

**Titre:** Étude des interactions dipolaires magnétiques dans les réseaux de  
Title: nanofils ferromagnétiques

**Auteur:** Louis-Philippe Carignan  
Author:

**Date:** 2006

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Carignan, L.-P. (2006). Étude des interactions dipolaires magnétiques dans les  
Citation: réseaux de nanofils ferromagnétiques [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7808/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7808/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** David Ménard, & Arthur Yelon  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES MAGNÉTIQUES DANS LES  
RÉSEAUX DE NANOFILS FERROMAGNÉTIQUES

LOUIS-PHILIPPE CARIGNAN  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
DÉCEMBRE 2006



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: 978-0-494-25536-0*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-25536-0*

#### 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:

ÉTUDE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES MAGNÉTIQUES DANS LES  
RÉSEAUX DE NANOFILS FERROMAGNÉTIQUES

présenté par: CARIGNAN Louis-Philippe

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

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

M. CALOZ Christophe, Ph.D., président

M. MÉNARD David, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. YELON Arthur, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. COCHRANE Robert, Ph.D., membre

À Josée

## REMERCIEMENTS

Ainsi se termine cette belle aventure qui n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide de plusieurs personnes que je tiens à remercier sincèrement.

J'aimerais d'abord remercier mes directeurs de recherche, David Ménard et Arthur Yelon, de m'avoir proposé un sujet de recherche aussi passionnant. Merci de m'avoir soutenu tout au long du mémoire et ce même durant les périodes plus difficiles. Merci pour être aussi disponible, patient et de m'avoir fait confiance.

Je voudrais remercier le professeur Robert Cochrane pour les multiples discussions que nous avons eu au sujet du magnétomètre à échantillon vibrant. Ensuite merci au professeur Christophe Caloz de m'avoir enseigné la théorie des micro-ondes et particulièrement de m'avoir introduit au sujet passionnant des métamatériaux.

J'aimerais remercier le professeur Alain Rochefort pour l'utilisation de la grappe de calcul Smith66 ainsi que Kostas Piyakis pour les discussions et conseils sur les simulations numériques. Par la même occasion, je voudrais remercier les étudiants d'Alain Rochefort, Ramon Martinez, Stéphane Bedwani et Barnim Janta-Polczynski pour m'avoir introduit à Linux et pour leur soutien à la fois moral et technique tout au long du mémoire.

Ensuite je remercie mille fois tous les étudiants de David Ménard : Christian Lacroix, Alexandre Ouimet, Élyse Adam, Gabriel Monette, Vincent Boucher, Mathieu Lachance, Djamel Seddaoui, Steve Corno, Salah Hadj-Messaoud et Annabelle Gascon pour les discussions sur le magnétisme, sur la résonance ferromagnétique et sur la physique en général. Merci aussi pour le support moral, apprécié autant lors des bons jours que des mauvais jours. Je me considère chanceux d'oeuvrer dans une équipe de recherche aussi dynamique et enthousiaste que la nôtre.

Merci au professeur Patrick Desjardins, à Marie-France Pépin et à Suzie Poulin pour l'utilisation du microscope à force atomique ainsi que pour les multiples conseils.

Je voudrais ensuite remercier le professeur Richard Martel du département de chimie à l'Université de Montréal de m'avoir laissé utiliser les équipements de son laboratoire de recherche. Merci aussi à ses étudiants pour leur collaborations, notamment Stéphane Auvray pour son aide à la dispersion des nanofils magnétiques.

J'aimerais dire merci aux étudiants de Arthur Yelon qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire. Merci à Fanny Béron, Liviu Clime, Andrei Sklyuyev, Luiz Melo pour toutes les discussions sur les nanofils magnétiques et sur le magnétisme, ce fût pour moi un grand plaisir de travailler avec vous. Un gros merci aussi à Mariana Ciureanu pour son aide précieuse sur l'électrodéposition.

Ensuite j'aimerais remercier tout le personnel du Laboratoire de Microfabrication, notamment Marie-Hélène Bernier, Olivier Grenier et Souleymane Bah pour l'aide concernant la microscopie électronique, l'utilisation des équipements et l'évaporation des métaux sur des substrats.

J'aimerais aussi remercier les techniciens du département de génie physique. Merci notamment à Jean-Claude Juneau, Jean-Paul Lévesque, Joël Bouchard, Sébastien Chénard, Dominic Cappe et tous les autres techniciens auxquels j'oublie le nom !

J'aimerais remercier mes parents, mes soeurs et mon frère. Parce que vous avez toujours le bon mot pour m'encourager. Parce que vous m'avez manqué.

En dernier lieu, je tiens à remercier Josée Godbout, ma conjointe, mon amie. Merci d'être à mes côtés, de m'encourager et d'avoir enduré mes nombreuses absences.

Finalement, je tiens à remercier le CRSNG, le FQRNT ainsi que le RQMP et Nano-Québec pour le support financier.

## RÉSUMÉ

Ce mémoire est consacré à l'étude des anisotropies magnétiques dans les réseaux de nanofils magnétiques verticaux. L'objectif principal de ce travail est de quantifier les champs d'interaction inter-fils (entre les nanofils) et intra-fils (à l'intérieur des fils) présents dans les réseaux de nanofils. L'objectif secondaire consiste à vérifier la possibilité d'ajuster la réponse magnétique des réseaux de nanofils à l'aide de multicouches de métaux magnétiques et non magnétiques en alternance.

Des nanofils de Ni et de  $\text{Co}_{95}\text{Fe}_4\text{B}_1$  sont obtenus par électrodéposition à courant pulsé dans des matrices diélectriques nanoporeuses de copolymère dibloc et des matrices commerciales Whatman d'alumine. Les résultats sont principalement axés sur les nanofils dans les membranes d'alumine. Le CoFeB est un matériau doux et de haute aimantation à saturation optimisé pour des applications hyperfréquences. Des couches minces obtenues par électrodéposition ainsi que des microfils commerciaux sont comparés aux réseaux de nanofils des mêmes alliages.

Des réseaux de nanofils magnétiques constitués de couches magnétiques et non magnétiques en alternance (nanofils multicouches) sont ensuite obtenus par électrodéposition à tension pulsée dans des matrices d'alumine. Des nanofils multicouches de Ni/Cu et de CoFeB/Cu sont obtenus et comparés aux nanofils monocouches de Ni et de CoFeB.

Un modèle de champ effectif est proposé afin de modéliser les interactions dipolaires des réseaux de nanofils monocouches (alliage uniforme) et des réseaux de nanofils multicouches. Le modèle tient compte des champs de désaimantation associés à la forme, des interactions dipolaires entre les nanofils du réseau ainsi que des interactions dipolaires entre les disques magnétiques d'un nanofil multicouches. Les effets reliés aux anisotropies magnétocristallines, aux anisotropies magnétoélastiques et à



l'interaction d'échange entre les couches magnétiques d'un nanofil multicouches ne sont pas pris en compte par le modèle.

Les techniques de résonance ferromagnétique (FMR) et de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) sont utilisées pour caractériser le comportement magnétique des échantillons. À l'aide de la FMR et du VSM, le champ effectif qui agit sur les nanofils est obtenu de manière expérimentale. Les résultats expérimentaux obtenus par FMR et par VSM sont comparés entre eux. De plus, le modèle de champ effectif est confronté aux résultats expérimentaux obtenus par FMR et par VSM.

Les résultats obtenus par FMR, par VSM et par le modèle sont en accord pour les réseaux de nanofils monocouches. Dans le cas des nanofils multicouches, il existe un désaccord entre les différents résultats lorsque les couches métalliques sont très minces et lorsque les nanofils sont très courts. Cependant, le modèle basé sur les interactions dipolaires prédit qualitativement le comportement du champ effectif en fonction du rapport épaisseur des couches magnétiques sur épaisseur des couches non magnétiques (rapport  $h_m/h_{nm}$ ).

Dans le cas des nanofils multicouches, en faisant varier le rapport  $h_m/h_{nm}$ , nous trouvons qu'il est possible d'ajuster la réponse magnétique des réseaux de nanofils. Notamment, lorsque le rapport  $h_m/h_{nm}$  est réduit, l'axe facile dans la direction parallèle aux fils devient un plan facile dans la direction perpendiculaire aux fils. Ceci ouvre la voie à la conception de nouveaux dispositifs hyperfréquences ayant une réponse magnétique ajustable en fonction de l'épaisseur des couches métalliques du nanofils.

## ABSTRACT

Arrays of ferromagnetic nanowires are studied by ferromagnetic resonance (FMR) and by vibrating sample magnetometry (VSM) characterisation techniques in order to understand the magnetic behaviour of the nanowire network and to determine quantitatively the effect of the dipolar interactions on the magnetic response of the network.

Ni and  $\text{Co}_{95}\text{Fe}_4\text{B}_1$  alloy nanowires embedded in nanoporous dielectric templates were obtained.  $\text{Co}_{95}\text{Fe}_4\text{B}_1$  is a soft and high saturation magnetization alloy specially optimized for high frequency applications. Diblock copolymer membranes and commercial Whatman alumina membranes served as templates for the growth of the nanowires by pulsed current electrodeposition. Since the results for the nanowires embedded in the polymer template are not fully understood, particular attention is devoted to the results obtained from the nanowires grown in alumina templates.

Alternating layers of magnetic and non magnetic metals, called multilayers, were also grown in alumina templates by pulsed voltage electrodeposition. Ni/Cu and CoFeB/Cu multilayered nanowires were grown and were compared to Ni and CoFeB nanowires. The multilayered nanowires were obtained in order to observe the effect of the intra-wire field on the effective field and to exploit the tunability of the magnetic response of the array via the thicknesses of the layers.

The dipolar interaction fields were modeled using an effective demagnetizing field approach. A model was developed in order to take into account the geometry of the membrane (interpore distance and pore diameter) and the structure of the wires (layer thicknesses). The demagnetizing fields, the inter-wire dipolar fields and the intra-wire dipolar fields between magnetic layers of the multilayers were taken into account. Magnetocrystalline anisotropy, magnetoelastic anisotropy and exchange in-

interaction between magnetic layers of the multilayer nanowire were neglected in this work.

Ferromagnetic resonance (FMR) and vibrating sample magnetometry (VSM) measurements were performed on the samples in order to extract the effective field acting on the nanowires. The effective field obtained by FMR and VSM were compared, and both were compared with the model. Good agreement was found between the results obtained by FMR, VSM and the model for the monolayer nanowires. The discrepancy between FMR and VSM results was highest for very short multilayer nanowires and for multilayers with very thin metallic layers. However, the model does qualitatively predict the effective field behavior of the multilayer nanowires as a function of the magnetic to non magnetic thickness ratio.

In the case of the multilayers, an easy axis along the wires or an easy plane perpendicular to the wires is found, depending upon the magnetic to non-magnetic thickness ratio. This opens new possibilities for the engineering of tunable effective materials for microwave applications.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iv
REMERCIEMENTS . . . . .	v
RÉSUMÉ . . . . .	vii
ABSTRACT . . . . .	ix
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	xi
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xiv
LISTE DES FIGURES . . . . .	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xxi
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xxiv
INTRODUCTION . . . . .	1
CHAPITRE 1 FABRICATION DES MEMBRANES NANOPOREUSES	7
1.1 Obtention de matrices nanoporeuses de copolymère dibloc par autoassemblage . . . . .	7
1.2 Obtention de membranes de copolymère dibloc . . . . .	9
1.2.1 Obtention du substrat . . . . .	9
1.2.2 Obtention de la couche de polymère . . . . .	10
1.2.3 Alignement des chaînes de polymère sous champ électrique .	11
1.2.4 Obtention de la membrane nanoporeuse . . . . .	13
1.3 Préparation des membranes nanoporeuses d'alumine . . . . .	13
1.4 Caractérisation structurale des membranes nanoporeuses . . . . .	14

1.5	Résumé . . . . .	18
CHAPITRE 2 OBTENTION DE NANOFILS MAGNÉTIQUES PAR ÉLEC-		
	TRODÉPOSITION . . . . .	19
2.1	Montage expérimental . . . . .	19
2.2	Électrodéposition de nanofils monocouches . . . . .	22
2.3	Électrodéposition de nanofils multicouches . . . . .	26
2.4	Préparation des membranes pour l'électrodéposition . . . . .	29
2.5	Caractérisation structurale des nanofils . . . . .	30
2.6	Résumé . . . . .	34
CHAPITRE 3 MODÉLISATION DES CHAMPS D'INTERACTION DES		
	RÉSEAUX DE NANOFILS MAGNÉTIQUES . . . . .	36
3.1	Énergie d'interaction - modèle de champ effectif . . . . .	36
3.2	Configuration statique de l'aimantation . . . . .	47
3.3	Modélisation de la résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils	50
3.4	Détermination expérimentale du champ effectif agissant sur les nanofils	55
	3.4.1 Détermination expérimentale du champ effectif par FMR . .	55
	3.4.2 Détermination du champ effectif par VSM . . . . .	56
3.5	Résumé : procédure d'analyse . . . . .	59
CHAPITRE 4 MAGNÉTOMÉTRIE DES RÉSEAUX DE NANOFILS MA-		
	GNÉTIQUES . . . . .	61
4.1	Montage et procédure expérimentale . . . . .	61
	4.1.1 Fonctionnement du magnétomètre à échantillon vibrant . . .	61
	4.1.2 Description du VSM . . . . .	62
	4.1.3 Définitions et unités de mesure . . . . .	65
	4.1.4 Procédure expérimentale . . . . .	67
4.2	Caractérisation des nanofils monocouches . . . . .	68

4.3	Caractérisation des nanofils multicouches . . . . .	74
4.4	Résumé . . . . .	79
CHAPITRE 5 RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE DES RÉSEAUX DE NANOFILS ET CONFRONTATION DU MODÈLE . . .		81
5.1	Montage expérimental . . . . .	82
5.2	Procédure expérimentale . . . . .	84
5.3	Résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils monocouches . .	87
5.4	Résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils multicouches . .	97
5.5	Résumé . . . . .	103
CONCLUSION . . . . .		105
RÉFÉRENCES . . . . .		110
ANNEXES . . . . .		117

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	Paramètres structuraux des membranes nanoporeuses d'alumine. . . . .	14
TABLEAU 1.2	Paramètres structuraux des membranes nanoporeuses de copolymère dibloc. . . . .	17
TABLEAU 2.1	Constituants de la solution électrolytique pour l'électrodéposition de nanofils de CoFeB. . . . .	25
TABLEAU 2.2	Constituants de la solution électrolytique pour l'électrodéposition de multicouches Ni/Cu ou CoFeB/Cu. . . . .	29
TABLEAU 4.1	Propriétés quasi-statiques des échantillons de Ni obtenues par magnétométrie VSM. . . . .	71
TABLEAU 4.2	Propriétés quasi-statiques des échantillons de CoFeB obtenues par magnétométrie VSM. . . . .	74
TABLEAU 4.3	Propriétés quasi-statiques des nanofils multicouches Ni/Cu, des nanofils de Ni et de la sphère de Ni obtenues par magnétométrie VSM. . . . .	75
TABLEAU 4.4	Propriétés quasi-statiques des réseaux de nanofils multicouches CoFeB/Cu et des réseaux de nanofils de CoFeB obtenues par magnétométrie VSM. . . . .	78

TABLEAU 5.1	Comparaison entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et par le modèle de champ effectif pour une couche mince, un microfil et un réseau de nanofils de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	91
TABLEAU 5.2	Comparaison entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et selon le modèle pour une couche mince de CoFeB, un microfil de CoFeSiBNb et un réseau de nanofils de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	95
TABLEAU 5.3	Comparaison entre les champs effectifs obtenus par magnéto- métrie VSM, par FMR et par le modèle pour les nanofils multicouches Ni/Cu et pour le réseau de nanofils de Ni ( $1 \text{ Oe}$ $= 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	99
TABLEAU 5.4	Comparaison entre les résultats obtenus par FMR, par VSM et par le modèle pour le réseau de nanofils multicouches Co- FeB/Cu et pour le réseau de nanofils monocouches de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	103



## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	Montage utilisé pour effectuer le recuit thermique sous champ électrique des membranes de copolymère dibloc. . . . .	11
FIGURE 1.2	Vue de dessus d'une membrane nanoporeuse d'alumine commerciale. . . . .	14
FIGURE 1.3	Vue en section d'une membrane nanoporeuse d'alumine commerciale. . . . .	15
FIGURE 1.4	Vue de dessus d'une membrane de copolymère dibloc (a) et vue agrandie d'une des régions structurées (b). . . . .	16
FIGURE 1.5	Vue topographique d'une membrane de copolymère dibloc $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ type 1 après recuit thermique sous champ électrique et retrait du PMMA. . . . .	17
FIGURE 2.1	Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour l'électrodéposition. . . . .	20
FIGURE 2.2	Étude de voltamétrie pour l'obtention de nanofils multicouches Ni/Cu. Image reprise de Chen <i>et al.</i> (2003)b. . . . .	27
FIGURE 2.3	Vue en section obtenue par SEM d'une membrane d'alumine contenant des nanofils de CoFeB. . . . .	31
FIGURE 2.4	Observation de nanofils multicouches de Ni/Cu au SEM après dissolution de la matrice d'alumine. L'encadré de la figure représente une vue agrandie d'un nanofil. . . . .	32

