J. Int.* **145**, 721 (2001).
- [46] C. Carvallo, A.R. Muxworthy, D.J. Dunlop, W. Williams, *Earth Planet. Sc. Lett.* **213**, 375 (2003).
- [47] G.T. Zimanyi, G. Friedman, K. Liu, *J. Appl. Phys.* **95**, 7040 (2004).
- [48] C.R. Pike, A. Fernandez, *J. Appl. Phys.* **85**, 6668 (1999).
- [49] P. Postolache, M. Cerchez, L. Stoleriu, A. Stancu, *IEEE Trans. Magnet.* **39**, 2531 (2003).
- [50] L. Spinu, A. Stancu, C. Radu, F. Li, J.B. Wiley, *IEEE Trans. Magnet.* **40**, 2116 (2004).
- [51] M.E.T. Molares, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I.U. Schuchert, C. Trautmann, J. Vetter, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **185**, 192 (2001).
- [52] E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instr. and Meth. B* **208**, 115 (2003).

- [53] L. Dauginet-De Pra, E. Ferain, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, Nucl. Instr. and Meth. B **196**, 81 (2002).
- [54] E. Ferain, R. Legras, Nucl. Instr. and Meth. B **131**, 97 (1997).
- [55] E. Ferain, R. Legras, Rad. Meas. **34**, 585 (2001).
- [56] www.whatman.com
- [57] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, Proc. Roy. Soc. Lond. A **317**, 511 (1970).
- [58] H. Masuda, K. Fuduka, Science **268**, 1466 (1995).
- [59] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **72**, 1173 (1998).
- [60] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, J. Appl. Phys. **84**, 6023 (1998).
- [61] D. Almawlawi, K.A. Bosnick, A. Osika, M. Moskovits, Adv. Mater. **12**, 1252 (2000).
- [62] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, Adv. Mater. **11**, 483 (1999).
- [63] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C.T. Black, M.T. Tuominen, T.P. Russell, Science **290**, 2126 (2000).

Annexe A : Type de membranes

Les divers types de membranes utilisables pour la fabrication de réseaux de nanofils ferromagnétiques se distinguent par leur nature et leur méthode de fabrication. Les trois grandes familles généralement employées sont les membranes polymériques traitées par bombardement ionique, l'alumine nanoporeuse et les copolymères di-bloc.

A.1. Polymère traité par bombardement ionique

A.1.1. Principe de fabrication

Une membrane de polymère (polycarbonate,⁵¹ polyimide (Kapton®)⁷) est soumise à un bombardement d'ions lourds de haute énergie, créant ainsi des défauts dans le matériau. Une gravure subséquente permet ensuite de créer des pores, gravant préférentiellement les zones contenant plus de défauts.

Le groupe de recherche de Ferain et Legras se spécialise dans la fabrication de ce type de membrane (figure A.1).⁵²⁻⁵⁵ Une irradiation aux rayons ultraviolets est effectuée avant la gravure, dans le but d'augmenter la sensibilité des défauts à la gravure. Des pores entre 15 et 100 nm de diamètre sont ainsi créés dans une membrane de 10 μm de polycarbonate, en la bombardant d'ions d' Ar^{9+} à 5,5 MeV/uma et une fluence de $7,3 \cdot 10^7$ ions par cm^2 .⁵⁴ Des membranes de Kapton® ont aussi été fabriquées.⁵²

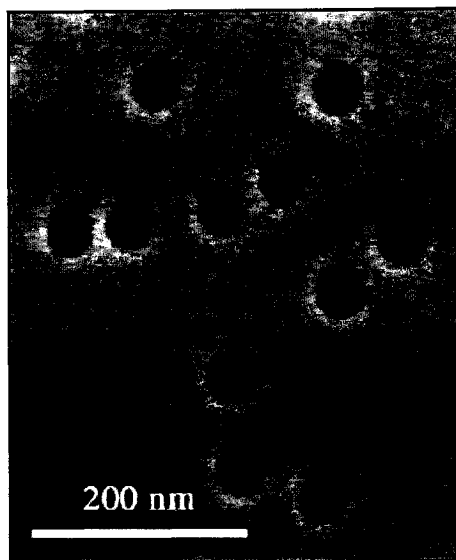


Figure A.1 : Membrane de polycarbonate fabriquée par Ferain et Legras (tirée de [52])

A.1.2. Sortes disponibles

A.1.2.1. Nucléopore®

Membrane de polycarbonate, fabriquée par Whatman Ltd, destinée à la filtration (figure A.2). Les diamètres nominaux disponibles varient entre 0,015 et 12 μm , pour une densité de $1 \cdot 10^5$ à $6 \cdot 10^8$ pores/ cm^2 .⁵⁶ Vu sa faible épaisseur (6 μm), elle ne permet la déposition que de courts nanofils, en plus d'être difficile à manipuler à cause de sa flexibilité. Cependant, son principal désavantage réside dans le fait que ses pores ne sont pas perpendiculaires à la surface de la membrane, une déviation de $\pm 34^\circ$ a été rapportée.¹⁶

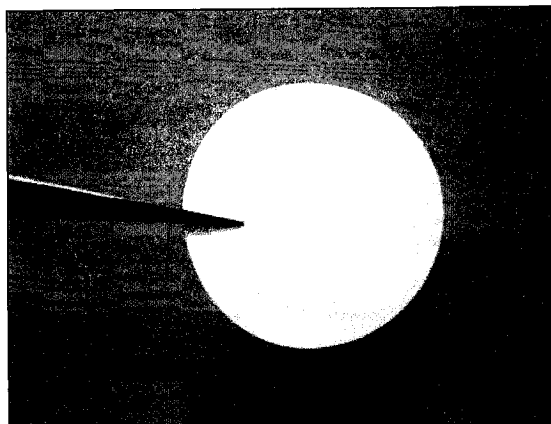


Figure A.2 : Membrane Nucléopore®

A.1.2.2. Essai maison

Dans l'accélérateur tandem de l'Université de Montréal, une membrane de 26 microns d'épaisseur de Kapton® a été bombardée avec du Li^{+++} de 15 MeV, avec une charge de 50, 500 et 5000 nC. Après un nettoyage (3 minutes à l'éthanol 100 %, 3 minutes à l'éthanol 50 % et 3 minutes à l'eau distillée), une gravure de 2h (température de 60°C, pH de 8,89) a été effectuée dans un bain d'eau de Javel à 4 % et d'acide borique. Les résultats montrent que le lithium est trop léger pour créer assez de dommages localisés pour créer des pores. Malheureusement, l'utilisation d'un ion plus lourd n'est présentement pas possible, puisqu'une énergie supérieure à l'énergie maximale du tandem est nécessaire pour traverser une épaisseur d'une dizaine de microns.

A.2. Alumine nanoporeuse

A.2.1. Principe de fabrication

Après un électropolissage, une feuille d'aluminium pur est anodisée dans un bain acide (sulfurique, oxalique ou phosphorique). Des pores verticaux se forment dans l'alumine

(Al_2O_3) ainsi créée, tandis qu'une couche d'alumine, appelée couche barrière, se trouve à la base des pores. Le diamètre des pores, la distance les séparant et l'épaisseur de la couche barrière sont directement proportionnels à la tension appliquée. C'est la courbure créée à la base des pores qui, en modifiant la densité de courant, fait en sorte de fabriquer un système auto-régulé. En effet, alors qu'à l'interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la croissance d'alumine continue, le champ électrique supérieur à la base du pore favorise la dissolution de l'alumine, formant ainsi un pore (figure A.3). Ces pores tendent à se positionner dans un arrangement hexagonal compact.⁵⁷⁻⁶⁰ Toutefois, dans le but de favoriser cet arrangement régulier, une dissolution de l'alumine suivie d'une deuxième anodisation peut être effectuée. La deuxième série de pores va débiter sa croissance dans les traces laissées par la base des pores initiaux.^{61,62}

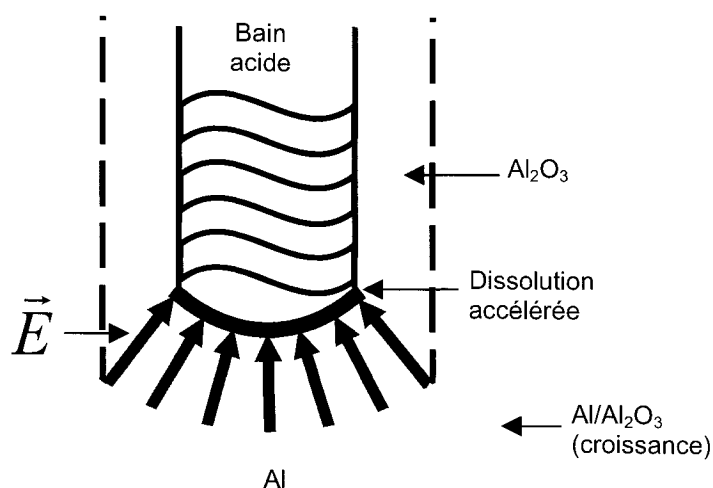


Figure A.3 : Formation d'un pore

A.2.2. Sortes disponibles

A.2.2.1. AnodiscTM

Membrane de filtration fabriquée par Whatman Ltd. Son épaisseur de 60 microns et son anneau extérieur de polypropylène facilitent sa manipulation : elle est rigide mais se brise facilement. Les diamètres nominaux offerts sont de 20, 100 et 200 nm.⁵⁶ Toutefois, une étude plus poussée au microscope électronique à balayage a permis d'arriver à certaines conclusions :

- Les pores sont rectilignes, parallèles entre eux et perpendiculaires à la surface de la membrane.
- Le diamètre réel des pores est différent du diamètre nominal et varie d'une face de la membrane à l'autre (voir tableau A.1). L'anneau de polypropylène permet de différencier les deux faces.
- La quasi-totalité du pore est donc du même diamètre de celui mesuré sur la face avant, tandis que la base du pore, située à la face arrière, est plus étroite.

Étant donné ses principaux avantages (peu coûteuse, géométrie convenable, facile à manipuler), c'est la membrane qui a été la plus souvent employée.

Tableau A.1 : Caractéristiques géométriques des trois membranes AnodiscTM

Diamètre nominal (nm)	Diamètre face avant (nm)	Diamètre face arrière (nm)	Distance interpore (nm)	Densité de pores ($10^9/\text{cm}^2$)	Ratio
20	180 ± 30	-	310 ± 20	$1,02 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,04$
100	200 ± 40	90 ± 30	284 ± 6	$1,24 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,04$
200	190 ± 30	100 ± 30	310 ± 20	$1,0 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,01$

Les diamètres ont été obtenus statistiquement à l'aide d'un programme d'imagerie et l'incertitude fixée à un écart-type. La distance interpore a été calculée à partir de la densité de pores, en supposant un réseau carré (réseau employé dans les simulations micromagnétiques effectuées). Le ratio correspond à la fraction de la surface totale couverte par des pores, il permet de calculer la surface active lors de l'électrodéposition, c'est-à-dire la surface où il y aura effectivement une déposition.