FIGURE 2.5	Vue en section de nanofils multicouches Ni(20 nm)/Cu(10 nm) (a) et Ni(100 nm)/Cu(10 nm) (b). . . . .	33
FIGURE 2.6	Vue en section obtenue par SEM d'une membrane nanoporeuse de copolymère dibloc contenant des nanofils de Ni. . .	34
FIGURE 3.1	(a) Définition des angles polaires par rapport au nanofil et (b) convention adoptée pour décrire la géométrie des réseaux de nanofils. . . . .	37
FIGURE 3.2	Convention adoptée pour décrire le rayon vecteur $\mathbf{r}_i$ . . . . .	38
FIGURE 3.3	Représentation schématique du champ d'interaction dipolaire provenant du réseau lorsque l'aimantation est (a) parallèle et (b) perpendiculaire à l'axe des fils. . . . .	44
FIGURE 3.4	Représentation schématique de l'interaction dipolaire intra-fil $H_{\text{intra}}$ et inter-fils $H_{\text{inter}}$ dans un nanofil multicouches lorsque l'aimantation est (a) parallèle aux couches et (b) perpendiculaire aux couches. . . . .	45
FIGURE 3.5	Courbes d'hystérésis de moment magnétiques rigides obéissant au modèle d'anisotropie uniaxiale dans le cas où la constante d'anisotropie $K$ est positive (a) et négative (b). . .	50
FIGURE 3.6	Courbes d'hystérésis idéalisées de particules obéissant au modèle des susceptibilités apparentes dans le cas où la constante d'anisotropie $K$ est positive (a) et négative (b). . . . .	59
FIGURE 4.1	VSM modèle EV9 de la compagnie ADE Technologies utilisé pour les mesures de magnétométrie. . . . .	63

FIGURE 4.2	Représentation schématique des bobines de détection d'un magnétomètre à échantillon vibrant. . . . .	64
FIGURE 4.3	Courbe d'hystérésis idéalisée (a) et mesurée au VSM (b). . .	65
FIGURE 4.4	Courbes d'hystérésis d'une couche mince (a), d'un microfil (b) et d'un réseau de nanofils de Ni (c) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). .	70
FIGURE 4.5	Courbes d'hystérésis pour une couche mince de CoFeB (a), un microfil de CoFeSiBNb (b) et un réseau de nanofils de CoFeB (c) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	73
FIGURE 4.6	Courbes d'hystérésis d'une sphère de Ni (a), de nanofils de Ni (b), de nanofils multicouches Ni/Cu G (c), Ni/Cu C (d), et Ni/Cu L (e) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	76
FIGURE 4.7	Courbes d'hystérésis (a) d'un réseau de nanofils de CoFeB et (b) d'un réseau de nanofils multicouches composée de 684 bicouches CoFeB(8 nm)/Cu(5 nm) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). .	78
FIGURE 5.1	Montage expérimental pour les mesures de résonance ferromagnétique. . . . .	82
FIGURE 5.2	Distribution des lignes de champs électriques (lignes continues) et magnétiques (lignes pointillées) dans une cavité cylindrique de mode $\text{TE}_{011}$ en vue de dessus (gauche) et en vue de côté (droite). . . . .	83

FIGURE 5.3	Représentation schématique de l'orientation du champ magnétique alternatif $h_{ac}$ et du champ magnétique statique $H_{dc}$ par rapport à (a) la couche mince, (b) au microfil et (c) aux réseaux de nanofils. . . . .	85
FIGURE 5.4	Comparaison entre les champs de résonance en fonction de l'angle pour une couche mince, un microfil et un réseau de nanofils de Ni à 17 GHz (a) et champ de résonance à plusieurs fréquences pour un réseau de nanofils de Ni (b) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	88
FIGURE 5.5	Comportement en fréquence d'un réseau de nanofils de Ni, d'une couche mince de Ni et d'un microfil de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	89
FIGURE 5.6	Champs de résonance en fonction de l'angle pour une couche mince de CoFeB à 9 GHz et un microfil de CoFeSiBNb à 31 GHz (a), un réseau de nanofils de CoFeB à plusieurs fréquences (b) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	93
FIGURE 5.7	Comportement en fréquence d'un réseau de nanofils de CoFeB de 8 microns de longueur et d'une couche mince de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	94
FIGURE 5.8	Comparaison entre les champs de résonance en fonction de l'angle à 31 GHz pour un réseau de nanofils multicouches Ni/Cu G, C, L et pour un réseau de nanofils de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	98

FIGURE 5.9	Champ effectif agissant sur un réseau de nanofils multicouches Ni/Cu en fonction du rapport épaisseur des couches de Ni sur épaisseur des couches de Cu ( $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$ ) lorsque $h_{\text{Cu}} = 10$ nm pour 500 bicouches Ni/Cu. . . . .	99
FIGURE 5.10	Comparaison entre les champs de résonance en fonction de l'angle à 38 GHz pour un réseau de nanofils multicouches CoFeB/Cu et pour un réseau de nanofils de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ). . . . .	102
FIGURE I.1	Alignement des nanofils par séchage par flux d'azote. . . . .	119
FIGURE I.2	Dispersion de nanofils par dépôt d'une goutte sur un substrat de Si (a) et de SiO <sub>2</sub> /Si (b). . . . .	120
FIGURE I.3	Dispersion à l'aide de la tournette. (a) 1 dépôt, (b) 3 dépôts et (c) 5 dépôts. . . . .	121

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscope à force atomique
SEM	Microscope électronique à balayage
FMR	Résonance ferromagnétique
IA	Selon l'axe ( <i>in-axis</i> )
IP	Dans le plan ( <i>in-plane</i> )
MEB	Microscope électronique à balayage
OOA	Hors axe ( <i>out-of-axis</i> )
OOP	Hors plan ( <i>out-of-plane</i> )
PMMA	Polymétacrylate de méthyle
PS	Polystyrène
PS-b-PMMA	Polystyrène-bloc-Polymétacrylate de méthyle
VNA	Analyseur de réseau vectoriel
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant

### Caractères usuels

$a$	rayon des nanofils
$\mathbf{B}$	densité de flux magnétique
$d$	diamètre des nanofils
$D$	distance interpore moyenne
$f$	fréquence
$g$	facteur de Landé
$h_m$	épaisseur d'une couche magnétique d'un nanofil multicouches
$h_{nm}$	épaisseur d'une couche non-magnétique d'un nanofil multicouches
$\mathbf{H}$	champ magnétique
$H_{app}$	champ magnétique appliqué
$H_c$	champ coercitif
$H_{eff}$	champ effectif
$H_{sat}$	champ de saturation
$K$	constante d'anisotropie associée au champ effectif
$L$	longueur des nanofils
$m$	moment magnétique
$\mathbf{M}$	aimantation
$M_s$	aimantation à la saturation
$M_r$	aimantation rémanente
$\tilde{N}_{ip}$	facteur de désaimantation effectif dans la direction IP
$\tilde{N}_{oop}$	facteur de désaimantation effectif dans la direction OOP
$P$	porosité de la membrane
$U$	densité d'énergie magnétique

### Caractères grecs

$\theta$	angle polaire défini tel que $\theta = 0$ est parallèle aux nanofils
$\phi$	angle azimutal défini dans le plan $\theta = \pi/2$
$\chi_{ip}$	susceptibilité apparente dans la direction IP
$\chi_{oop}$	susceptibilité apparente dans la direction OOP
$\tilde{\chi}_{ip}$	susceptibilité apparente normalisée dans la direction IP
$\tilde{\chi}_{oop}$	susceptibilité apparente normalisée dans la direction OOP
$\omega$	fréquence angulaire
$\gamma$	rapport gyromagnétique
$\eta$	rendement d'une déposition électrochimique



**LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE I	DISSOLUTION DES MEMBRANES NANOPOREUSES D'ALUMINE . . . . .	117
ANNEXE II	ESTIMATION DES CHAMPS D'INTERACTION DIPOLAIRES DES RÉSEAUX DE NANOFILS . . . . .	122
ANNEXE III	SIMPLIFICATION DE LA FORMULE DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE POUR LES RÉSEAUX DE NANOFILS MAGNÉTIQUES . . . . .	128

## INTRODUCTION

Les nanocomposites formés à partir de matériaux magnétiques sont d'un intérêt grandissant au niveau de la physique fondamentale (Tomita *et al.* (2005), Chamberlin *et al.* (2002)) et pour des applications au niveau de l'enregistrement magnétique (Skumryev *et al.* (2003), Ross *et al.* (2002)) ou des technologies hyperfréquences (Encinas *et al.* (2002), Brosseau *et al.* (2004)). Parmi les différents types de nanocomposite, il y a les réseaux de nanofils qui sont définis de manière générale comme des particules de forme allongée ayant un diamètre inférieur ou égal à 100 nm et séparées entre elles par une matrice diélectrique. Seuls les réseaux de nanofils cylindriques et métalliques seront considérés dans le cadre de ce mémoire.

L'électrodéposition constitue une méthode de dépôt efficace et économique pour obtenir des réseaux de nanofils magnétiques monocouches (alliage uniforme) ou multicouches (alternance de couches magnétiques et non magnétiques) (Fert et Piraux (1999)). En utilisant des matrices nanoporeuses, il est possible de favoriser l'électrodéposition au sein des pores et d'obtenir ainsi des nanofils où l'arrangement est le même que celui des pores de la matrice hôte. L'utilisation de nanofils multicouches nous offre un degré de liberté supplémentaire pour ajuster l'anisotropie magnétique. De plus, l'effet de magnétorésistance dans les nanofils multicouches (Fert *et al.* (2004), Kelly *et al.* (2003)) pourrait augmenter la fonctionnalité du matériau par l'ajustement de la réponse magnétodiélectrique des réseaux de nanofils.

Plusieurs types de membranes nanoporeuses peuvent servir à la croissance de nanofils par électrodéposition. Il existe notamment des membranes de polymère obtenues par lithographie interférentielle (Farhoud *et al.* (1999)), par bombardement ionique (Ferain et Legras (1997)), par nanoindentation (Cross (2006)) ou par auto-assemblage (Thurn-Albrecht *et al.* (2000)b). Il existe également des membranes

d'alumine obtenues par anodisation de l'aluminium (Jessensky *et al.* (1998)).

Les réseaux de nanofils ferromagnétiques obtenus par électrodéposition ont d'abord été considérés comme des candidats potentiels à titre de mémoire magnétique à haute densité pour le domaine de l'enregistrement magnétique perpendiculaire (Kawai et Ishiguro (1976)). En effet, la possibilité d'obtenir des réseaux structurés de nanofils cylindriques verticaux sur de très grandes régions font de ces matériaux des candidats intéressants.

Par ailleurs, nous avons vu au cours des dernières années une recrudescence des technologies micro-ondes (Pardavi-Horvath (2000)). Les besoins croissants dans ce domaine favorisent la conception de nouveaux matériaux afin d'obtenir des dispositifs hyperfréquences plus performants, plus légers et consommant moins d'énergie.

Les réseaux de nanofils ferromagnétiques sont des candidats prometteurs à titre de composant dans les futurs circuits micro-ondes pour plusieurs raisons. D'abord, il est possible d'obtenir des nanofils ferromagnétiques par électrodéposition dans des matrices nanoporeuses planaires pouvant être intégrées aux dispositifs micro-ondes monolithiques à faible coût. Ciureanu *et al.* (2005) et Béron (2005) ont démontré que la méthode d'électrodéposition par courant pulsé s'avérait très efficace à l'obtention de nanofils ferromagnétiques doux et de haute perméabilité pour les hautes fréquences. De plus, l'aimantation à saturation élevée des métaux de transition ferromagnétiques permettrait des fréquences d'opération de plusieurs dizaines de gigahertz. Comme les nanofils ont un diamètre inférieur à la profondeur de pénétration des micro-ondes et qu'ils sont entourés d'une matrice diélectrique, il y a diminution des pertes par courant de Foucault en comparaison avec les métaux volumiques.

Les réseaux de nanofils sont considérés comme des métamatériaux, c'est-à-dire des matériaux artificiels possédant des propriétés dont on ne peut retrouver dans la nature. Depuis la première démonstration expérimentale des métamatériaux à in-

dice de réfraction négatif par Shelby *et al.* (2001), plusieurs dispositifs micro-ondes prometteurs basés sur les métamatériaux ont été proposés par Caloz et Itoh (2006). Dans les types de dispositif proposés par ces derniers, les réseaux de nanofils ferromagnétiques pourraient être utilisés à titre d'inductances compactes de haute perméabilité.

Lorsqu'ils sont en réseau, les nanofils sont sujets à des interactions dipolaires provenant des nanofils avoisinants. La compréhension des champs d'interaction inter-fils (entre les nanofils) et des champs intra-fils (à l'intérieur des nanofils) et leur effet sur la réponse macroscopique du réseau est fondamentale afin de contrôler les propriétés électromagnétiques du milieu. À cet effet, plusieurs études ont été menées dans le but de quantifier les champs d'interaction dans les réseaux de nanofils magnétiques verticaux similaires à ceux étudiés dans ce mémoire.

Des études effectuées dans les années 80 ont été discutées dans l'article de Ishii et Sato (1989). Ceux-ci ont utilisé une distribution de monopôles magnétiques régulièrement espacés à la surface des réseaux afin de modéliser les courbes d'hystérésis pour des champs magnétiques appliqués perpendiculairement aux couches (parallèle aux fils). Samwel *et al.* (1992) ont repris la méthode, y apportant quelques corrections et en insistant sur la dépendance d'un paramètre de champ interne sur les paramètres géométriques du réseau (plus loin, nous ferons correspondre ce paramètre avec un facteur de désaimantation effectif du réseau). Encinas-Oropesa *et al.* (2001) et Ramos *et al.* (2004) décrivent la résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils en fonction de la fréquence et de l'angle du champ magnétique à l'aide d'un modèle phénoménologique, considérant le champ d'interaction comme une anisotropie uniaxiale effective fonction seulement de la porosité (facteur de remplissage) de la membrane. Puis Dumitru *et al.* (2005) ont proposé un modèle où l'interaction inter-fils provient de monopôles magnétiques à l'extrémité et le long des côtés des nanofils afin de modéliser la résonance ferromagnétique en fonction de l'angle du

champ. Ce modèle prend notamment en compte la longueur des fils ainsi que la porosité de manière explicite et montre que pour des longs fils, on retrouve l'expression phénoménologique d'Encinas-Oropesa *et al.* (2001). Récemment, Clime *et al.* (2006)b ont modélisé les interactions dans les réseaux de nanofils ferromagnétiques monocouches saturés par des simulations numériques en subdivisant les nanofils en plusieurs dipôles. De plus, les auteurs ont établi une équation permettant de calculer les champs d'interaction inter-fils en tenant compte des paramètres géométriques tels que la longueur, le diamètre des nanofils ainsi que la distance inter-fils (Clime *et al.* (2006)a). Cette équation est basée sur une paramétrisation des résultats obtenus suite aux simulations numériques.

Il n'existe cependant aucun modèle basé sur les interactions dipolaires qui permet d'obtenir les champs effectifs agissant sur les réseaux de nanofils multicouches. De plus, aucune caractérisation par résonance ferromagnétique n'a été faite sur les réseaux de nanofils multicouches afin d'obtenir expérimentalement le champ effectif agissant sur les fils. Des mesures par magnétométrie VSM ont été effectuées par Chen *et al.* (2003)a sur des réseaux de nanofils multicouches Ni/Cu en fonction du rapport de l'épaisseur des couches de Ni sur l'épaisseur des couches de Cu. Cette étude montre l'évolution des courbes d'hystérésis et de l'aimantation rémanente pour différentes épaisseurs de couches de cuivre et de nickel mais le champ effectif agissant sur les nanofils n'est pas estimé.

L'objectif principal de ce mémoire est de comprendre les anisotropies magnétiques dans les réseaux de nanofils ferromagnétiques et de quantifier les champs d'interaction inter-fils et intra-fils. L'objectif secondaire est d'évaluer la possibilité d'ajuster la réponse magnétique des réseaux de nanofils en variant la composition des nanofils à l'aide de multicouches de matériaux magnétiques et non magnétiques en alternance.

Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons 1) fabriqué et caractérisé les membranes nanoporeuses, 2) fabriqué et caractérisé les nanofils, 3) modélisé le comportement magnétique des ensembles de nanofils, 4) caractérisé la réponse magnétique des réseaux de nanofils par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et par résonance ferromagnétique (FMR) et 5) confronté le modèle avec les mesures expérimentales.

Deux types de membranes ont été utilisés dans le cadre de cette recherche : des membranes de copolymères dibloc fabriquées en laboratoire ainsi que des membranes commerciales d'alumine. Cependant, les résultats sont principalement axés sur les nanofils dans les membranes d'alumine faute de résultats concluants pour les membranes de copolymère dibloc. Le chapitre 1 de ce mémoire est voué à la préparation et à la caractérisation structurale des membranes nanoporeuses.