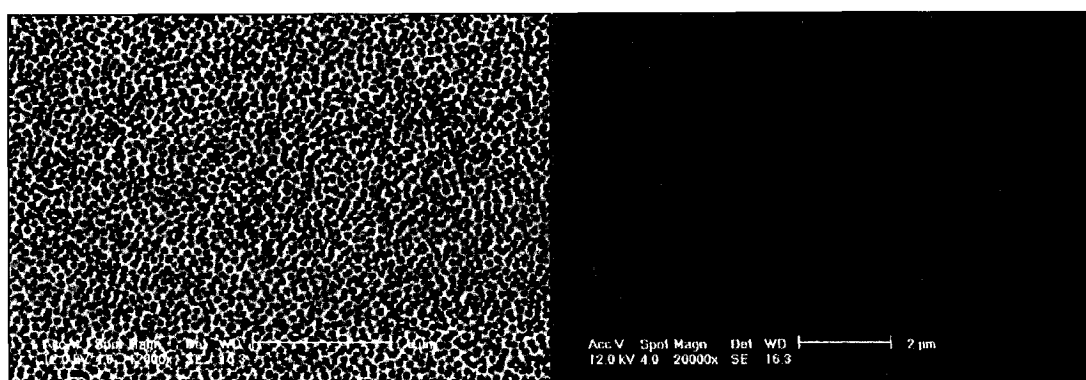


Figure A.4 : Vue au MEB de la surface d'une membrane Anodisc™ 0,1 μm a) face avant b) face arrière

A.2.2.2. Membranes d'alumine maison

Dans le but d'obtenir des membranes avec des paramètres géométriques différents de ceux des membranes Anodisc™, Mme Ciureanu a mis au point un procédé permettant de fabriquer nos propres membranes d'alumine dans notre laboratoire. Le détail est donné ci-dessous :

1. Dégraissage d'une feuille d'aluminium pur dans un solvant organique ($C_2H_2Cl_2$)
2. Électropolissage : $0,15 \text{ A/cm}^2$ dans une solution Battelle (H_2SO_4 , CrO_3 et H_3PO_4), durant 6-10 minutes à $75^\circ C$
3. Première anodisation : 30 V dans de l'acide oxalique 0,4 M, durant 24 heures à $1-3^\circ C$

4. Dissolution de la membrane : dans un mélange de H_3PO_4 et CrO_3 , durant 30 minutes à 60°C
5. Deuxième anodisation : 30 V dans de l'acide oxalique 0,4 M, durant 48 heures à $1-3^\circ\text{C}$
6. Élargissement des pores : dans une solution de H_3PO_4 10 %, durant 20-30 minutes à 30°C

Le résultat est une membrane d'alumine nanoporeuse d'environ $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, avec des pores de $55 \pm 14\ \text{nm}$ de diamètre, espacés de $95 \pm 17\ \text{nm}$ (figure A.5).

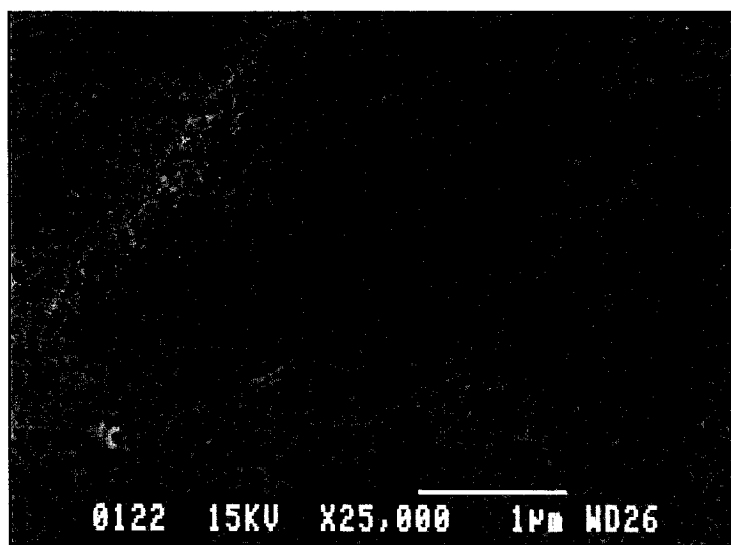


Figure A.5 : Vue au MEB du dessus d'une membrane d'alumine faite maison

A.3. Copolymères di-bloc

A.3.1 Principe de fabrication

Deux polymères, du polystyrène (PS) et du polyméthylméthacrylate (P(S-b-MMA)), sont mélangés ensemble en solution et le mélange est étendu sur un substrat recouvert

d'une couche métallique, habituellement de l'or. Un recuit à haute température (au-dessus de la température de transition vitreuse des deux constituants, 105 °C pour le PS et 115 °C pour le P(S-b-MMA)) est effectué en appliquant un champ électrique à haute tension, perpendiculairement à la surface. Les lignes de champ vont favoriser l'alignement parallèle des chaînes de P(S-b-MMA), créant ainsi des domaines cylindriques de P(S-b-MMA) dans une matrice de PS. Une exposition ultérieure aux ultraviolets profonds permet de dégrader le P(S-b-MMA), tout en favorisant la formation de liaisons réticulaires dans la matrice de PS, permettant ensuite d'enlever le P(S-b-MMA) à l'aide d'acide acétique. La membrane ainsi obtenue est composée de polystyrène, avec des pores dont le diamètre est contrôlé par la fraction volumique de ce dernier.⁶³

La régularité de leur arrangement dépend du champ électrique appliqué, mais plusieurs autres méthodes permettent de favoriser un alignement régulier des pores. Mentionnant à titre d'exemple l'application d'un champ magnétique ou procéder sous une atmosphère de solvant.

La membrane idéale, facile et rapide à fabriquer, dont la géométrie peut aisément être variée énormément et qui est pratique d'utilisation, n'existe pas encore. Il faut donc s'ajuster et choisir la membrane la mieux adaptée à nos besoins, les trois types de membranes présentés, soit polymériques traitées par bombardement ionique, d'alumine nanoporeuse et de copolymère di-bloc, ayant chacun des avantages et des désavantages. Dans le cadre de cette étude, c'est majoritairement des membranes AnodiscTM 0,02 µm qui ont été employées.