Le chapitre 2 discute quant à lui de l'obtention des nanofils ferromagnétiques par électrodéposition dans des membranes nanoporeuses. Nous avons d'abord effectué la croissance de nanofils monocouches de Ni et de  $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ . Le  $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$  est un alliage ferromagnétique doux et de haute perméabilité utilisé par Ciureanu *et al.* (2005). Ensuite nous avons fait croître des nanofils multicouches de Ni/Cu et  $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1/\text{Cu}$ . Nous avons également utilisé des couches minces obtenues par électrodéposition et des microfils commerciaux pour fins de comparaison. La caractérisation structurale des échantillons par microscopie électronique à balayage complètera le chapitre 2.

Dans le cadre du chapitre 3, un modèle de champ effectif basé sur les interaction dipolaires est présenté afin de quantifier les champs d'interaction inter-fils et intra-fil dans les réseaux de nanofils monocouches et multicouches. Ce modèle tient compte des paramètres géométriques du réseau et permet de quantifier les interactions dipolaires présentes dans les réseaux de nanofils monocouches (nanofils constitués d'un seul alliage) et dans les réseaux de nanofils multicouches (nanofils constitués

de couches magnétiques et non magnétiques en alternance).

Le chapitre 4 est consacré à la caractérisation des échantillons à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) afin de comprendre le comportement quasi-statique des nanofils et d'obtenir le champ effectif agissant sur les réseaux de nanofils.

Les mesures de magnétométrie seront complétées au chapitre 5 à l'aide de la résonance ferromagnétique (FMR). Les courbes de résonance ferromagnétique en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe des nanofils ont été obtenues à plusieurs fréquences entre 10 et 38 GHz. Les champs effectifs obtenus par FMR sont comparés à ceux obtenus par magnétométrie VSM. De plus, les champs effectifs calculés à l'aide du modèle sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement par VSM et FMR. Ceci conclura l'étude sur les interactions dipolaires magnétiques dans les réseaux de nanofils ferromagnétiques.

## CHAPITRE 1

### FABRICATION DES MEMBRANES NANOPOREUSES

#### 1.1 Obtention de matrices nanoporeuses de copolymère dibloc par autoassemblage

Les copolymères dibloc sont constitués de deux chaînes de polymère attachées à une extrémité par un lien covalent. Si A et B représentent des mers associés à deux polymères différents, alors un copolymère dibloc poly A-bloc-poly B pourrait avoir une configuration de type AAAAAAA-BBB, AAAA-BBBB ou bien AAAAA-B par exemple. Comme les mers A et B sont généralement non miscibles, il y a ségrégation du copolymère en domaines de A et de B. Lorsque la fraction de A est inférieure à 15%, les mers A peuvent s'agglomérer en sphères dans une matrice de B. Si la fraction de A est égale à la fraction de B, les mers A et B peuvent s'agglomérer en lamelles. S'il y a entre 20 et 30% de A, alors les mers A forment des domaines cylindriques dans une matrice de B. Pour obtenir plus de détails sur les copolymères diblocs, le lecteur est référé à des ouvrages de référence spécialisés (voir Abetz (2005) par exemple).

Pour obtenir des nanofils cylindriques, il faut donc un copolymère dibloc ayant entre 20 et 30% de A et 70 à 80% de B. Le principal défi est d'aligner les domaines de A dans la matrice B afin d'obtenir un réseau structuré. Il est possible d'y arriver en appliquant une force sur les chaînes polymériques lorsque ces dernières sont libres de se déplacer. Une fois les chaînes alignées selon une direction donnée, la configuration la plus compacte et qui minimise l'énergie totale du système est la configuration hexagonale (Leibler (1980)). Par conséquent, si l'on parvient à aligner totalement



les chaînes cylindriques A dans la matrice B, on obtient un réseau hexagonal de cylindres A dans une matrice de B.

Il est possible d'utiliser un champ électrique afin d'aligner les chaînes de polymères. En calculant l'énergie libre du système en présence d'un champ électrique, on pourrait montrer (Thurn-Albrecht *et al.* (2000)a) que les micro-domaines peuvent s'orienter dans la direction du champ électrique si les chaînes de polymères sont mobiles. Par conséquent, si l'on chauffe un polymère au-dessus de sa température de transition vitreuse et que l'on applique un champ électrique suffisamment intense (supérieur à 12 V/micron) pour vaincre l'énergie d'interface alors on peut aligner les microdomaines dans la direction du champ (Thurn-Albrecht *et al.* (2000)b).

Il est également possible d'utiliser une force de cisaillement afin d'aligner les domaines (Villar *et al.* (2002)). Cependant, la technique la plus efficace consiste à aligner les chaînes en présence d'un solvant et en contrôlant l'énergie d'interface. En effet, Mansky *et al.* (1997) ont montré qu'il était possible de contrôler l'énergie d'interface du copolymère dibloc en fonctionnalisant d'abord une surface à l'aide d'un copolymère aléatoire avant le dépôt du copolymère dibloc. Le copolymère dibloc peut alors se structurer par lui-même dans une atmosphère d'un solvant organique (Kim *et al.* (2004)). Même si cette technique est la plus efficace, elle ne fonctionne bien qu'avec des couches minces inférieures à 1 micron. Par conséquent, la technique d'alignement sous champ électrique est la plus appropriée pour obtenir des nanofils ayant un rapport de forme (longueur sur diamètre) très grand.

Une fois les domaines A alignés selon une direction particulière et positionnés pour former un réseau hexagonal, il faut parvenir à attaquer puis à retirer les domaines A de la matrice afin d'obtenir une membrane nanoporeuse. Il est alors possible de déposer des nanofils par voie électrochimique dans les pores de la membrane (Thurn-Albrecht *et al.* (2000)b).

## 1.2 Obtention de membranes de copolymère dibloc

Nous décrirons le protocole expérimental pour obtenir des membranes nanoporeuses à partir de copolymères dibloc de polystyrène-bloc-polyméthacrylate de méthyle (PS-b-PMMA). Nous aurons deux types de polymère différenciés par leur masse moléculaire exprimée en daltons :

- Type 1 => 70 700 : 146 700 = PMMA : PS
- Type 2 => 20 700 : 46 700 = PMMA : PS

### 1.2.1 Obtention du substrat

Pour les mesures de résonance ferromagnétique, l'idéal est d'utiliser des substrats de SiO<sub>2</sub> recouvert d'or car le SiO<sub>2</sub> perturbe faiblement les cavités résonantes. Il est également possible d'utiliser des gaufres de Si intrinsèque de faible conductivité électrique.

La procédure pour le nettoyage du verre est la suivante :

- Nettoyer le verre dans une solution diluée 50% 3 HCl : 1 HNO<sub>3</sub> et 50% H<sub>2</sub>O pendant 5 min (retrait des contaminants métalliques).
- Rincer à l'eau déionisée.
- Dégraisser dans l'acétone (5 min), puis dans l'isopropanol (5 min) et terminer avec un rinçage à l'eau déionisée (5 min).
- Sécher le verre à 120°C pendant 10 min.

Le nettoyage du Si est un peu différent :

- Nettoyer la gaufre dans une solution de 5% de HF pendant 5 min (retrait de l'oxyde natif de la gaufre).

- Rincer à l’eau déionisée pendant 2 min.
- Dégraisser à l’opti-clear pendant 5 min.
- Rincer dans l’eau déionisée pendant 2 min.
- Dégraisser à l’acétone pendant 5 min, à l’isopropanol pendant 5 min et rincer à l’eau déionisée pendant 5 min.
- Sécher la gaufre à 120°C pendant 10 min.

Ensuite, une couche de 15 nm de Ti est évaporée sur la surface du substrat à l’aide d’un évaporateur à faisceau d’électrons pour promouvoir l’adhésion. Puis une couche de 250 nm d’or est évaporée sur la couche de Ti. La couche d’or sert alors d’électrode pour l’électrodéposition et pour l’application d’un champ électrique.

### 1.2.2 Obtention de la couche de polymère

Il faut d’abord nettoyer plusieurs pipettes Pasteur à l’acétone, au propanol, à l’eau déionisée, à l’acétone et au toluène durant 1 min à chaque étape. Ensuite 5% poids/poids du polymère choisi est dissout dans le toluène. Le bécher contenant la solution de polymère est recouvert d’un film de parafine pour prévenir l’évaporation du solvant.

Pour obtenir une couche très mince (inférieure à 2 micron), la technique de la tournette (*spin coating*) est couramment utilisée. Avec une pipette Pasteur, la solution de polymère est déposée sur le substrat puis ce dernier est tourné à 1500 tours/min ce qui donne une couche d’environ 1 micron. Un recuit à 80°C pendant 5 minutes permet d’évaporer le toluène résiduel emprisonné dans la couche mince.

Afin d’obtenir une couche de polymère d’épaisseur intermédiaire (entre 2 et 15 microns), une nouvelle approche a été développée. Il s’agit de déposer le polymère en solution sur le substrat et d’appliquer un champ électrique ( $10^5$  V/m) pendant que

le solvant s'évapore. La durée de séchage est augmentée et la surface du polymère est très lisse suite à ce traitement. L'application d'un champ électrique pendant l'évaporation du solvant entraîne un préalignement des chaînes de polymère (Amundson *et al.* (1991)) puisqu'elles peuvent se déplacer et s'orienter selon les lignes de champ électrique. Cependant, la durée du séchage et l'intensité du champ électrique ne permettent pas un alignement complet des chaînes et il faut donc compléter avec un recuit sous champ électrique. Avec cette technique, l'épaisseur du polymère est entre 5 et 15 microns selon la quantité de solution déposée. Après le dépôt de la couche, un recuit à 80°C pendant 15 à 30 minutes permet d'évaporer les molécules de toluène toujours présentes dans la couche mince.

### 1.2.3 Alignement des chaînes de polymère sous champ électrique

Pour effectuer le traitement thermique sous champ électrique, le montage de la figure 1.1 est utilisé.

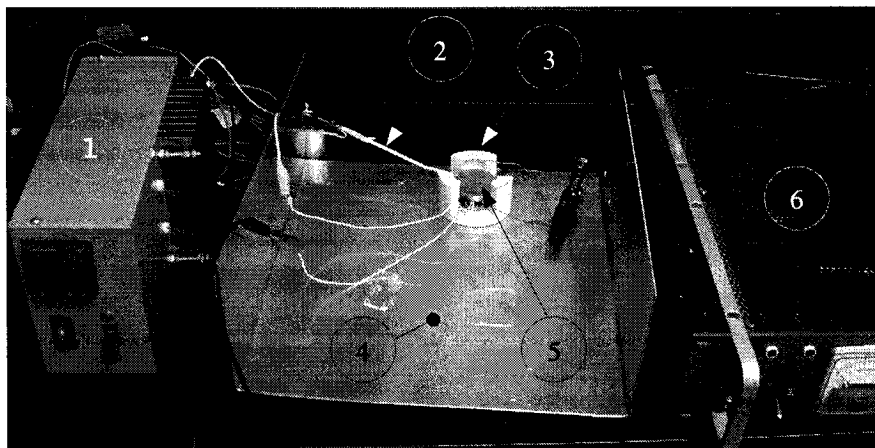


FIGURE 1.1 Montage utilisé pour effectuer le recuit thermique sous champ électrique des membranes de copolymère dibloc.

Légende :

1. Contrôleur de température Omega Eurotherm 2216

2. Thermocouple type Pt-Rh
3. Bloc de téflon isolant
4. Plaque d'aluminium
5. Bloc chauffant en aluminium
6. Source haute tension 0-2000 V

Le thermocouple placé à côté de l'échantillon permet d'obtenir la température de ce dernier. Pour atteindre la température voulue, le contrôleur de température alimente une résistance chauffante encastrée dans le bloc d'aluminium. Un bloc de téflon permet d'isoler thermiquement et électriquement le bloc d'aluminium chauffant tandis que la plaque d'aluminium permet de dissiper la chaleur sous le bloc de téflon et éviter d'endommager la table de travail.

L'échantillon est placé sur le bloc chauffant d'aluminium et un morceau de kapton avec un revêtement d'aluminium est placé sur la surface du copolymère. Il est préférable de déposer le kapton sur le polymère et non l'aluminium afin d'éviter la possibilité de court-circuit. Puisque le kapton a une épaisseur de 60 microns, il faut appliquer l'aluminium directement sur le polymère pour atteindre le champ électrique critique si la couche mince est supérieure à 5 microns. Ensuite, l'échantillon est chauffé à 120°C afin d'assurer un bon contact entre la surface du polymère et le kapton puis la température est diminuée. Une électrode de cuivre est positionnée sur la surface d'aluminium et de la pâte d'argent est déposée sur la jonction Cu/Al afin de s'assurer d'un bon contact électrique. Cette étape peut cependant être effectuée au tout début. L'échantillon est ensuite chauffé à 170°C et un champ électrique de 40 V/micron est appliqué pendant 17h. La température est alors diminuée jusqu'à la température de la pièce puis le champ électrique est retiré.

#### 1.2.4 Obtention de la membrane nanoporeuse

Une fois que les chaînes de PMMA sont alignées dans la matrice de PS, il faut retirer le PMMA. Pour ce faire, l'échantillon est exposé à la lumière UV d'une lampe quartz-mercure dont la raie principale est à 254 nm et à une fluence de 25 W/cm<sup>2</sup>. Pour une couche mince de 1 micron, il faut une dose de 25 J/cm<sup>2</sup> ce qui correspond à une exposition d'une heure. L'exposition aux UV a pour but de dégrader les chaînes de PMMA et de réticuler les chaînes de PS.

Ensuite, l'échantillon est rincé pendant 30 minutes dans une solution d'acide acétique afin de retirer le PMMA, est rincé pendant 5 minutes dans l'eau déionisée et est séché avec un jet d'azote à faible débit. Il ne reste alors que la matrice nanoporeuse de PS.

### 1.3 Préparation des membranes nanoporeuses d'alumine

Les membranes nanoporeuses d'alumine utilisées sont des membranes commerciales Anodisc25<sup>TM</sup> obtenues de la compagnie Whatman. Les membranes font 60 microns d'épaisseur, ont un diamètre de 2,5 cm et ont des pores de 20 nm de diamètre nominal. Cependant, les mesures par microscopie électronique à balayage nous indiquent plutôt que les pores font 170 nm de diamètre comme il sera vu à la prochaine section. Ces membranes sont obtenues par voie électrochimique<sup>1</sup>.

Une couche de 6 nm de titane et une couche de 800 nm d'or sont évaporées à surface de la membrane à l'aide d'un évaporateur à faisceau d'électrons. La couche de Ti sert à promouvoir l'adhésion de la couche d'or tandis que la couche d'or permet de recouvrir totalement les pores et agit à titre de cathode lors de l'électrodéposition.

---

<sup>1</sup>Pour plus de renseignements, le lecteur est référé au site web <http://www.whatman.com>

#### 1.4 Caractérisation structurale des membranes nanoporeuses

Cette section est vouée à la caractérisation des membranes nanoporeuses d'alumine et de copolymère dibloc. Nous en déduirons la densité de pores à la surface ainsi que le diamètre des pores et la distance interpore.

La figure 1.2 présente la surface d'une membrane commerciale Whatman prise avec un microscope électronique à balayage (SEM) Strata DB 235 de la compagnie FEI.

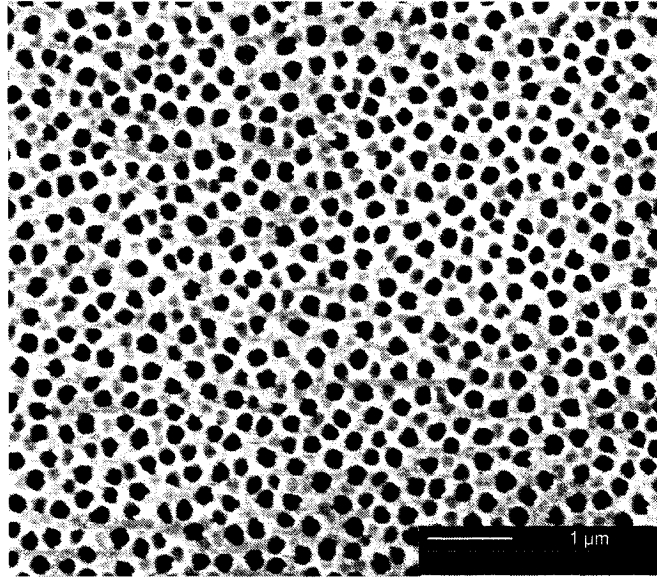


FIGURE 1.2 Vue de dessus d'une membrane nanoporeuse d'alumine commerciale.

En ce qui concerne l'arrangement structural des pores, nous voyons qu'il n'y a pas d'ordre à longue portée. De plus, nous en déduisons le diamètre moyen  $d$ , la distance inter-pore moyenne  $D$  et donc la porosité  $P$  de la membrane. La fraction  $P$  a été obtenue en prenant  $P = N_{\text{pore}}\pi d^2/4S$  où  $N_{\text{pore}}$  est le nombre total de pores de diamètre moyen  $d$  sur la surface totale  $S$  mesurée au SEM.

TABEAU 1.1 Paramètres structuraux des membranes nanoporeuses d'alumine.

$d$ (nm)	$D$ (nm)	$P$ (%)
$170 \pm 30$	$330 \pm 30$	30

La vue de section de la membrane d'alumine est présentée à la figure 1.3 afin de mettre en évidence le profil des pores.