Annexe B : Manuel d'utilisation du VSM

Instructions pour l'utilisation du Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Emplacement : local A-435 (département de physique de l'Université de Montréal)

Professeur responsable : Robert Cochrane (343-7423, A-438)

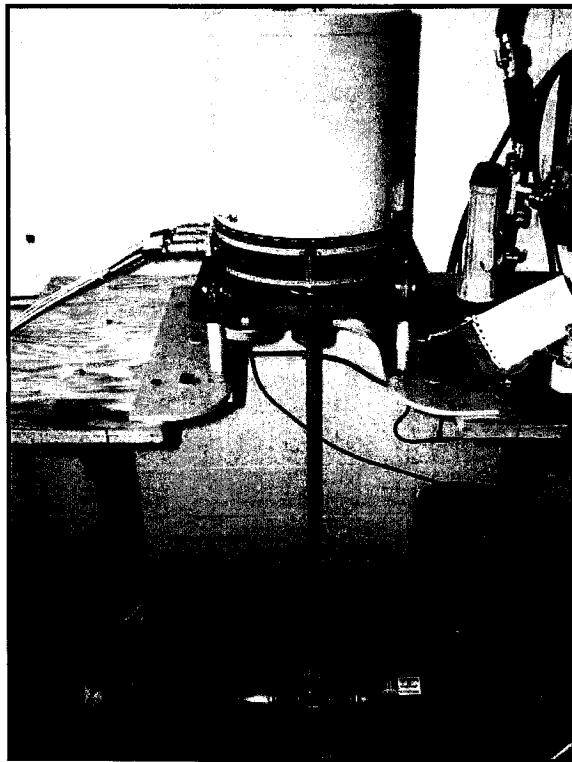


Figure B.1 : Vue générale du VSM

B.1. Spécifications de l'appareil

- Champ magnétique maximal : 6000 Oe (possibilité de monter jusqu'à 7000 Oe)
- Moment magnétique minimal pour obtenir une courbe d'hystérésis : $\approx 10 \cdot 10^{-3}$ emu
- Grandeur maximale des échantillons : 2 cm par 2 cm

B.2. Préparation

- Allumer l'ordinateur et l'écran (pas de mot de passe)
 - Si le lecteur de disquette provoque une erreur, peser sur ESC pour continuer
- Ouvrir l'eau de refroidissement à l'aide du robinet de droite
- Allumer le voltmètre (**A**, voir figure B.2)
 - S'il ne s'allume pas ou s'il affiche une série de zéros, l'éteindre et le rallumer
- Allumer le « lock-in amplifier » (bouton à l'arrière de l'appareil) (**B**)
- Mettre le « Vibrating Sample Magnetometer » sur POWER (**C**)
- Mettre le gaussmètre sur AC (**D**)
- Ouvrir le programme VSM.vi (présent sur le bureau de l'ordinateur)

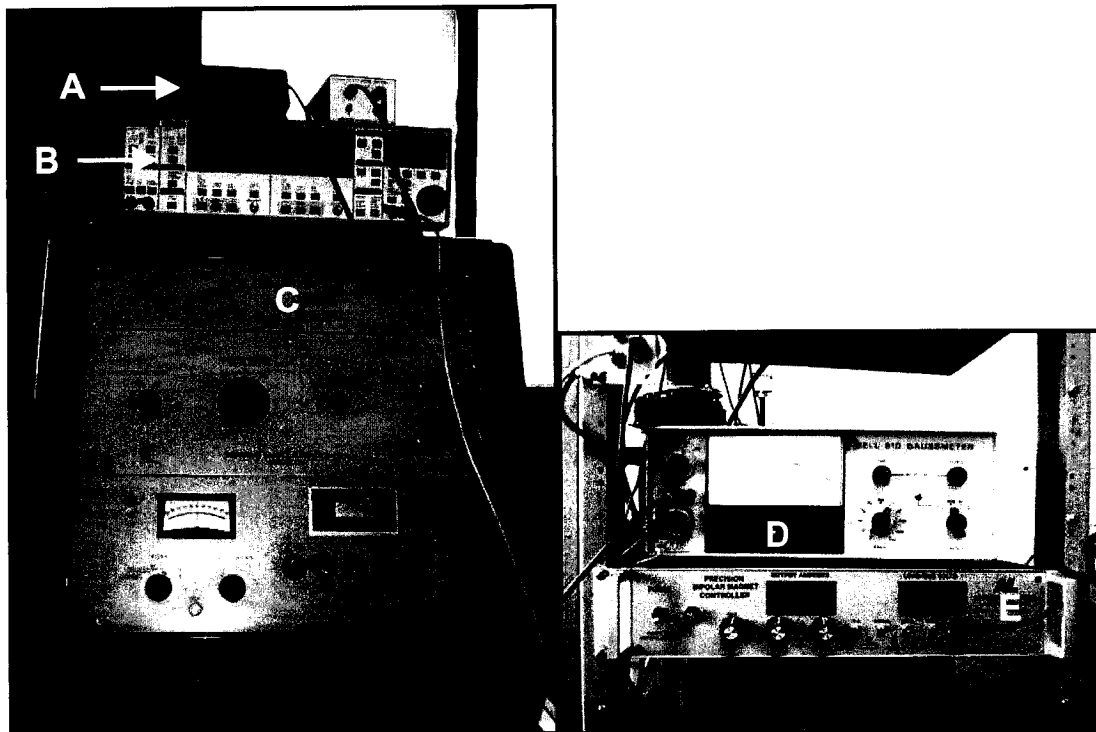


Figure B.2 : Appareils de mesure

B.3. Installation d'un échantillon

- Choisir le porte-échantillon approprié
 - Celui avec une encoche pour les échantillons plats (figure B.3)
 - Celui avec une tige cylindrique pour l'utilisation d'un porte-échantillon additionnel
- Le cas échéant, installer le porte-échantillon voulu en le glissant dans le trou puis en tournant légèrement pour qu'il glisse jusqu'en bas
- Mettre un peu de gelée à l'endos de votre échantillon s'il est plat
- En faisant attention aux fils, s'approcher des électroaimants pour installer votre échantillon (simplement le coller à l'aide de la gelée)

- Essayer le plus possible de le positionner verticalement au milieu des détecteurs (bobines de cuivre)
- Tourner la petite vis située en haut au centre du porte-échantillon jusqu'à ce qu'elle descende légèrement, tout en s'assurant de ne pas accrocher la sonde du gaussmètre avec l'échantillon
- Visser fermement la vis extérieure du porte-échantillon
- Mettre le « Vibrating Sample Magnetometer » sur DRIVE AMP
 - Si un bruit se fait entendre, remettre sur STANDBY et s'assurer que le porte-échantillon est fermement fixé
- Allumer la source de courant « Precision Bipolar Magnet Controller » (E)
- Fermer la porte du local par courtoisie envers vos voisins d'étage

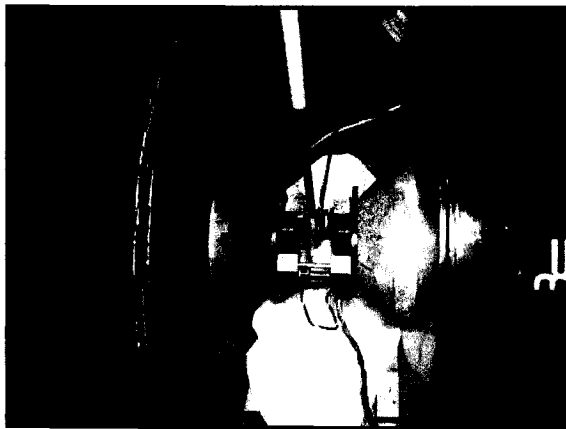


Figure B.3 : Porte-échantillon avec une encoche

B.4. Entrée des paramètres de mesure et démarrage de l'expérience

B.4.1. Fenêtre VSM_Usager.vi

- Ajuster les paramètres de mesure voulus

- Sensibilité : entre 50 $\mu\text{V/pA}$ à 5 mV/nA pour des nanofils, de 5 mV/nA à 50 mV/nA pour des couches minces
- Nombre de mesures par point : de 2 (standard) à 10 (peu de matériel magnétique)
- Type de programme :
 - Balayages identiques : courbe d'hystérésis à pas de champ constant
 - Balayages différents : courbe d'hystérésis à pas de champ variable
 - DDC -, DDC complète, Déaimantation : ne pas utiliser
 - Custom : Entrée manuelle des différentes plages de champ magnétique et de pas
 - FORC : courbes de renversement du premier ordre
- Cocher la case à la question « Voulez-vous positionner votre échantillon ? »
- Cocher la case à la question « Voulez-vous calibrer le gaussmètre ? »
- Cocher la case à la question « Voulez-vous sauvegarder vos données ? »
 - Écrire le chemin d'accès du fichier de données avec l'extension .txt
 - Attention, le chemin d'accès doit être valide et il est sensible à la casse (majuscule/minuscule)
- Mettre le contrôle du champ sur « par sauts » (recommandé)
- Mettre le critère de performance sur « rapidité » (recommandé), à moins que la précision dans les valeurs de champ demandées ne soit critique
- Cliquer sur RUN (flèche blanche en haut à gauche de la fenêtre)

B.4.2. Fenêtre Programme

- Entrer les paramètres du champ magnétique voulus selon le programme choisi
 - Balayages différents : La courbe d'hystérésis est symétrique. Dans la colonne « Champ », entrer les n valeurs de champ magnétique entre 0 et 6000 où il y aura

un changement de pas, et le pas correspondant dans la colonne « Pas » ($n + 1$ valeurs)

- Custom : Colonne « Champ », les n valeurs de champ magnétique de changement de pas ou de changement de direction, les $n - 1$ valeurs de pas correspondantes dans la colonne « Pas »
- Cliquer sur « OK »

B.4.3. Fenêtre Fréquence.vi

- Entrer la valeur de la fréquence indiquée par le cadran à droite sur le « lock-in amplifier »
 - Appuyer sur le bouton « Freq » si ce n'est pas une fréquence qui est affichée
- Cliquer sur « OK »

B.4.4. Calibration du gaussmètre (si échéant)

- Mettre le gaussmètre sur CAL
 - Si l'aiguille ne va pas à l'extrémité supérieure de la plage, donner un léger coup sur le cadran pour qu'elle bouge
- Cliquer sur « OK »
- Remettre le gaussmètre sur NOR
- Cliquer sur « OK »

B.4.5. Fenêtre Positionnement.vi (si échéant)

- Si le cadran à gauche du « lock-in amplifier » affiche OVERLOAD, fermer la fenêtre Positionnement.vi, cliquez l'icône du bouton rouge en haut à gauche de la fenêtre VSM_Usager.vi pour arrêter l'expérience (3^e icône en partant de la gauche) et recommencer avec une valeur de sensibilité plus grande

- Tourner le haut de l'appareil pour aligner correctement votre échantillon par rapport au champ magnétique (θ , voir figure B.4)
 - Pour le porte-échantillon plat, mettre à 0° pour une mesure « Out-of-plane » (OOP) ou à 90° pour une mesure « In-plane » (IP)
 - Vérifiez à l'œil l'orientation de l'échantillon
- À l'aide de la roulette située sous le haut de l'appareil (**z**), faire un balayage vertical de la position de l'échantillon et le positionner à un maximum sur la courbe prise en continu
- À l'aide de la roulette située à droite (**y**), faire un balayage latéral en y de la position de l'échantillon et le positionner à un minimum sur la courbe prise en continu
- À l'aide de la roulette située devant (**x**), faire un balayage latéral en x de la position de l'échantillon et le positionner à un maximum sur la courbe prise en continu
- Pour plus de précision, refaire ces trois étapes
- À noter que l'échelle verticale du graphique s'ajuste automatiquement, à retenir lorsqu'on cherche les extréma
- De plus, il y a un léger retard entre le moment où l'on déplace l'échantillon et celui où la valeur de l'aimantation est affichée
- Cliquer sur « OK »