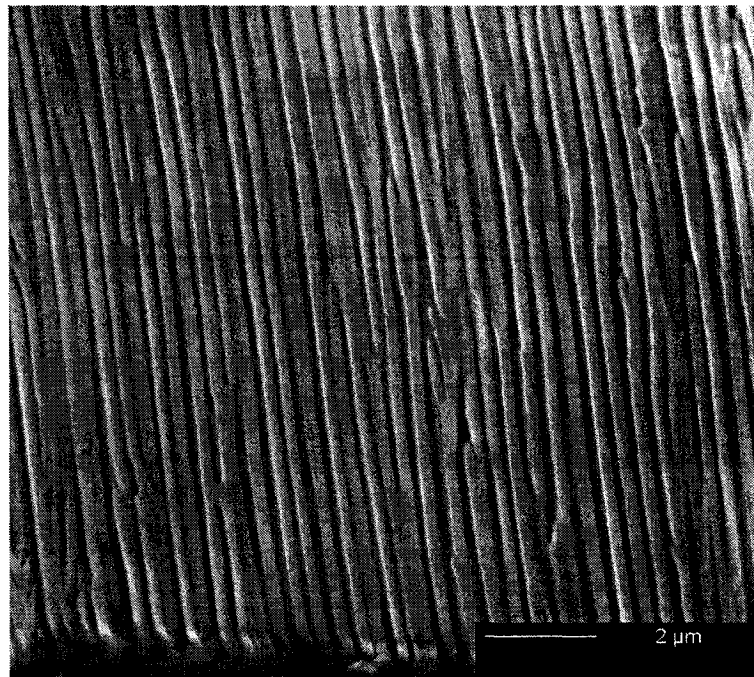


FIGURE 1.3 Vue en section d'une membrane nanoporeuse d'alumine commerciale.

Il est possible de voir que les pores de la membrane sont alignés selon une direction préférentielle. Ensuite, dans la région centrale, il y a certaines ondulations de l'alumine. Ceci pourrait contribuer à élargir localement le diamètre des nanofils. Cependant, la plupart des pores ne présentent pas cette anomalie. De plus, certains pores ne parviennent pas à atteindre le bas de la membrane et ne contiendront donc pas de nanofil. Ceci vient réduire la densité de nanofils dans la membrane. Mentionnons en terminant que la courbure dans le bas de la membrane est le résultat d'un artéfact de détection dû au fait que la membrane d'alumine est isolante. Une accumulation locale de charges négatives repousse le faisceau électronique et crée une distorsion de l'image.

Pour la caractérisation structurale des membranes de copolymère dibloc, des images



de membranes non structurées ont été obtenues. Pour ce faire, quelques gouttes d'une solution 5% vol./vol. de polymère type 2 ont été déposées sur une surface d'eau déionisée. Comme la solution polymérique et l'eau ne sont pas miscibles, le solvant s'évapore lentement laissant une couche de polymère d'une centaine de microns à la surface de l'eau. L'échantillon ainsi obtenu présente une surface telle que vue à la figure 1.4.

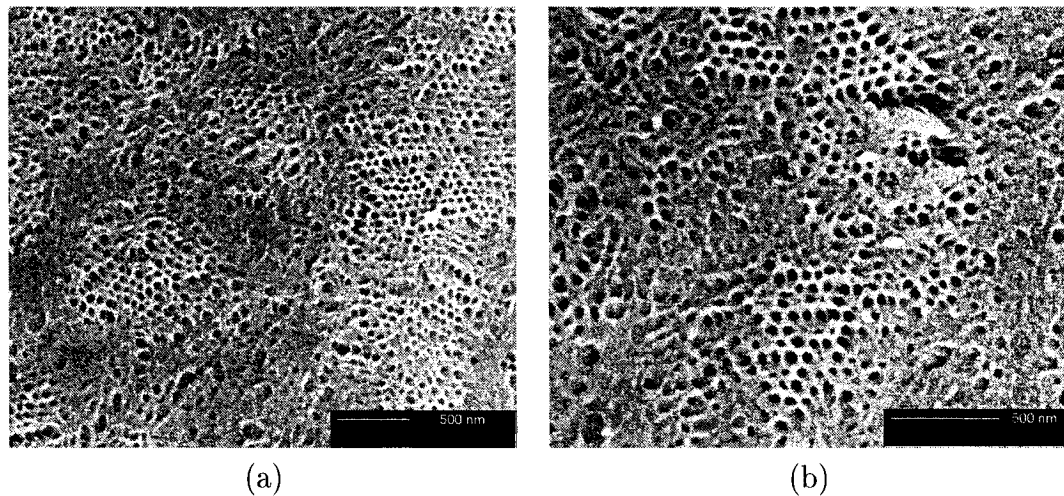


FIGURE 1.4 Vue de dessus d'une membrane de copolymère dibloc (a) et vue agrandie d'une des régions structurées (b).

Cette figure nous indique que pour une couche de polymère sans traitement particulier, uniquement la moitié de la surface est structurée, d'où la nécessité d'effectuer un traitement pour aligner les chaînes de PMMA dans la matrice de PS.

Maintenant, après un traitement thermique sous champ électrique d'une couche mince de copolymère dibloc de type 1 et le retrait du PMMA, nous présentons à la figure 1.5 une vue topographique prise à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) multimode de Digital Instruments en mode contact.

Nous voyons qu'il y a un certain alignement induit par le champ électrique ce qui est révélé par la présence de pores à la surface. Certaines régions montrent un désalignement des chaînes de PMMA par rapport à la verticale entraînant une elongation

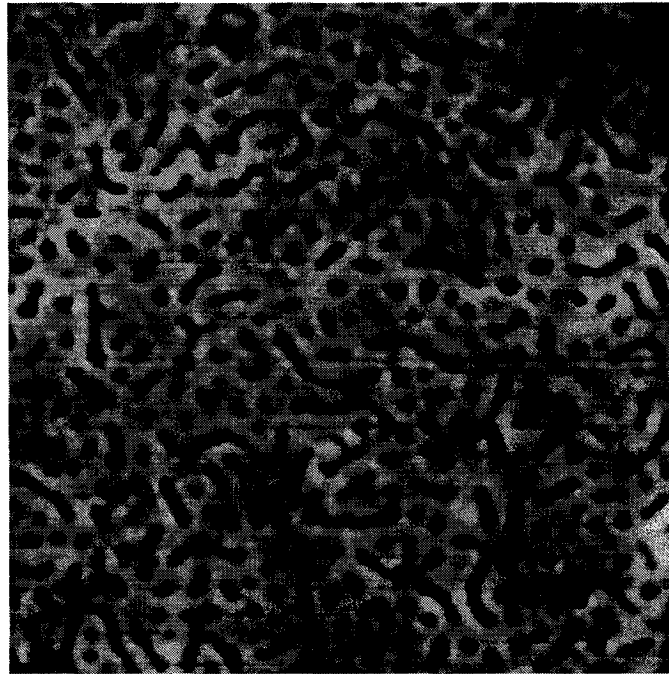


FIGURE 1.5 Vue topographique d'une membrane de copolymère dibloc  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  type 1 après recuit thermique sous champ électrique et retrait du PMMA.

des pores. Cependant, nous pouvons calculer le diamètre des pores circulaires et ainsi que la distance inter-pores (tableau 1.2).

TABLEAU 1.2 Paramètres structuraux des membranes nanoporeuses de copolymère dibloc.

Type de polymère	$d$ (nm)	$D$ (nm)	$P$ (%)
Type 1	55	120	30
Type 2	30	70	30

Pour obtenir une vue de section de la membrane de copolymère, il faut d'abord la couper puis la métalliser. Par conséquent, nous avons préféré ne pas présenter d'image en vue de section. Néanmoins, nous verrons au prochain chapitre la membrane en vue de section après électrodéposition de nanofils.

## 1.5 Résumé

Au cours de ce chapitre, deux types de membranes ont été présentées : des membranes commerciales d'alumine et des membranes de copolymères dibloc fabriquées en laboratoire. La technique d'alignement sous champ électrique a été utilisée pour structurer les chaînes d'un copolymère dibloc de PS-*b*-PMMA où la fraction de PMMA est de  $1/3$  et la fraction de PS est de  $2/3$ . La technique d'alignement devait structurer les chaînes de PMMA en un réseau hexagonal dans une matrice de PS. Cependant, nous avons vu que le résultat obtenu n'était pas celui attendu. Les copolymères dibloc sont tout de même prometteurs puisque plusieurs autres groupes de recherche ont réussi à obtenir des réseaux structurés à partir de copolymère dibloc. Cependant, si l'on voulait poursuivre le travail sur l'obtention de membranes de copolymère dibloc, on pourrait utiliser une autre technique d'alignement présentée au cours de ce chapitre, telle que l'alignement dans une atmosphère d'un solvant organique (Kim *et al.* (2004)). Même si cette technique ne fonctionne qu'avec des couches minces inférieures à 1 micron d'épaisseur, elle permettrait tout de même d'obtenir des nanofils avec un rapport de forme (rapport longueur sur diamètre) entre 20 à 60 puisque le diamètre des nanofils varie entre 15 et 50 nm.

## CHAPITRE 2

### OBTENTION DE NANOFILS MAGNÉTIQUES PAR ÉLECTRODÉPOSITION

#### 2.1 Montage expérimental

L'électrodéposition consiste à faire croître un matériau métallique à partir d'une solution électrolytique contenant différents ions. Les faibles coûts associés aux équipements et aux matériaux ainsi que la possibilité de reproduire des formes complexes sont les principaux avantages associés à cette technique.

Lorsqu'un courant électrique circule dans la solution, les ions métalliques se dirigent dans la direction du champ électrique et viennent se déposer sur la surface conductrice. Dépendamment de la polarité de l'électrode de travail (électrode où se situe l'échantillon), nous avons un processus cathodique (polarité négative) ou anodique (polarité positive). L'électrodéposition est une réaction cathodique où les ions métalliques réduisent leur charge en acceptant des électrons de la cathode selon une réaction de type  $I^{n+} + ne^{-} \rightarrow I$  où  $I^{n+}$  est l'ion en solution,  $ne^{-}$  est le nombre d'électrons et  $I$  est l'atome déposé à la cathode.

De manière générale, on applique un potentiel par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixé à une valeur indépendante de la solution électrolytique. L'électrode de référence internationalement acceptée est l'électrode standard d'hydrogène (*standard hydrogen electrode*) nommée aussi électrode normale d'hydrogène (*normal hydrogen electrode*)  $\text{Pt} / \text{H}_2 / \text{H}^{+}$ .

Une autre électrode de référence très utilisée et que nous utilisons dans le cadre de

cette recherche est l'électrode de calomel saturée (*saturated calomel electrode*)  $\text{Hg} / \text{HgCl}_2 / \text{KCl}$ . Cette électrode possède un potentiel de 0,242 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. Pour de plus amples renseignements sur les électrodes de référence, le lecteur est référé à un livre d'électrochimie (voir Bard et Faulkner (2000) par exemple).

La cellule utilisée pour l'électrodéposition est schématisée à la figure ci-dessous.

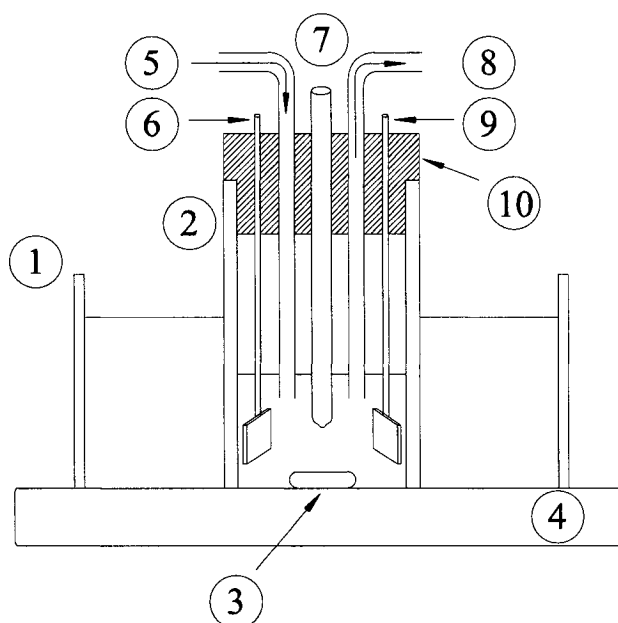


FIGURE 2.1 Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour l'électrodéposition.

Légende :

1. Bêcher contenant de l'eau tempérée.
2. Bêcher contenant la solution électrolytique.
3. Agitateur magnétique.
4. Plaque chauffante.
5. Entrée d'azote.

6. Électrode de travail (échantillon).
7. Électrode de référence (calomel).
8. Sortie d'azote.
9. Contre-électrode (platine).
10. Couvercle de téflon

L'électrode de platine est maintenue à un potentiel positif par rapport à l'électrode de travail tandis que l'échantillon est à un potentiel négatif ce qui permet de faire passer un courant à travers les deux électrodes via la solution électrolytique. Le platine constitue un matériau de choix puisqu'il demeure inerte dans les solutions électrolytiques. Il ne fait que participer au transfert des électrons.

Nous voyons à la figure 2.1 qu'il y a une entrée et une sortie d'azote pour empêcher l'oxydation des ions métalliques par l'oxygène en solution. Pour le nickel, l'oxydation étant faible, nous pouvons omettre l'azote. Cependant, pour les alliages de Co ou de Fe nous devons utiliser l'azote gazeux car ces éléments sont plus sensibles à l'oxydation. La plaque chauffante permet de chauffer l'eau à 30°C. L'eau tempérée transfère alors sa chaleur à la solution électrolytique. Nous ne chauffons pas directement la solution par le bas afin d'éviter les gradients thermiques. L'agitateur magnétique assure l'homogénéité de la solution et favorise la diffusion des électrolytes dans les pores de la membrane nanoporeuse.

Les électrodes sont alimentées par un potentiostat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research modèle 263. Si on travaille en régime potentiostatique on maintient un potentiel constant et on mesure un courant tandis qu'en régime galvanostatique on applique un courant et on mesure le potentiel de l'électrode de travail. Généralement, nous travaillons en régime galvanostatique pour l'obtention de nanofils monocouches et en régime potentiostatique pour obtenir des multicouches. Nous verrons à la prochaine section pourquoi nous travaillons en régime potentiostatique

avec les nanofils multicouches.

## 2.2 Électrodéposition de nanofils monocouches

Dans le cas des nanofils monocouches, nous travaillons en mode courant pulsé pour augmenter l'homogénéité de la déposition, pour diminuer la taille des grains, pour remplir uniformément les pores et pour permettre la diffusion des ions de la solution électrolytique dans les pores (Ciureanu *et al.* (2005)). Le courant  $i(t)$  est une onde carrée dont le maximum de courant se situe à  $I_p$  et le minimum à zéro. À partir de ce courant pulsé, on définit le cycle de courant (*duty cycle*) comme étant  $t_{\text{on}}/t_{\text{on}}+t_{\text{off}}$  où  $t_{\text{on}}$  est le temps durant lequel  $i(t) = I_p$  et  $t_{\text{off}}$  le temps où  $i(t) = 0$ . On cherche ainsi à minimiser le cycle de courant pour obtenir un remplissage uniforme des pores. Cependant, plus le cycle de courant est petit et plus le temps de déposition est long. Par conséquent, il faut faire un compromis entre uniformité et temps de déposition. Un rapport  $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$  de 12/392 à 24/392 permet un remplissage des pores à 99% (Béron (2005)).

Lorsque  $i(t) = I_p$ , nous avons

$$I_p = S_{\text{ET}} j_p \quad (2.1)$$

où  $I_p$  est le courant,  $S_{\text{ET}}$  la surface effective de l'électrode de travail et  $j_p$  la densité de courant. Nous définissons la surface effective comme étant  $S_{\text{ET}} = SP$  où  $S$  est la surface mesurée et  $P$  est la fraction de la surface occupée par les pores.

Ensuite, la loi de Faraday nous dit que la quantité de matière déposée à une électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe à cette électrode (Bard et Faulkner (2000)). Par conséquent, on peut écrire que la masse déposée d'un élément

$i$  durant un temps  $t$  est donnée par

$$m_i = k_i I_p t \quad (2.2)$$

où  $k_i$  est un coefficient électrochimique défini par

$$k_i = \frac{A_i}{n_i F} \quad (2.3)$$

où  $A_i$  est la masse atomique en gramme de l'élément  $i$ ,  $n_i$  le nombre d'électrons transférés à l'élément  $i$  et  $F$  le nombre de Faraday (96 485,4 Coulombs). Le nombre de Faraday est, par définition, le nombre de Coulombs nécessaire pour produire une mole de matière. Dans le cas où l'on dépose un alliage, le coefficient électrochimique est alors la somme pondérée des coefficients électrochimiques atomiques, i.e.

$$k_{\text{alliage}} = \sum_{i=1}^N x_i k_i \quad (2.4)$$

avec  $x_i$  la fraction de l'élément  $i$  dans l'alliage et  $N$  le nombre d'atomes dans l'alliage. La masse déposée de l'alliage devient

$$m_{\text{alliage}} = k_{\text{alliage}} I_p t \quad (2.5)$$

Toutefois, la masse calculée plus haut n'est pas nécessairement la masse déposée sur l'échantillon car il peut y avoir obstruction des pores par formation d'hydrogène. On peut alors définir une efficacité de déposition comme étant le rapport de la masse réellement déposée sur la masse théorique, par exemple



$$\eta = \frac{m_{\text{dep}}}{m_{\text{theo}}} \quad (2.6)$$

Par conséquent,

$$S_{\text{ET}} L \rho_{\text{alliage}} = m_{\text{dep}} = \eta m_{\text{theo}} = \eta k_{\text{alliage}} I_{\text{p}} t \quad (2.7)$$

où  $L$  est la longueur moyenne des fils et  $\rho_{\text{alliage}}$  est la masse volumique de l'alliage définie par

$$\rho_{\text{alliage}} = \sum_{i=1}^N x_i \rho_i \quad (2.8)$$

Par conséquent,

$$L = \frac{k_{\text{alliage}} I_{\text{p}} t}{S_{\text{ET}} \rho_{\text{alliage}}} \quad (2.9)$$

En mesurant le temps de déposition, la longueur des fils, ainsi que le courant, on peut en déduire l'efficacité de dépôt dans les pores. Le paramètre  $S_{\text{ET}}$  de l'équation (2.9) a été redéfini afin d'inclure à la fois le rendement de déposition ainsi que les paramètres structuraux de la matrice (diamètre et distance inter-pores).

Pour obtenir des nanofils de Ni, nous utilisons une solution de 0,2 M  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à 30°C et à un pH de  $2,80 \pm 0,05$ .

Pour des applications hautes fréquences il est intéressant d'avoir un matériaux doux et amorphe. Un alliage de CoFeB ( $\text{Co}_{94}\text{Fe}_5\text{B}_1$ ) a été optimisé à cet effet (Ciureanu *et al.* (2005)). Le tableau 2.1 tiré du mémoire de Fanny Béron (2005) présente la

recette à utiliser pour obtenir des nanofils de CoFeB.

TABLEAU 2.1 Constituants de la solution électrolytique pour l'électrodéposition de nanofils de CoFeB.

Solution	Constituant	Concentration (M)
Solution 1	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5
	NaCl	0,5
	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (Citrates de Na)	0,017
Solution 2	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S (Thiourea)	0,028
Solution 3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH :BH <sub>3</sub> (DMAB)	0,68
CoFeB (100mL)	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,35
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,025
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> Na (NaLS)	0,0005
	Solution 2 (1mL)	
	Solution 3 (0,5mL)	
	Solution 1 (compléter à 100mL)	

Pour le CoFeB, nous devons garder la solution à 30°C avec un pH de  $3,50 \pm 0,05$ . De plus, il faut rajouter 0,005 g de sodium lauryle sulfate (NaLS) à chaque utilisation de la solution car le NaLS tend à précipiter. Le NaLS est important car il empêche la formation d'hydrogène gazeux pouvant bloquer les pores de la membrane pendant la déposition. À noter que le NaLS a été omis volontairement de la solution électrolytique de Ni afin de comparer les nanofils de Ni avec les nanofils multicouches de Ni/Cu et la solution électrolytique pour l'obtention de multicouches Ni/Cu ne contient pas de NaLS (voir section suivante).

L'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) agit à titre de tampon dans la solution. Le DMAB (diméthyle aminoborane) sert à rendre le matériau amorphe en augmentant la teneur en bore dans le nanofil par co-déposition induite (Ciureanu *et al.* (2005)). Le NaCl augmente la conductivité de la solution tandis que le citrate de sodium empêche l'oxydation des ions métalliques. Finalement, la thiourea agit comme un agent anti-stress dans les nanofils afin d'éviter les contraintes induites par la déposition.

### 2.3 Électrodéposition de nanofils multicouches

Nous allons maintenant décrire comment obtenir des réseaux de nanofils avec des métaux magnétiques et non magnétiques en alternance. Nous appellerons tout simplement nanofils multicouches ces types de nanofils.

Afin d'obtenir les nanofils multicouches, nous utilisons le montage expérimental tel que décrit à la section 2.2 à l'exception que nous contrôlons maintenant les paramètres via un programme d'acquisition de données conçu par une étudiante au doctorat (Fanny Béron) ainsi qu'une associée de recherche (Mariana Ciureanu). Il s'agit d'un programme Matlab qui contrôle le potentiostat et permet d'intégrer le courant pour obtenir la charge.

Les nanofils multicouches sont obtenus par tension contrôlée (Fert et Piroux (1999)) où la tension  $v(t)$  est une onde carrée dont les deux plateaux sont à  $-V_{\max}$  et  $-V_{\min}$ . La tension  $-V_{\max}$  est la plus négative et correspond à la tension de déposition du matériau le moins noble (Ni, Co ou Fe) tandis que  $-V_{\min}$  est associée à la tension de déposition du matériau le plus noble (typiquement le cuivre). Une seule solution contient tous les éléments nécessaires à l'obtention des multicouches. Cependant, le cuivre est gardé minoritaire en concentration 100 fois moins importante que le matériau magnétique afin d'éviter la codéposition. La déposition du cuivre sera alors limitée par la diffusion des ions dans les pores de la membrane alors que la déposition du métal magnétique se fera avec une inclusion d'environ 1% de cuivre. La figure 2.2 montre une étude de voltamétrie effectuée par Chen *et al.* (2003)b. Une portion de l'image originale a été effacée par souci de clarté et nous avons rajouté deux lignes verticales pour démarquer les différentes régions.

Nous voyons qu'entre 0 et -0,7 V (région 2), le courant est très faible ce qui est caractéristique d'une électrodéposition limitée par la diffusion, donc une déposition

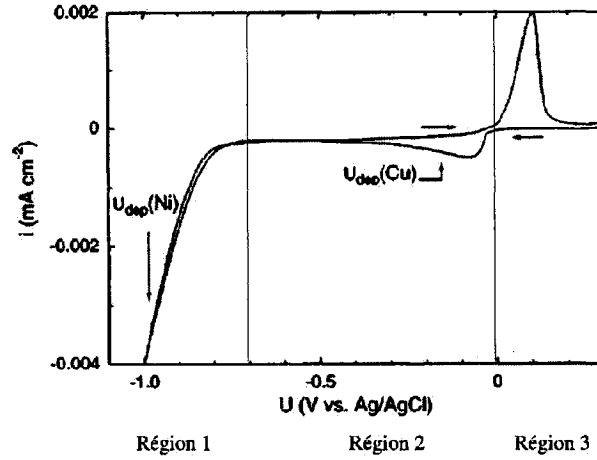


FIGURE 2.2 Étude de voltamétrie pour l'obtention de nanofils multicouches Ni/Cu. Image reprise de Chen *et al.* (2003)b.

de cuivre. À une tension de déposition inférieure à -0,7 V (région 1), le courant augmente exponentiellement. Ce régime est associé à la déposition du Ni. Entre 0 et 0,2 V (région 3), un courant positif circule ce qui indique une dissolution du cuivre. Il est donc essentiel de demeurer dans la région 2 pour déposer une couche de cuivre pure, dans la région 1 pour déposer une couche de  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y$  (avec  $y$  très faible) et il faut éviter la région 3.

Pour obtenir la longueur totale d'un nanofil contenant  $N$  couches métalliques, on a simplement qu'à sommer l'épaisseur de toutes les couches déposées dans le nanofil :

$$L = \sum_{n=1}^N \frac{k_n C_n \eta_n}{S_{\text{ET}} \rho_n} \quad (2.10)$$

où  $k_n$  est le coefficient électrochimique de la couche  $n$  en gramme/Coulomb,  $C_n$  est la charge mesurée pour la couche  $n$  en Coulomb,  $S_{\text{ET}}$  est la surface effective de l'électrode de travail en  $\text{cm}^2$  telle que définie à la section 2.2,  $\eta_n$  le rendement de déposition de la couche  $n$  et  $\rho_n$  est la densité atomique de la couche  $n$  en  $\text{g}/\text{cm}^3$ . De manière générale, nous définirons par  $h_m$  l'épaisseur moyenne des couches magnétiques et par

$h_{nm}$  l'épaisseur moyenne des couches non magnétiques pour que  $L = N(h_m + h_{nm})$ . Évidemment, l'épaisseur théorique d'une couche n'est pas l'épaisseur de matériel déposée puisque le rendement de la déposition n'est pas de 100%. Par exemple, il peut y avoir formation d'hydrogène dans les pores, redissolution d'une couche métallique par anodisation ou bien un échange entre les ions magnétiques à la surface et les ions magnétiques de la solution. Par conséquent, nous définirons un rendement moyen  $\eta_m$  pour l'ensemble des couches magnétiques et  $\eta_{nm}$  pour l'ensemble des couches non magnétiques pour que  $h_m = \eta_m h_{voulue}^m$  et  $h_{nm} = \eta_{nm} h_{voulue}^{nm}$  où  $h_{voulue}^m$  et  $h_{voulue}^{nm}$  sont les épaisseurs moyennes voulues des couches magnétiques et non magnétiques respectivement.

L'épaisseur moyenne d'une bicouche (une couche magnétique et une couche non magnétique) sera donc en moyenne

$$\frac{L}{N} = \frac{k_{nm} \langle C_{nm} \rangle \eta_{nm}}{S_{ET} \rho_{nm}} + \frac{k_m \langle C_m \rangle \eta_m}{S_{ET} \rho_m} \quad (2.11)$$

où  $\langle C_{nm} \rangle$  et  $\langle C_m \rangle$  sont les charges moyennes transférées pour les couches non magnétiques et magnétiques respectivement. Les paramètres  $\eta_m$  et  $\eta_{nm}$  sont à déterminer expérimentalement. Comme nous n'avons pas fait de mesures de microscopie électronique en transmission pour obtenir l'épaisseur des couches, nous prendrons le rendement de déposition mentionné par Chen *et al.* (2003)a, soit de 0,70 pour le Ni et de 0,82 pour le Cu.

Dans le cadre de cette recherche, des multicouches de Ni/Cu et CoFeB/Cu ont été obtenus. Le tableau 2.2 résume les recettes à utiliser pour obtenir des multicouches Ni/Cu ou CoFeB/Cu. Pour obtenir les multicouches de Ni/Cu, la déposition est effectuée à la température de la pièce et à un pH de  $2,80 \pm 0,05$ . À noter que le pH est ajusté à l'aide d'ions sulfate ( $H_2SO_4$ ) puisque les ions chlorure (provenant du HCl)

feraient précipiter le cuivre. Pour obtenir les nanofils multicouches de CoFeB/Cu, le pH est ajusté à  $3,50 \pm 0,05$  et les dépôts sont faits à température de la pièce.

TABLEAU 2.2 Constituants de la solution électrolytique pour l'électrodéposition de multicouches Ni/Cu ou CoFeB/Cu.

Type de multicouche	Constituant	Concentration (M)
Ni/Cu	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,2
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,003
CoFeB/Cu	CoSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,176
	FeSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,03
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,7
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,003
	Diméthylaminoborane (DMAB)	0,007
	Na saccharin	0,005

## 2.4 Préparation des membranes pour l'électrodéposition

En premier lieu, une membrane complète d'alumine commerciale est coupée en deux à l'aide d'un scalpel. Pour couper la membrane, deux lamelles de verre sont appuyées légèrement sur la membrane et cette dernière est coupée en plaçant le scalpel entre les deux lamelles. Ensuite un ruban de cuivre est collé sur l'or à l'arrière d'un des morceaux de la membrane et celle-ci est fixée sur une lamelle de verre avec un ruban adhésif. Les côtés de la membrane sont collés avec une colle époxy ou une laque hydrofuge pour que seule la surface poreuse de la membrane soit exposée. La membrane est prête pour l'électrodéposition.

Dans le cas des membranes de copolymère dibloc, des substrats de verre ou de silicium recouvert d'or sont utilisés. Dans le cas du verre, un ruban adhésif de cuivre est déposé sur l'or et les régions qui ne doivent pas être exposées à la solution électrolytique sont enduites de colle époxy. Avec un substrat de Si, il faut aussi isoler le Si de la solution. À ce moment, un ruban adhésif de Cu est collé sur l'or et de

la colle époxy est déposée sur le Si ainsi que sur les régions à ne pas exposer à la solution électrolytique.

La surface  $S$  de l'échantillon est ensuite mesurée. Pour les membranes d'alumine, la surface effective est de  $S_{ET} = 0,235S$  tandis que pour les membranes de copolymère dibloc, nous n'avons pas fait suffisamment de tests pour pouvoir la déterminer avec précision.

L'électrodéposition des couches minces magnétiques est effectuée sur des substrats de verre revêtus d'une couche d'adhésion de 15 nm de Ti suivie d'une couche de 250 nm d'or. Un ruban de cuivre est placé sur la surface de la couche d'or puis le ruban est masqué à l'aide d'une colle époxy.

## 2.5 Caractérisation structurale des nanofils

Les nanofils magnétiques ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer la forme, la longueur ainsi que la distribution en longueur des nanofils. Nous présenterons d'abord les nanofils obtenus dans les membranes d'alumine puis nous présenterons les nanofils obtenus dans les membranes de copolymère dibloc.

La matrice d'alumine est coupée en morceaux de 1 mm x 1 mm et est légèrement dissoute dans une solution de 1M de NaOH pendant 30 secondes pour mettre en évidence les nanofils. La figure 2.3 présente une vue en section de nanofils monocouches de CoFeB obtenue avec un microscope électronique à balayage (SEM) modèle Strata DB 235 de la compagnie FEI.

La longueur des fils est de 8 microns avec une distribution en longueur de 500 nm autour de la valeur moyenne.

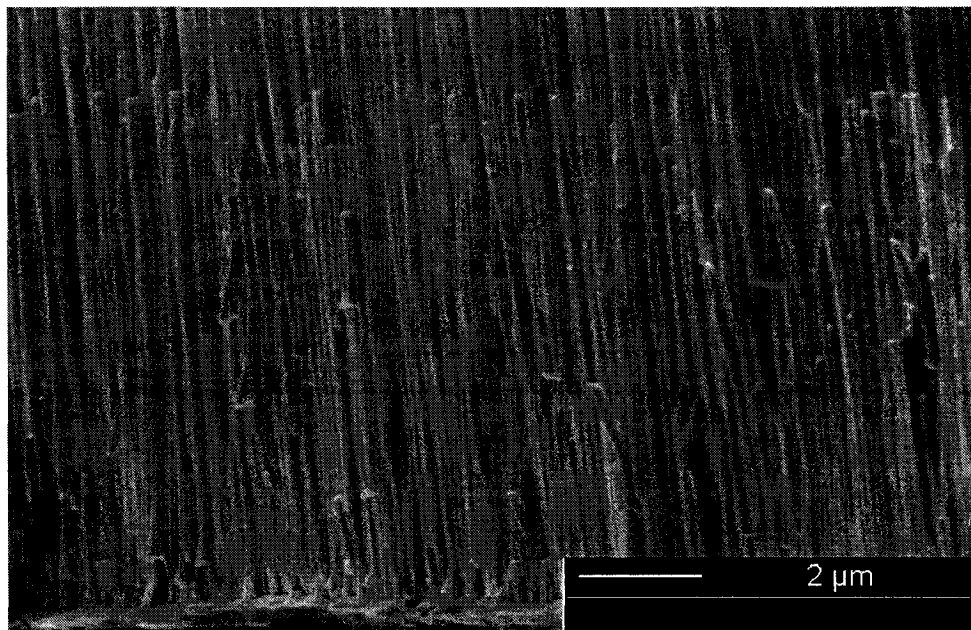


FIGURE 2.3 Vue en section obtenue par SEM d'une membrane d'alumine contenant des nanofils de CoFeB.

Afin d'obtenir un meilleur contraste sur l'image, il est possible de dissoudre complètement la matrice d'alumine dans 1,25 M de NaOH pendant 12 heures (voir annexe I pour plus de détails). C'est ce qui a été fait avec une matrice contenant des nanofils multicouches Ni/Cu pour tenter d'observer les couches individuelles. Le résultat est présenté à la figure 2.4.

La dissolution de la matrice permet de mettre en évidence des ramifications contenant deux à trois branches de plus petit diamètre. Nous n'avons pas constaté de phénomène particulier associé aux ramifications des nanofils. Cependant, pour l'obtention future de nanofils, il serait recommandé de déposer 1 micron de cuivre dans le fond des pores avant de déposer les métaux magnétiques.