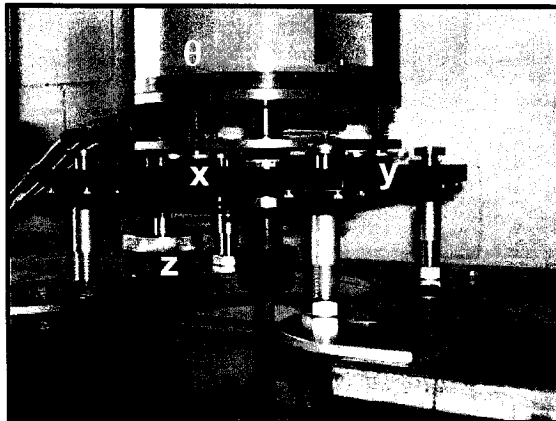


Figure B.4 : Roulettes d'ajustement

B.4.6. Fenêtre Graph.vi

- Cliquer dans la fenêtre Graph.vi
- Ajuster manuellement les échelles verticales et horizontales en modifiant les nombres situés aux extrémités des axes
- Les valeurs du champ et du moment magnétique s'affichent à droite de l'écran
- L'enregistrement dans le fichier de données s'effectue automatiquement à la fin de l'expérience. La première colonne est la mesure du champ magnétique en Oersted et la deuxième colonne est le moment magnétique en 10^{-3} emu
- Pour arrêter l'expérience en cours sans perdre les données accumulées, cliquer sur le bouton rouge « ARRÊT » en bas de la fenêtre VSM_Usager.vi
- L'expérience est terminée lorsque la flèche noire en haut à gauche de la fenêtre VSM_Usager.vi redevient blanche

B.5. Exportation des données

- Utiliser Mozilla pour naviguer sur Internet et vous envoyer les données

B.6. Fermeture des appareils

- Mettre le « Vibrating Sample Magnetometer » sur STANDBY
- Fermer la source de courant
- Dévisser la vis extérieure du porte-échantillon
- Reprendre l'échantillon
- Mettre le gaussmètre sur OFF
- Fermer le « Vibrating Sample Magnetometer »
- Fermer le « lock-in amplifieur »

- Fermer le voltmètre
- Fermer l'arrivée d'eau de refroidissement
- Éteindre l'ordinateur et l'écran
- Inscrire votre temps d'utilisation dans le cahier de l'appareil

B.7. Notes

- Lors de la prise de données, il est recommandé de ne pas utiliser d'autres programmes en même temps. En effet, il arrive assez régulièrement que cela provoque des erreurs qui font « geler » le programme d'acquisition. Il arrête de prendre des mesures et ne sauvera pas vos données accumulées.
- Les programmes Netscape et Internet Explorer sont les plus susceptibles de provoquer des erreurs. Il semble cependant que les programmes Word, Excel, Origin et Mozilla affectent moins l'acquisition des données, tant que le nombre de fenêtres ouvertes reste faible.
- L'ordinateur possède un lecteur de disquette, mais qui n'est pas reconnu par l'ordinateur une fois sur deux. Donc, ne pas compter sur une disquette pour exporter ses données.

Août 2004

Fanny Béron

fanny.beron@polymtl.ca, #2962

Annexe C : Détermination des paramètres d'électrodéposition optimaux

C.1. Objectif

L'objectif des expériences subséquentes est de trouver les paramètres de déposition permettant d'obtenir un alliage de $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ le plus doux possible du point de vue magnétique. Ainsi, on recherche les paramètres donnant une coercivité et un taux de rectangularité pour la direction dans le plan minimum.

C.2. Paramètres étudiés

Les influences de la densité de courant et du cycle de travail à densité de courant moyen constante sont présentées ici. L'ensemble des études concernant les autres paramètres de déposition (additifs dans la solution, diamètre des pores, etc.) sont regroupées dans [29]. Deux séries d'échantillons ont ainsi été analysées : la série i , où la densité de courant varie de 120 à 300 mA/cm^2 , et la série γ , où le cycle de travail va de 0,05 à 0,25. Le résumé des différents paramètres de déposition est présenté dans le tableau C.1.

Tableau C.1 : Paramètres de déposition des séries i et γ

Paramètre	Série i	Série γ
Temps actif (t_{on})	8 ms	8 ms
Temps de repos (t_{off})	152 ms	24 à 152 ms
Cycle de travail (γ)	0,05	0,05 à 0,25
Densité de courant (i)	120 à 300 mA/cm ²	300 à 60 mA/cm ²
Densité de courant moyen ($\langle i \rangle$)	6 à 15 mA/cm ²	15 mA/cm ²
Température (T)	30 ± 1 °C	30 ± 1 °C

Ainsi, pour la série γ , le temps de repos et la densité de courant ont été ajustés pour conserver une densité de courant moyen de 15 mA/cm² pour chaque échantillon. Il est à noter que ce sont des membranes AnodiscTM 0,1 μ m qui ont été employées comme substrat.

C.3. Résultats et discussion

C.3.1. Série i

Les courbes d'hystérésis majeures sont présentées à la figure C.1, où il est possible de déterminer que l'axe des nanofils est un axe difficile. Cependant, puisque les deux courbes sont presque superposées, il n'y a presque pas d'anisotropie uniaxiale.