Une vue agrandie d'un nanofil multicouches est présentée dans l'encadré de la figure 2.4. Les contrastes semblent indiquer la présence de multicouches dans le nanofil. Cependant, il pourrait y avoir des artefacts de mesure puisque le grossissement est très



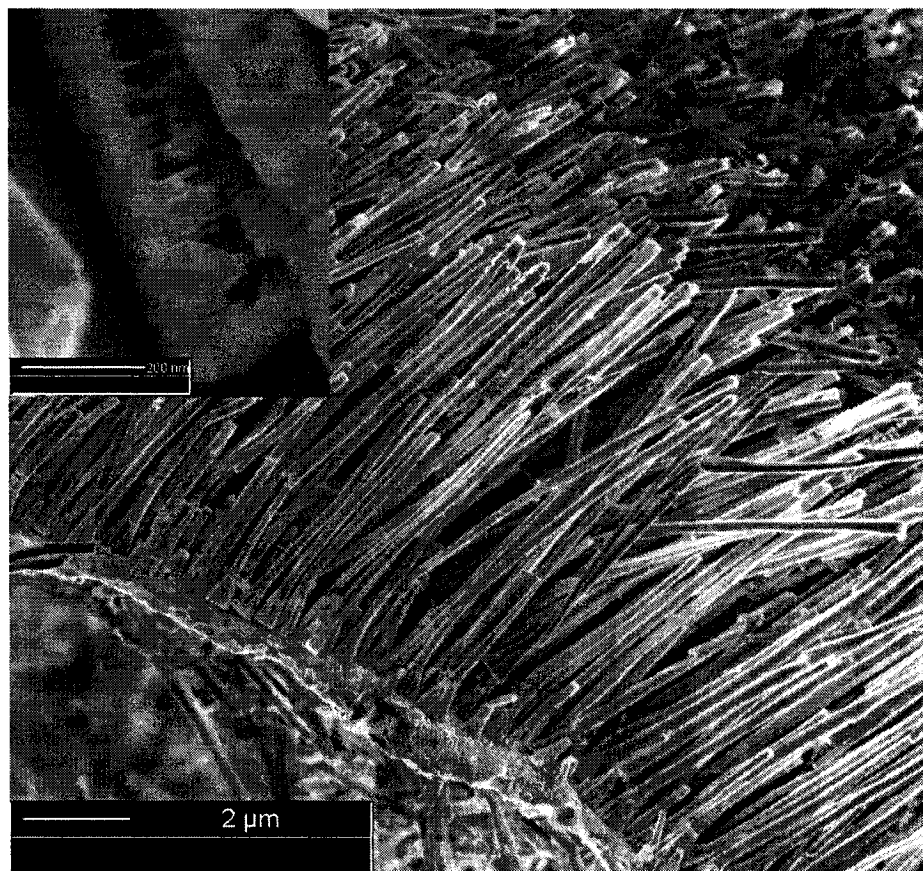


FIGURE 2.4 Observation de nanofils multicouches de Ni/Cu au SEM après dissolution de la matrice d'alumine. L'encadré de la figure représente une vue agrandie d'un nanofil.

élevé. Pour exclure la possibilité qu'il s'agisse d'artéfacts de détection, des clichés ont été obtenus avec un autre type de microscope électronique à balayage (modèle Hitachi S 4700) sur des nanofils multicouches Ni/Cu contenant 500 bicouches Ni(20 nm)/Cu(10 nm) et 500 bicouches Ni(100 nm)/Cu (10 nm) (voir figure 2.5). Les épaisseurs des couches de Ni et de Cu ont été estimées avec l'équation (2.11) et avec les rendements d'électrodéposition rapportées par (Chen *et al.* (2003)a).

Selon la figure 2.5, il semble bien y avoir des multicouches Ni/Cu où les zones grises sont associées aux couches de Ni et les espaceurs noirs sont associés aux couches de Cu. De plus, les couches de Ni de la figure 2.5b semblent plus épaisses que

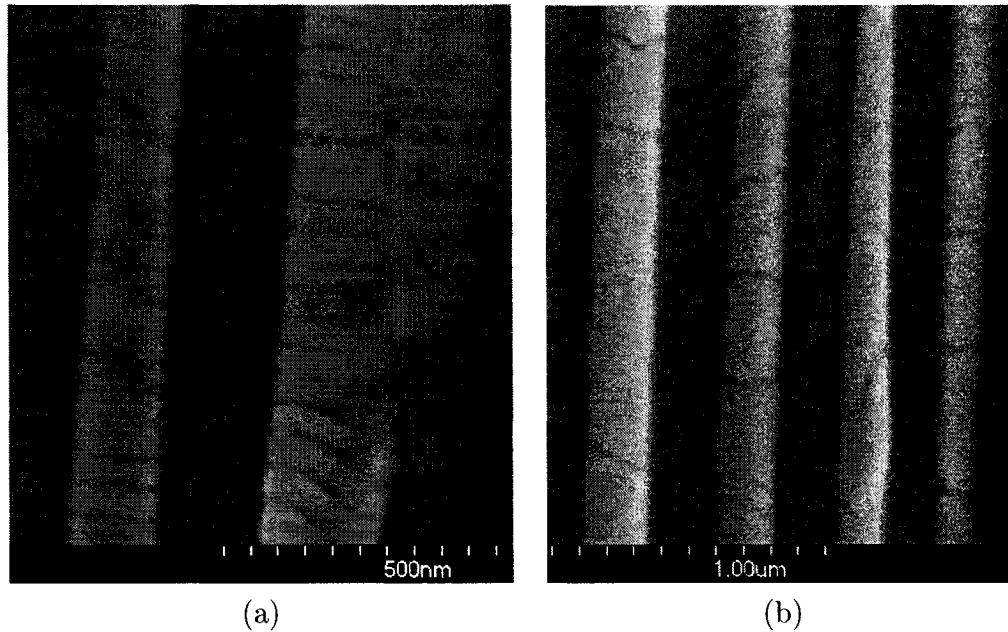


FIGURE 2.5 Vue en section de nanofils multicouches Ni(20 nm)/Cu(10 nm) (a) et Ni(100 nm)/Cu(10 nm) (b).

celles de la figure 2.5a. Également, les épaisseurs des couches de Ni selon la figure 2.5 semblent être du même ordre de grandeur que les épaisseurs estimées. Pour déterminer l'épaisseur des couches avec plus de précision, il faudrait d'une part observer une plus grande surface (donc observer plus de nanofils) et d'autre part observer les nanofils par microscopie électronique en transmission.

Pour l'observation de nanofils dans les matrices de copolymère dibloc, on peut fracturer la membrane ou bien graver le polymère de la membrane à l'aide d'un plasma d'oxygène (Madou (2002)). Nous avons opté pour la première option (fracture de la membrane). La figure 2.6 présente une vue en section de nanofils de Ni dans une membrane de copolymère dibloc suite à la fracture de la membrane.

Il est possible de voir à la figure 2.6 que les nanofils ont une direction préférentielle d'alignement mais qu'ils sont courbés. Cet effet est attribué au cisaillement de la matrice de polymère pendant la cassure de l'échantillon.

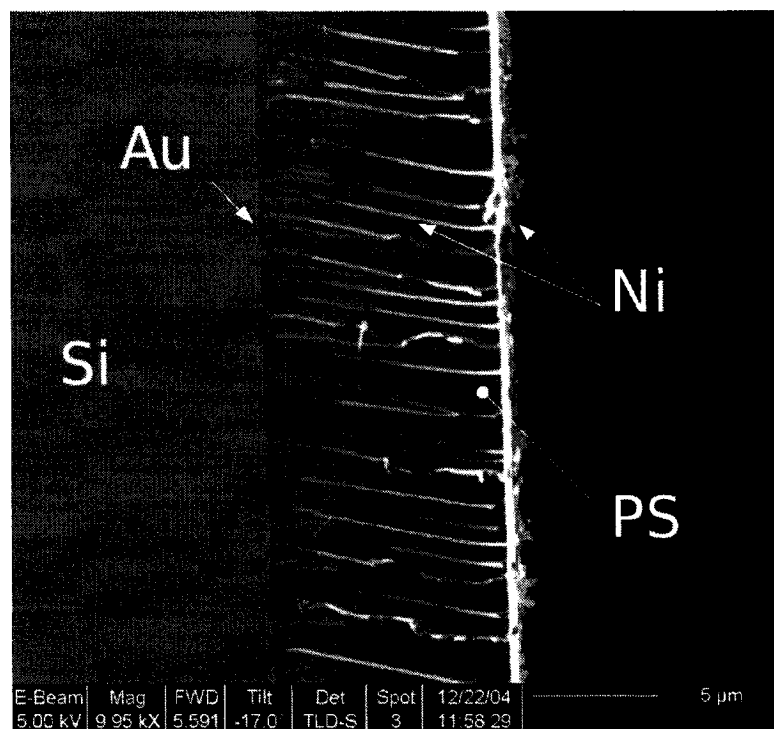


FIGURE 2.6 Vue en section obtenue par SEM d'une membrane nanoporeuse de copolymère dibloc contenant des nanofils de Ni.

De plus, les nanofils de Ni ont débordé des pores jusqu'à la surface, ce qui modifie les propriétés magnétiques de l'échantillon. Comme nous avons utilisé les mêmes paramètres de déposition pour les copolymères que pour les membranes d'alumine, il est donc possible que certains pores de la membrane soient obstrués ce qui diminuerait la surface effective de déposition.

## 2.6 Résumé

Nous avons vu au cours de ce chapitre qu'il était possible d'obtenir des nanofils magnétiques par électrodéposition à l'intérieure de membranes nanoporeuses. Notamment, des nanofils monocouches (un seul alliage) et des nanofils multicouches (alternance de couches magnétiques et non magnétiques) ont été obtenus dans des

membranes commerciales d'alumine. Des nanofils monocouches ont également été obtenus dans des membranes de copolymère dibloc. Très peu de membranes nanoporeuses de copolymère dibloc ont été obtenues avec succès. Par conséquent, les analyses ont été poursuivies avec les réseaux de nanofils dans les membranes d'alumine.

Les deux principales équations de ce chapitre sont les équations (2.9) et (2.11) puisqu'elles permettent d'obtenir la longueur des nanofils monocouches et multicouches respectivement.

Il existe encore quelques défis associés à la croissance des nanofils. Notamment, il serait intéressant d'obtenir des systèmes tricouches (deux couches magnétiques d'épaisseur ou de composition différente et séparées par un espaceur non magnétique) en forme de nanofil. Les systèmes tricouches sont particulièrement intéressants pour les études sur la manipulation de l'aimantation à l'aide de courant de spins polarisés (Berger (1996), Slonczewski (1996), Krivorotov *et al.* (2005)).

## CHAPITRE 3

### MODÉLISATION DES CHAMPS D'INTERACTION DES RÉSEAUX DE NANOFILS MAGNÉTIQUES

Ce chapitre est voué à la modélisation des champs d'interaction agissant sur les nanofils magnétiques positionnés dans un réseau. Nous établissons certaines équations permettant de déterminer les champs d'interaction par des mesures de magnétométrie et de résonance ferromagnétique.

#### 3.1 Énergie d'interaction - modèle de champ effectif

Avant de débiter la modélisation, nous établissons une convention. Les angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$  seront associés à la direction de l'aimantation par rapport à l'axe du nanofil alors que les angles polaires  $\theta_H$  et  $\varphi_H$  seront associés à la direction du champ magnétique par rapport à l'axe du nanofil. La figure 3.1 permet de représenter les différents angles polaires ainsi que la convention adoptée pour décrire les paramètres géométriques des réseaux.

L'angle polaire  $\theta = 0$  correspondra à la direction OOP (pour *out-of-plane*) et l'angle  $\theta = \pi/2$  correspondra à la direction IP (pour *in-plane*). La direction OOP est donc la direction parallèle à l'axe des nanofils et la direction IP correspond à une direction perpendiculaire aux fils.

Nous considérerons chaque nanofil comme un ensemble de disques magnétiques monodomaines de rayon  $a$ , d'épaisseur  $h_m$  et de moment magnétique  $m = \pi a^2 h_m M_s$ . Le moment magnétique du disque est considéré comme rigide, c'est-à-dire d'am-

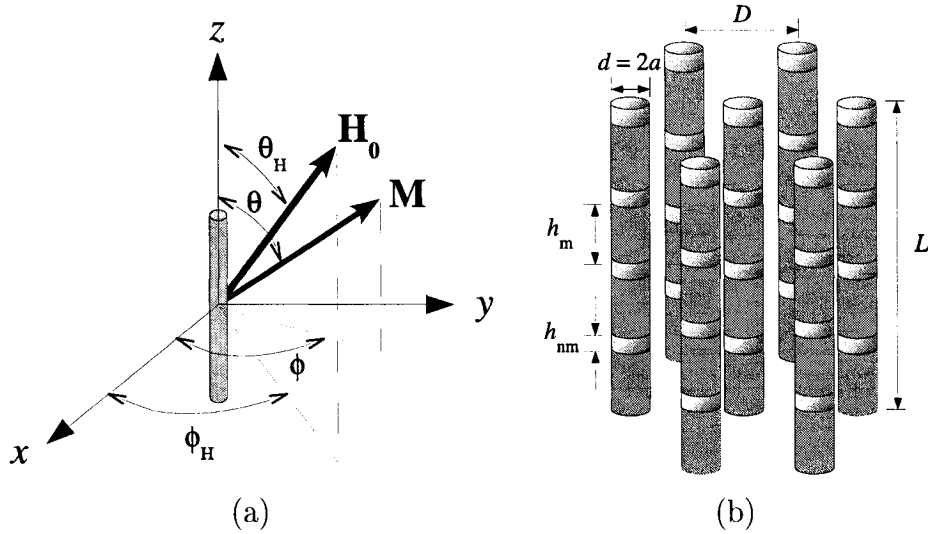


FIGURE 3.1 (a) Définition des angles polaires par rapport au nanofil et (b) convention adoptée pour décrire la géométrie des réseaux de nanofils.

plitude  $m$  constante mais de direction angulaire  $\theta$  et  $\varphi$  variable. Dans le cas des nanofils multicouches, les disques magnétiques sont séparés par des espaceurs non-magnétiques d'épaisseur  $h_{nm}$  et de rayon  $a$ . Les fils sont considérés comme uniforme, de même longueur  $L$ , de même diamètre  $d = 2a$ , de même distance inter-fil  $D$  et possédant tous un même nombre  $N$  de bicouches où  $L = N(h_m + h_{nm}) = Nh$ .

Chaque disque de chaque nanofil subit un champ d'interaction dipolaire provenant de tous les autres disques magnétiques. Dans tout ce qui suivra, nous ferons l'hypothèse que chaque disque le long de l'axe d'un nanofil se comporte de manière identique et que chaque disque magnétique peut être décrit comme un dipôle positionné en son centre.

On considère tous les moments magnétiques comme étant parallèles et égaux en amplitude. De plus, nous définissons le rayon vecteur tel que  $\mathbf{r}_i = x_i\hat{x} + y_i\hat{y} + z_i\hat{z}$ . Le rayon vecteur décrivant la position du dipôle  $i$  est schématisé à la figure 3.2.

Si  $i$  et  $j$  sont deux dipôles suffisamment éloignés alors le champ magnétique  $\mathbf{B}_i$

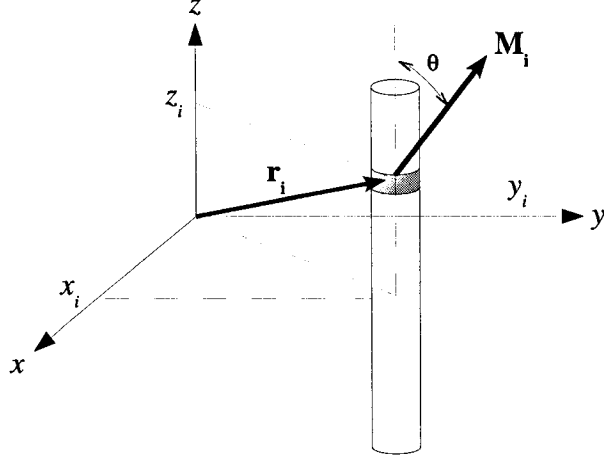


FIGURE 3.2 Convention adoptée pour décrire le rayon vecteur  $\mathbf{r}_i$ .

décrivant l'interaction du dipôle  $i$  sur le dipôle  $j$  peut être écrit comme

$$\mathbf{B}_i = \frac{\mu_0}{4\pi r_i^5} \{ 3 (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{m}_i \} \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{m}_i$  est le moment magnétique du dipôle  $i$ . On note que  $(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i = \overline{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i^\top} \mathbf{m}_i$  où  $\mathbf{r}_i^\top$  est la transposée<sup>1</sup> du vecteur  $\mathbf{r}_i$  et  $\overline{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i^\top}$  est une matrice 3 par 3 et donc

$$\overline{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i^\top} = \begin{pmatrix} x_i^2 & y_i x_i & z_i x_i \\ x_i y_i & y_i^2 & z_i y_i \\ x_i z_i & y_i z_i & z_i^2 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

On peut réécrire l'équation (3.1) comme

$$\mathbf{B}_i = -\frac{\mu_0}{4\pi r_i^5} \left\{ \mathbb{1} r_i^2 - 3 \overline{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i^\top} \right\} \mathbf{m}_i = -\mu_0 \overline{\mathbf{N}_i} \mathbf{M}_i \quad (3.3)$$

---

<sup>1</sup>Si  $\mathbf{r}_i$  est un vecteur colonne 3 par 1 alors  $\mathbf{r}_i^\top$  est un vecteur ligne 1 par 3.

où  $\mathbb{I}$  est la matrice unitaire,  $\mathbf{M}_i$  est le vecteur aimantation associé au dipôle  $i$  et  $\overline{\mathbf{N}}_i$  est un tenseur de désaimantation effectif qui s'écrit

$$\overline{\mathbf{N}}_i = \frac{a^2 h_m}{4r_i^5} \begin{pmatrix} r_i^2 - 3x_i^2 & 3y_i x_i & 3z_i x_i \\ 3x_i y_i & r_i^2 - 3y_i^2 & 3z_i y_i \\ 3x_i z_i & 3y_i z_i & r_i^2 - 3z_i^2 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

En faisant la somme sur tous les dipôles, l'équation (3.3) devient

$$\mathbf{B} = -\mu_0 \overline{\mathbf{N}}_{\text{dip}} \mathbf{M} \quad (3.5)$$

où  $\mathbf{M}$  est le vecteur aimantation et  $\overline{\mathbf{N}}_{\text{dip}}$  est le tenseur de désaimantation effectif tenant compte des interactions dipolaires (autres que celles associées à la forme du disque). Ce tenseur s'écrit

$$\overline{\mathbf{N}}_{\text{dip}} = \frac{a^2 h_m}{4} \sum_{r_i} \frac{1}{r_i^5} \begin{pmatrix} r_i^2 - 3x_i^2 & 3y_i x_i & 3z_i x_i \\ 3x_i y_i & r_i^2 - 3y_i^2 & 3z_i y_i \\ 3x_i z_i & 3y_i z_i & r_i^2 - 3z_i^2 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

On constate que la somme des éléments diagonaux de  $\overline{\mathbf{N}}_{\text{dip}}$  est nulle. Si l'on considère un réseau infini de nanofils (c'est-à-dire qu'il y a une infinité de nanofils), s'il existe un axe de symétrie selon  $x = 0$  et  $y = 0$  (par exemple si le réseau est carré, hexagonal ou aléatoirement distribué) et que l'on se place au centre d'un nanofil particulier, les termes hors diagonaux sont nuls en sommant sur tous les  $r_i$  puisque les fonctions sont impaires. De plus, due à la symétrie du réseau nous avons



$$N_{xx} = \sum_{r_i} \frac{a^2 h_m (r_i^2 - 3x_i^2)}{4r_i^5} = \sum_{r_i} \frac{a^2 h_m (r_i^2 - 3y_i^2)}{4r_i^5} \quad (3.7)$$

$$N_{zz} = \sum_{r_i} \frac{a^2 h_m (r_i^2 - 3z_i^2)}{4r_i^5} \quad (3.8)$$

donc  $2N_{xx} + N_{zz} = 0$ .