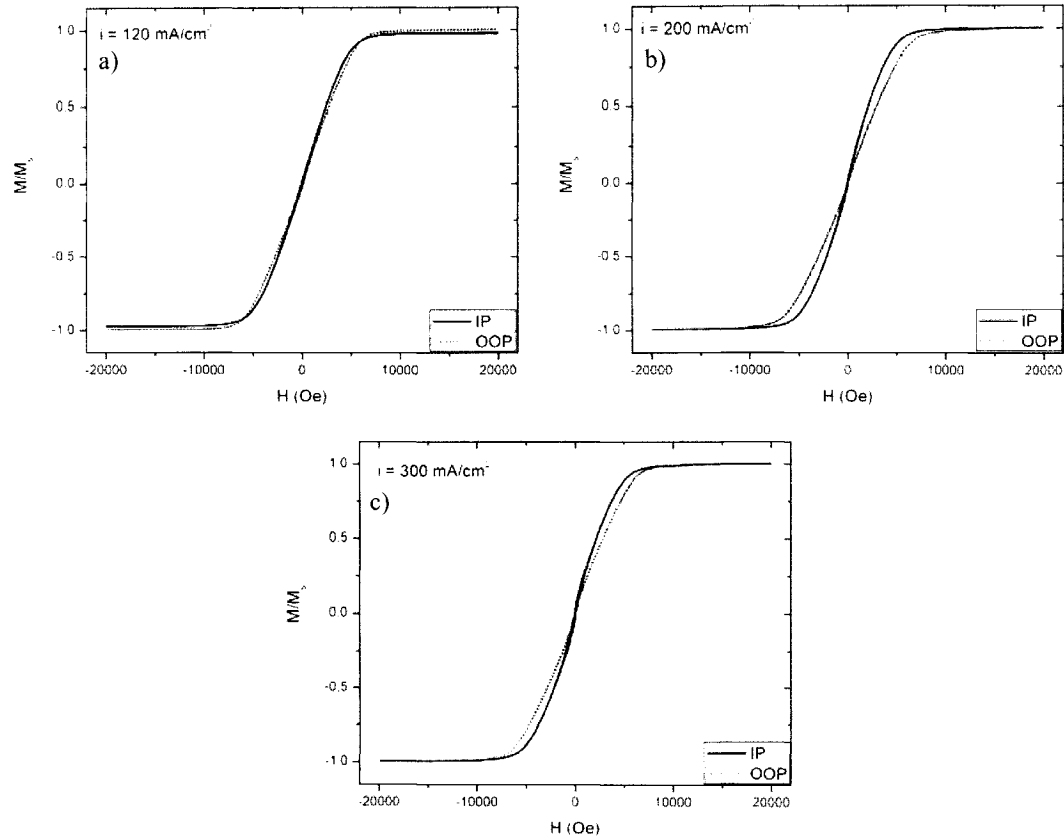


Figure C.1 : Courbes d'hystérésis pour différentes densités de courant
a) 120 mA/cm² b) 200 mA/cm² c) 300 mA/cm²

Les temps de déposition avaient été ajustés dans le but d'obtenir des nanofils d'environ 40 μm de longueur. La valeur de l'aimantation par unité de surface (obtenue en divisant la valeur de l'aimantation à saturation mesurée par la surface active), qui est directement proportionnelle à la longueur des nanofils si les réseaux sont identiques, est équivalente pour les trois échantillons. Les différences en ce qui concerne le comportement magnétique devraient donc provenir uniquement des conséquences directes de la variation de densité de courant.

La figure C.2 (a) montre la tendance de la coercivité en fonction de la densité de courant. Selon la direction de mesure, les tendances sont inversées : la coercivité dans le plan diminue avec une densité de courant croissante, tandis que normale au plan, elle

augmente avec i . Le taux de rectangularité est faible peu importe les conditions de dépôt, soit moins de 0,02 (figure C.2 (b)). Il tend à augmenter avec i croissant dans la direction normale au plan, tandis qu'il est plutôt stable dans le plan.

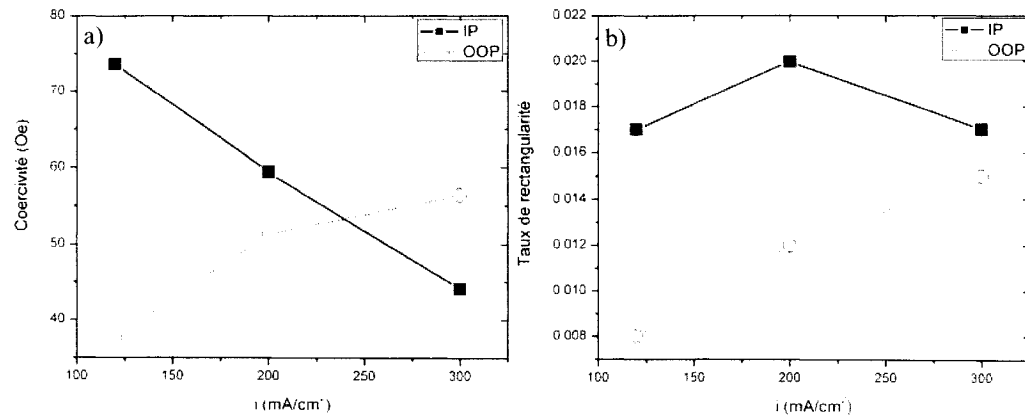
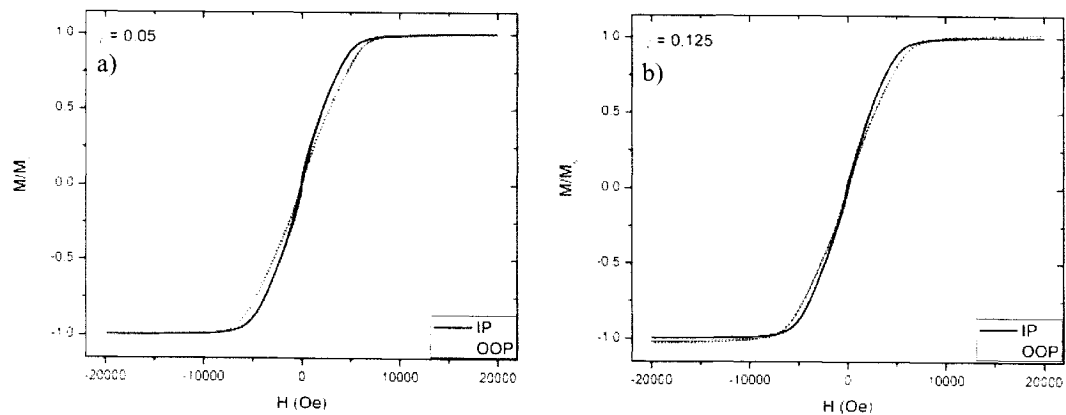


Figure C.2 : Évolution avec la densité de courant de a) la coercivité b) le taux de rectangularité

C.3.2. Série γ

Tel que visible sur la figure C.3, qui présente les courbes d'hystérésis majeures des échantillons, l'axe des nanofils est difficile et l'anisotropie uniaxiale augmente selon le cycle de travail.



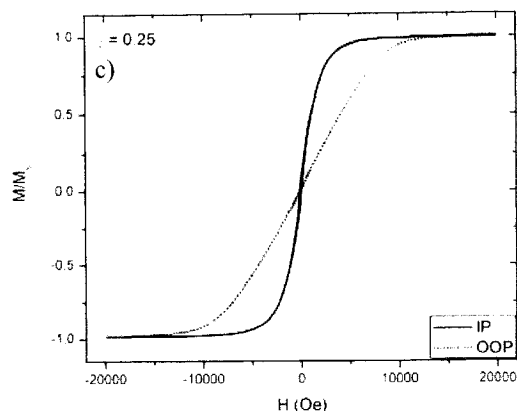


Figure C.3 : Courbes d'hystérésis pour différentes valeurs de cycle de travail
a) $\gamma = 0,05$ b) $\gamma = 0,125$ c) $\gamma = 0,25$

Dans le cas de la coercivité (figure C.4 (a)), sa valeur augmente lorsque le cycle de travail croît, et ce, pour les deux directions de mesure. Concernant le taux de rectangularité (figure C.4 (b)), pour sa part, il est croissant pour la direction dans le plan et stable pour normale au plan.

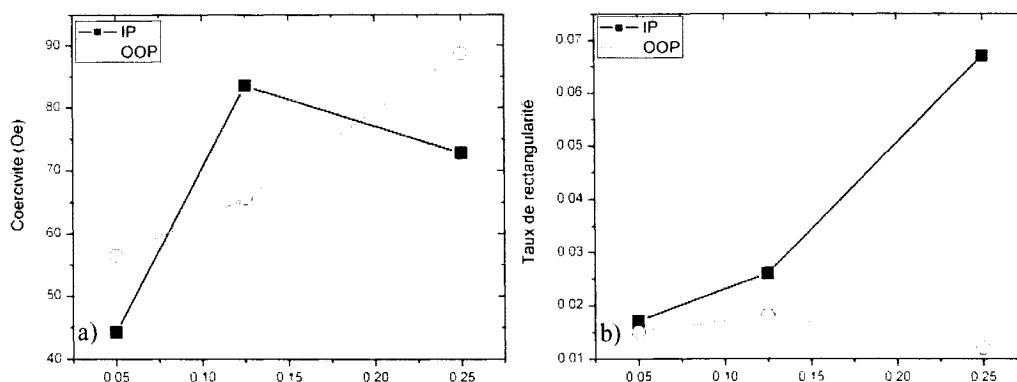


Figure C.4 : Évolution avec le cycle de travail de a) la coercivité b) le taux de rectangularité

Un cycle de travail plus grand, c'est-à-dire un temps de repos plus court, va engendrer un coefficient de remplissage moins élevé. En effet, en plus de la déposition de l'alliage dans les pores, il y a évolution d'hydrogène à la cathode. Si cet hydrogène gazeux reste

dans les pores et s'y accumule, il empêche la déposition de l'alliage, ce qui a pour conséquence de réduire le coefficient de remplissage.

Les réseaux de nanofils ayant un faible taux de remplissage présentent peu d'interactions dipolaires et c'est donc l'anisotropie de forme qui domine, il en résulte une grande anisotropie uniaxiale et un taux de rectangularité élevé. À l'inverse, pour des taux de remplissage près de 100 %, les interactions dipolaires sont très fortes, donc peu d'anisotropie uniaxiale et un taux de rectangularité faible.³⁰

Pour obtenir des réseaux de nanofils ferromagnétiques doux, il faut donc que leur coefficient de remplissage soit maximum. Pour cela, il faut laisser le temps à l'hydrogène gazeux d'être évacué des pores, ce qui demande un grand temps de repos, d'où un faible cycle de travail.

C.4. Conclusion

Les deux séries d'échantillons présentées ci-dessus ont permis de déterminer la valeur optimale de deux paramètres de déposition, soit la densité de courant et le cycle de travail, pour obtenir un réseau de nanofils de CoFeB présentant les propriétés magnétiques les plus douces possible. Une densité de courant élevée (300 mA/cm^2) permet de réduire la coercivité dans le plan. Une valeur supérieure, en plus de limiter la taille des échantillons pouvant être déposés (le potentiostat/galvanostat utilisé pouvant envoyer un courant maximum de 200 mA), pourrait ne pas être favorable car cela augmenterait l'évolution d'hydrogène dans les pores de la membrane. Un faible cycle de travail (0,05), obtenu par un long temps de repos, permet d'atteindre l'objectif fixé en permettant l'évacuation de l'hydrogène des pores, assurant ainsi un coefficient de remplissage élevé. Réduire plus le cycle de travail ne serait pas avantageux, car cela augmenterait sensiblement les temps de déposition, tandis qu'il a été montré que le

coefficient de remplissage avoisine les 99 % avec les paramètres considérés comme optimaux (voir section 3.3.1).