En considérant les disques comme des ellipsoïdes de révolution, il est possible de définir un champ de désaimantation  $\mathbf{H}_d$  qui s'écrit  $\mathbf{H}_d = -\overline{\mathbf{N}}_d \mathbf{M}$  où  $\overline{\mathbf{N}}_d$  est le tenseur de désaimantation qui est influencé par la forme des disques. Pour un ellipsoïde de révolution, les éléments hors diagonaux sont nuls et la somme des éléments diagonaux du tenseur de désaimantation s'écrit  $2N_{ip} + N_{oop} = 1$  (Osborn (1945)), où  $N_{ip}$  ( $N_{oop}$ ) est le facteur de désaimantation perpendiculaire (parallèle) à l'axe des nanofils. Le tenseur de désaimantation  $\mathbf{H}_d$  s'écrit donc

$$\overline{\mathbf{N}}_d = \begin{pmatrix} N_{ip} & 0 & 0 \\ 0 & N_{ip} & 0 \\ 0 & 0 & N_{oop} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Si l'on combine le tenseur de désaimantation  $\overline{\mathbf{N}}_d$  relié à l'effet de forme au tenseur de désaimantation effectif  $\overline{\mathbf{N}}_{dip}$  associé aux interactions dipolaires, on obtient le tenseur le tenseur de désaimantation effectif total :

$$\overline{\mathbf{N}} = \begin{pmatrix} N_{ip} + N_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & N_{ip} + N_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & N_{oop} + N_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{N}_{ip} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{N}_{ip} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{N}_{oop} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

La somme des éléments diagonaux du tenseur  $\overline{\mathbf{N}}$  s'écrit

$$2\tilde{N}_{\text{ip}} + \tilde{N}_{\text{oop}} = 1 \quad (3.11)$$

Le facteur de désaimantation  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  peut être séparé en trois contributions. Une contribution provient de la forme des dipôles (cylindre, couche mince ou sphère) ( $N_{\text{oop}}$ ), une contribution provient de l'interaction dipolaire entre les fils du réseau ( $N_{\text{inter}}$ ) et une contribution provenant de l'interaction dipolaire entre les couches magnétiques à l'intérieur d'un nanofil multicouches ( $N_{\text{intra}}$ ).

Lorsque le rapport  $h_m/a$  tend vers l'infini (cas d'un cylindre infini), alors  $N_{\text{ip}}$  tend vers 1/2 et  $N_{\text{oop}}$  tend vers zéro. Si le rapport  $h_m/a$  tend vers zéro (cas d'un disque mince infinie), alors  $N_{\text{ip}}$  tend vers 0 et  $N_{\text{oop}}$  tend vers 1. Pour un ellipsoïde oblate,  $N_{\text{oop}}$  s'écrit (Osborn (1945))

$$N_{\text{oop}} = \frac{c^2}{c^2 - 1} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{c^2 - 1}} \arcsin \frac{\sqrt{c^2 - 1}}{c} \right) \quad (3.12)$$

où  $c$  est le rapport grand axe sur petit axe de l'ellipsoïde. Dans le cas d'un ellipsoïde prolate,  $N_{\text{oop}}$  s'écrit

$$N_{\text{oop}} = \frac{1}{c^2 - 1} \left( -1 + \frac{c}{2\sqrt{c^2 - 1}} \ln \frac{c + \sqrt{c^2 - 1}}{c - \sqrt{c^2 - 1}} \right) \quad (3.13)$$

où  $c$  est le rapport grand axe sur petit axe de l'ellipsoïde.

Le terme  $N_{\text{inter}}$  correspond à  $N_{zz}$  de l'équation (3.8) lorsque  $\rho_i^2 = x_i^2 + y_i^2 \neq 0$ . On peut montrer (voir annexe II) qu'une forme approchée de  $N_{\text{inter}}$  dans le cas des nanofils monocouches est donnée par

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \frac{2a^2}{L^2 [1 + (2\rho_i/L)^2]^{3/2}} \quad (3.14)$$

où  $\rho_i$  est la position radiale des fils dans le réseau,  $a$  est le rayon du nanofil et  $L$  est la longueur totale des fils. Dans le cas des nanofils multicouches, on peut montrer qu'une forme approchée de  $N_{\text{inter}}$  s'écrit (voir annexe II), si  $\beta_{\pm} = [(2nh)^2 + (2\rho_i)^2 + h_m^2 \pm 4nhh_m]^{3/2}$  :

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \sum_n \frac{a^2 \{ \beta_+ (h_m - 2nh) + \beta_- (h_m + 2nh) \}}{\beta_+ \beta_-} \quad (3.15)$$

où  $n$  est la position de la  $n^{\text{ième}}$  couche magnétique et  $h = h_{\text{nm}} + h_m$ . En posant  $n = 0$  et  $h_{\text{nm}} = L$  (cas des nanofils monocouches), l'équation (3.15) devient l'équation (3.14).

La contribution intra-fil provient de l'interaction dipolaire entre les couches magnétiques d'un nanofil. Le facteur de désaimantation intra-fil  $N_{\text{intra}}$  peut être obtenue à partir de l'équation (3.8) lorsque  $\rho_i = 0$  :

$$N_{\text{intra}} = \sum_{z_i} \frac{-a^2 h_m}{2|z_i|^3} \quad (3.16)$$

Pour un nanofil multicouches, il y a  $N = L/h$  couches où  $h = h_{\text{nm}} + h_m$  est la distance entre les disques magnétiques. Dans ce cas, l'équation (3.16) devient

$$N_{\text{intra}} = \frac{-a^2 h_m}{h^3} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{i^3} \quad (3.17)$$

Lorsque le nombre de couche est très grand ( $N \rightarrow \infty$ ), la somme sur  $i$  de l'équa-

tion (3.17) tend vers la fonction  $\zeta(3)$  de Riemann (Arfken et Weber (2001)), où  $\zeta(3) \simeq 1,202$ .

L'hypothèse de départ est que les disques sont des dipôles magnétiques positionnés au centre de la couche donc l'équation (3.17) est valide lorsque  $h \gg a$ . Il est possible de raffiner le modèle lorsque la condition  $h \gg a$  n'est pas respectée en subdivisant les disques en plusieurs éléments de volume  $dV$  et en intégrant sur tout le volume du disque magnétique. Les détails mathématiques de cette procédure sont présentés à l'annexe II. Le facteur de désaimantation intra-fil pour les nanofils multicouches s'écrit, si l'on pose  $\alpha_{\pm} = \sqrt{(2nh)^2 + h_m^2 \pm 4nhh_m + (2a)^2}$  où  $n$  fait référence à la  $n^{\text{ième}}$  couche magnétique,

$$N_{\text{intra}} = \sum_n \frac{\alpha_+ (2nh - h_m) - \alpha_- (2nh + h_m)}{2\alpha_+ \alpha_-} \quad (3.18)$$

En résumé, pour les nanofils monocouches, le facteur de désaimantation effectif  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  s'écrit

$$\tilde{N}_{\text{oop}} = N_{\text{oop}} + \sum_{\rho_i} \frac{2a^2}{L^2 [1 + (2\rho_i/L)^2]^{3/2}} \quad (3.19)$$

tandis que pour les nanofils multicouches,  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  s'écrit

$$\begin{aligned} \tilde{N}_{\text{oop}} &= N_{\text{oop}} + \sum_{\rho_i} \sum_n \frac{a^2 \{ \beta_+ (h_m - 2nh) + \beta_- (h_m + 2nh) \}}{\beta_+ \beta_-} \\ &+ \sum_n \frac{\alpha_+ (2nh - h_m) - \alpha_- (2nh + h_m)}{2\alpha_+ \alpha_-} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Le champ d'interaction dipolaire inter-fils  $H_{\text{inter}}$  pour les réseaux de nanofils monocouches est schématisé à la figure 3.3. Si l'aimantation est selon l'axe du fil, le champ d'interaction dipolaire provenant du réseau s'oppose à l'aimantation du fil tandis que si l'aimantation est perpendiculaire au fil, le champ d'interaction est dans la même direction que l'aimantation.

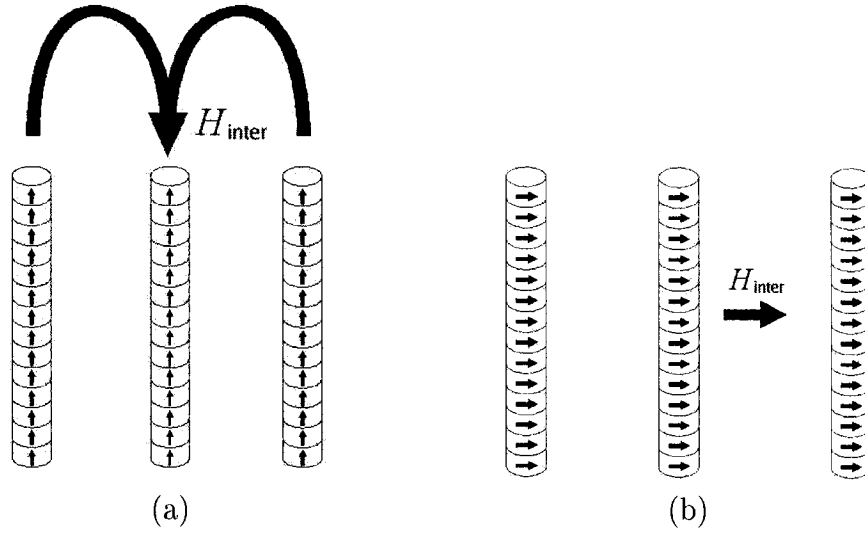


FIGURE 3.3 Représentation schématique du champ d'interaction dipolaire provenant du réseau lorsque l'aimantation est (a) parallèle et (b) perpendiculaire à l'axe des fils.

Tout comme pour le nanofil monocouche, le champ d'interaction dipolaire provenant des nanofils multicouches du réseau s'oppose à l'aimantation lorsque l'aimantation est dans la direction axiale aux fils et elle favorise l'aimantation lorsque cette dernière est perpendiculaire aux fils. Cependant, le champ d'interaction dipolaire intra-fil  $H_{\text{intra}}$  est contraire à l'interaction inter-fils (provenant du réseau) comme nous le montre la figure 3.4.

La densité d'énergie associée à l'interaction dipolaire  $U_{\text{dipolaire}}$  s'écrit

$$U_{\text{dipolaire}} = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot \overline{\mathbf{N}} \mathbf{M} \quad (3.21)$$

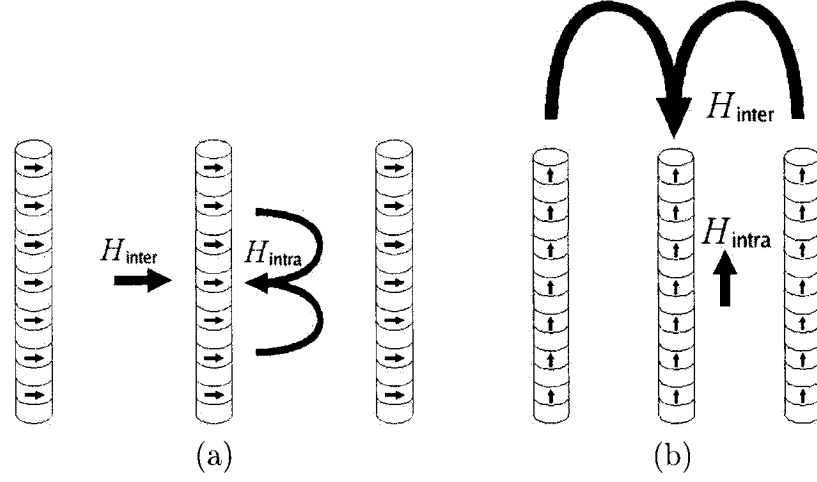


FIGURE 3.4 Représentation schématique de l'interaction dipolaire intra-fil  $H_{\text{intra}}$  et inter-fils  $H_{\text{inter}}$  dans un nanofil multicouches lorsque l'aimantation est (a) parallèle aux couches et (b) perpendiculaire aux couches.

Le facteur  $1/2$  permet d'exclure les interactions mutuelles entre les dipôles. Il est possible de décomposer l'aimantation en une composante parallèle à l'axe du fil ( $M_s \cos(\theta)$ ) et une composante perpendiculaire au fil ( $M_s \sin(\theta)$ ). Dans ce cas, l'équation (3.21) devient, en tenant compte du fait que  $2\tilde{N}_{\text{ip}} + \tilde{N}_{\text{oop}} = 1$  et que  $\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta) = 1$ ,

$$\begin{aligned}
 U_{\text{dipolaire}} &= \frac{\mu_0 M_s^2}{2} \left( \tilde{N}_{\text{ip}} \sin^2(\theta) + \tilde{N}_{\text{oop}} \cos^2(\theta) \right) \\
 &= \frac{\mu_0 M_s^2}{4} \left( 1 - 3\tilde{N}_{\text{oop}} \right) \sin^2(\theta) + \text{constante} \\
 &= K \sin^2(\theta) + \text{constante}
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

où  $K$  est la constante d'interaction dipolaire. Il est aussi possible de définir un champ effectif tel que

$$H_{\text{eff}} = \frac{2K}{\mu_0 M_s} = \frac{M_s}{2} (1 - 3\tilde{N}_{\text{oop}}) \quad (3.23)$$

Lorsqu'un champ magnétique  $H_0$  est appliqué sur le nanofil, l'aimantation tendra à s'orienter dans la direction de  $H_0$ . L'énergie associée à cet effet s'écrit

$$U_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (3.24)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide.

Tous les effets reliés à l'interaction d'échange entre les couches magnétiques séparées par des espaceurs non-magnétiques seront négligés dans le cadre de ce mémoire. Dans le cas du Ni et du CoFeB, l'anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique sont très faibles et elles seront également négligées (Ciureanu *et al.* (2005), Clime *et al.* (2006)b, Clime *et al.* (2006)a). De plus, Wang *et al.* (2002) ont montré que les anisotropies magnétiques de surface sont faibles pour des diamètres de nanofils semblables à ceux considérés ici.

La densité d'énergie totale peut donc s'écrire sous la forme

$$U = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0 + K \sin^2(\theta) \quad (3.25)$$

où  $K = \mu_0 M_s^2 (1 - 3\tilde{N}_{\text{oop}})/2$  et  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  est donné par l'équation (3.19) ou (3.20) selon que l'on a des nanofils monocouches ou multicouches respectivement.

### 3.2 Configuration statique de l'aimantation

Dans le cas de l'approximation des moments magnétiques rigides, les dérivées premières et secondes de l'équation (3.25) par rapport aux angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$  permettent d'obtenir la configuration statique de l'aimantation selon le modèle bien établi de Stoner-Wohlfarth<sup>2</sup>. Dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth, les dérivées par rapport aux angles polaires permettent de 1) déterminer la position d'équilibre de l'aimantation à une valeur de champ magnétique donnée, 2) vérifier la stabilité des solutions et 3) calculer les fréquences de résonance ferromagnétique.

Avec l'équation (3.25), on a

$$\begin{aligned} U = & -\mu_0 M_s H_0 \{ \sin(\theta) \sin(\theta_H) \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos(\theta) \cos(\theta_H) \} \\ & + K \sin^2(\theta) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Ensuite on trouve les angles d'équilibre  $\theta_0$  et  $\varphi_0$  en posant  $\frac{\partial U}{\partial \theta}$  et  $\frac{\partial U}{\partial \varphi}$  égaux à zéro. Pour  $\varphi$ , nous avons

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = \mu_0 M_s H_0 \sin(\theta) \sin(\theta_H) \sin(\varphi - \varphi_H) = 0 \quad (3.27)$$

et si  $\varphi_H = 0$ , cette équation se réduit à la condition  $\varphi_0 = 0$ . Pour l'angle  $\theta$ , nous avons

---

<sup>2</sup>Le modèle de Stoner-Wohlfarth est généralement traité en détail dans les ouvrages de magnétisme récents, par exemple celui de O'Handley (2000).



$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial \theta} &= -\mu_0 M_s H_0 \{ \cos(\theta) \sin(\theta_H) \cos(\varphi - \varphi_H) - \sin(\theta) \sin(\theta_H) \} \\
&+ 2K \sin(\theta) \cos(\theta)
\end{aligned} \tag{3.28}$$

et si  $\varphi_H = \varphi = 0$ , cette équation devient

$$H_0 \sin(\theta - \theta_H) + H_{\text{eff}} \sin(\theta) \cos(\theta) = 0 \tag{3.29}$$

où

$$H_{\text{eff}} = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \tag{3.30}$$

La résolution de l'équation (3.29) nous donne la position d'équilibre  $\theta_0$  de l'aimantation.

Obtenons maintenant les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux angles polaires. D'abord,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} = \mu_0 M_s H_0 \sin(\theta) \sin(\theta_H) \cos(\varphi - \varphi_H) \tag{3.31}$$

et avec  $\varphi_H = \varphi = 0$ , nous avons

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} = \mu_0 M_s H_0 \sin(\theta) \sin(\theta_H) \tag{3.32}$$

Ensuite,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} &= \mu_0 M_s H_0 \{ \sin(\theta) \sin(\theta_H) \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos(\theta) \cos(\theta_H) \} \\ &+ 2K \cos(2\theta) \end{aligned} \quad (3.33)$$

et avec  $\varphi_H = \varphi = 0$ , nous avons

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} = \mu_0 M_s H_0 \cos(\theta - \theta_H) + 2K \cos(2\theta) \quad (3.34)$$

La dérivée mixte s'écrit

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial \varphi} = \mu_0 M_s H_0 \cos(\theta) \sin(\theta_H) \sin(\varphi - \varphi_H) \quad (3.35)$$

sauf que pour  $\varphi_H = \varphi = 0$ , la dérivée devient nulle.

La dérivée première de l'énergie par rapport aux angles polaires nous indiquent un extremum local de l'énergie. En obtenant les dérivées secondes, il est possible de vérifier la nature de l'extremum, à savoir s'il s'agit d'un minimum local ou non.

Prenons le cas où  $\theta_H = \pi/2$ . Dans ce cas, l'équation (3.29) nous indique que  $\sin(\theta) = H_0/H_{\text{eff}}$ . Si  $\theta_H = 0$  alors  $\cos(\theta) = -H_0/H_{\text{eff}}$ . Il faut alors distinguer le cas où  $H_{\text{eff}} > 0$  ( $K > 0$ ) du cas où  $H_{\text{eff}} < 0$  ( $K < 0$ ). Le premier cas ( $K > 0$ ) correspond à une anisotropie uniaxiale où l'axe facile est selon la direction parallèle au fil (direction OOP). Le deuxième cas ( $K < 0$ ) nous indique un plan facile perpendiculaire à l'axe du fil (direction IP).

Dans le premier cas ( $K > 0$ ), si  $\theta_H = 0$  alors  $\theta = 0$  ou  $\pi$ . Si  $\theta_H = \pi/2$ , l'équilibre est stable et  $m = M/M_s = \sin(\theta) = H_0/H_{\text{eff}}$ .

Dans le second cas ( $K < 0$ ), si  $\theta_H = 0$ , l'équilibre est stable et  $m = M/M_s = \cos(\theta) = |H_0/H_{\text{eff}}|$ . Si  $\theta_H = \pi/2$ ,  $\theta = -\pi/2$  ou  $\pi/2$ . Les différentes courbes d'hystérésis résultantes sont schématisées à la figure 3.5.

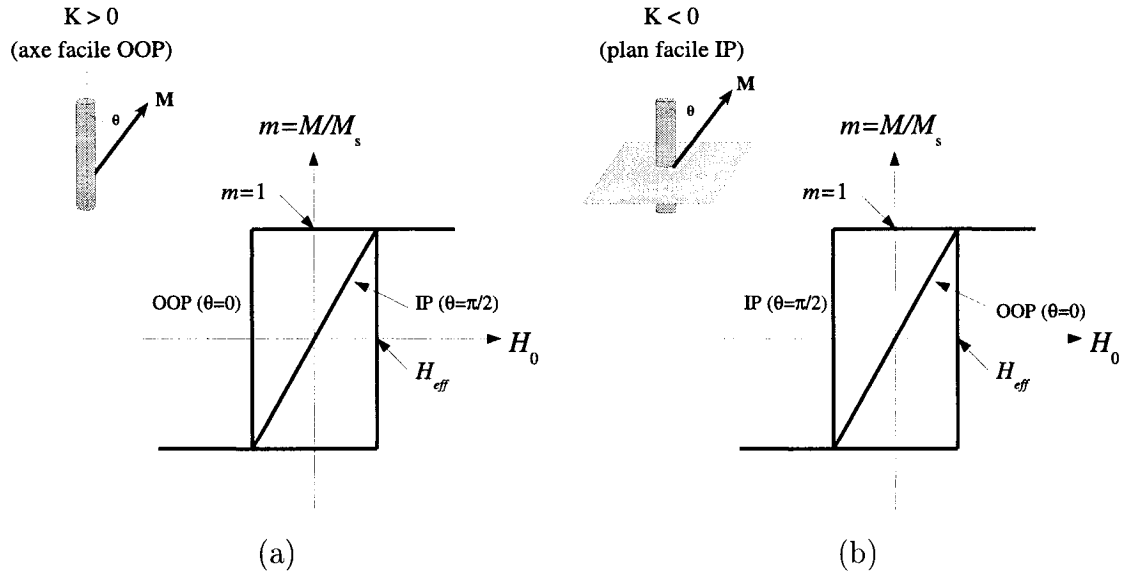


FIGURE 3.5 Courbes d'hystérésis de moment magnétiques rigides obéissant au modèle d'anisotropie uniaxiale dans le cas où la constante d'anisotropie  $K$  est positive (a) et négative (b).

### 3.3 Modélisation de la résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils

Dans cette section, nous décrirons les principes fondamentaux de la résonance ferromagnétique (FMR). Ensuite nous dériverons certaines équations permettant de quantifier le champ d'interaction inter-fils et intra-fil pour les nanofils monocouches et multicouches.

Le taux de changement du moment angulaire de spin  $\mathbf{S}$  de l'électron est égal au moment de force  $\vec{\tau}$  exercé sur la particule selon l'équation

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = \vec{\tau} \quad (3.36)$$

L'électron, lorsque soumis à un champ magnétique  $\mathbf{B}$ , subira un moment de force  $\vec{\tau} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$  entraînant la précession de l'électron. Le moment magnétique  $\mathbf{m}$  de l'électron est relié à son moment angulaire de spin  $\mathbf{S}$  par la relation  $\mathbf{m} = \gamma \mathbf{S}$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique qui s'écrit  $\gamma = g\mu_B = -g|e|\hbar/2m_e$  où  $g$  est le facteur de Landé,  $|e|$  est la charge de l'électron,  $\hbar$  est la constante de Planck et  $m_e$  est la masse de l'électron.

Dans un matériau ferromagnétique, la moyenne volumique de l'ensemble des spins est l'aimantation et s'écrit  $\mathbf{M} = \langle \mathbf{m} \rangle / V$ . Par conséquent, la dynamique de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique est

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -|\gamma|\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (3.37)$$

où  $\mathbf{H}$  est le champ (statique et dynamique) perçu par les spins.

Il existe un amortissement freinant la précession de l'aimantation qui n'est pas pris en compte dans l'équation (3.37). Il y a plusieurs équations phénoménologiques pour décrire la dynamique de l'aimantation en tenant compte de l'amortissement, par exemple l'équation de Gilbert qui s'écrit

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -|\gamma|\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H} - \frac{\alpha}{M} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \quad (3.38)$$

où  $\alpha$  est nommé paramètre d'amortissement de Gilbert.

Expérimentalement, la précession de l'aimantation est entretenue grâce à l'application d'un champ magnétique alternatif  $\mathbf{h}$  perpendiculaire au champ statique. Au moment où la combinaison champ magnétique statique/champ magnétique alternatif satisfait à la condition de résonance naturelle du système, il y a une forte absorption de l'énergie provenant du champ alternatif. C'est la condition de résonance ferromagnétique où tous les spins précèdent en phase.

Pour décrire la résonance ferromagnétique des nanofils, nous allons utiliser le formalisme de Smit et Suhl (Smit et Beljers (1955), Suhl (1955)).

À partir de l'équation (3.38) décrivant la dynamique de l'aimantation, on peut montrer (Vonsovskii (1966)) que la fréquence de résonance  $\omega_0$  pour le mode uniforme s'écrit

$$\left(\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|}\right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2(\theta_0)} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi \partial \theta} \right)^2 \right)_{\theta=\theta_0, \varphi=\varphi_0} \quad (3.39)$$

où  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $\theta_0$  est l'angle d'équilibre de l'aimantation évalué à partir de l'équation (3.29),  $|\gamma|$  est le rapport gyromagnétique et  $U$  est l'énergie magnétique du système. Les angles  $\theta$  et  $\phi$  représentent les angles polaires de l'aimantation dans un champ magnétique statique, situation décrite à la section 3.1. L'équation (3.39) est valide si l'angle de précession de l'aimantation est faible.

Si nous remplaçons les dérivées secondes (équation (3.31), (3.33) et (3.35)) dans l'équation (3.39) nous obtenons la fréquence de résonance qui s'écrit, pour  $\varphi_H = \varphi = 0$ ,

$$\left(\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|}\right)^2 = \frac{H_0 \sin(\theta_H)}{\sin(\theta_0)} \{H_0 \cos(\theta_0 - \theta_H) + H_{\text{eff}} \cos(2\theta_0)\} \quad (3.40)$$

Pour faciliter l'écriture, nous avons posé que

$$H_{\text{eff}} = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \quad (3.41)$$

et nous avons imposé  $\varphi_H = \varphi = 0$  due à la symétrie de révolution des nanofils. L'équation (3.40) peut s'écrire (voir annexe III) comme

$$\left(\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|}\right)^2 = \frac{\{H_0 \cos(\theta_0 - \theta_H) + H_{\text{eff}} \cos(2\theta_0)\}}{\{H_0 \cos(\theta_0 - \theta_H) + H_{\text{eff}} \cos^2(\theta_0)\}} \quad (3.42)$$

où  $\theta_0$  est obtenu avec l'équation (3.29). L'équation (3.42) contient les champs effectifs  $H_{\text{eff}}$  qui contribuent au champ total que subissent les nanofils. Par conséquent, en mesurant expérimentalement les champs de résonance à fréquence fixe et en fonction de l'angle  $\theta_H$ , il est possible d'obtenir les champs effectifs agissant sur les nanofils.

Dans le cas des nanofils, la situation  $\theta_0 \simeq \theta_H$  est souvent obtenue expérimentalement puisque le champ appliqué est près du champ de saturation. Lorsque  $\theta_0 \simeq \theta_H$ , l'équation (3.42) devient

$$\left(\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|}\right)^2 \simeq \left(H_0 + H_{\text{eff}} \cos(2\theta_H)\right) \left(H_0 + H_{\text{eff}} \cos^2(\theta_H)\right) \quad (3.43)$$

En particulier, si  $\theta_H = 0$  (configuration OOP) l'équation (3.43) devient

$$\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|} = H_0 + H_{\text{eff}} \quad (3.44)$$

alors que si  $\theta_H = \pi/2$  (configuration IP) l'équation (3.43) devient

$$\left(\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|}\right)^2 = H_0(H_0 - H_{\text{eff}}) \quad (3.45)$$

Également, si  $\theta_H \simeq \theta_0$ , on note que l'équation (3.42) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|} = H_0 \left\{ 1 + \frac{H_{\text{eff}} [\cos(2\theta_H) + \cos^2(\theta_H)]}{H_0} + \frac{H_{\text{eff}}^2 \cos(2\theta_H) \cos^2(\theta_H)}{H_0^2} \right\}^{1/2} \quad (3.46)$$

Dans le cas où  $H_{\text{eff}} \ll H_0$ , le dernier terme entre crochets de l'équation (3.46) devient négligeable en comparaison avec les deux premiers termes. On effectue alors le développement en série de Taylor des deux termes qui restent entre crochets. À ce moment, il est possible d'écrire l'équation (3.46) comme

$$\frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|} \simeq H_0 + \frac{H_{\text{eff}} [\cos(2\theta_H) + \cos^2(\theta_H)]}{2} \quad (3.47)$$

En utilisant l'identité trigonométrique  $\cos(2\theta_H) + \cos^2(\theta_H) = 3\cos^2(\theta_H) - 1$ , l'équation (3.47) s'écrit

$$H_0 \simeq \frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|} + \frac{H_{\text{eff}} [1 - 3\cos^2(\theta_H)]}{2} \quad (3.48)$$

L'équation (3.48) sera utile au chapitre 5 pour discuter les résultats obtenus par FMR des réseaux de nanofils multicouches.

### 3.4 Détermination expérimentale du champ effectif agissant sur les nanofils

#### 3.4.1 Détermination expérimentale du champ effectif par FMR

Le champ effectif obtenu par l'équation (3.42) dépend de la géométrie du matériau via le paramètre d'interaction  $K$  à partir duquel le champ effectif est défini (équation (3.23)). Des expressions pour  $K$  ont été développées à la section 3.1 en s'appuyant sur l'hypothèse des moments magnétiques rigides en rotation. Dans le cadre d'une expérience de résonance ferromagnétique où les champs magnétiques appliqués sont suffisants pour saturer les échantillons, l'hypothèse des moments rigides en rotation est fondée. Par conséquent, le modèle devrait s'appliquer au cas des réseaux de nanofils et le champ effectif sera donné par l'équation (3.23).

Pour estimer le champ effectif par FMR, nous procédons de la manière suivante. D'abord, nous constatons que l'équation (3.42) peut s'écrire comme

$$\begin{aligned} 0 &= H_0^2 \cos^2(\theta_0 - \theta_H) + H_0 H_{\text{eff}} \cos(\theta_0 - \theta_H) (\cos(2\theta_0) + \cos^2(\theta_0)) \\ &+ H_{\text{eff}}^2 \cos(2\theta_0) \cos^2(\theta_0) - \left( \frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.49)$$

ce qui représente une équation quadratique en  $H_0$  de la forme  $0 = aH_0^2 + bH_0 + c$ . Par conséquent, les racines de cette équation du deuxième degré nous donnent le champ de résonance. La solution physiquement acceptable s'écrit



$$\begin{aligned}
H_0 = & \frac{-H_{\text{eff}}}{2 \cos(\theta_0 - \theta_H)} (\cos(2\theta_0) + \cos^2(\theta_0)) \\
& + \frac{1}{2 \cos(\theta_0 - \theta_H)} \left\{ H_{\text{eff}}^2 (\cos(2\theta_0) - \cos^2(\theta_0))^2 + 4 \left( \frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (3.50)
\end{aligned}$$

Cette équation permet d'obtenir le champ de résonance  $H_0$  en fonction de l'angle  $\theta_H$  du champ magnétique par rapport aux nanofils. Par conséquent, en trouvant les meilleurs paramètres qui permettent de reproduire l'équation (3.50), nous aurons obtenu le champ effectif agissant sur les nanofils.

La procédure pour trouver les deux variables inconnues  $|\gamma|$  et  $H_{\text{eff}}$  consistera en la minimisation de l'écart quadratique moyen  $\Delta$  entre le champ de résonance expérimental  $H_{\text{exp}}$  et le champ de résonance  $H_{\text{reg}}$  provenant de la régression de l'équation (3.50). Concrètement, ceci revient à déterminer les paramètres  $|\gamma|$  et  $H_{\text{eff}}$  permettant de minimiser  $\Delta = \sum_i (H_{\text{exp}}^i - H_{\text{reg}}^i)^2$  où la somme sur les indices  $i$  réfère aux angles  $\theta_H^i$ . Le  $\Delta$  minimum nous indiquera que les paramètres  $|\gamma|$  et  $H_{\text{eff}}$  sont optimaux au sens des moindres carrés.

### 3.4.2 Détermination du champ effectif par VSM

Dans le cadre d'une expérience de magnétométrie par échantillon vibrant (VSM), le modèle des moments magnétiques rigides prédit des courbes d'hystérésis telles que présentées à la figure 3.5. Ces courbes ne sont pas observées expérimentalement (voir chapitre 4).

Lorsque le champ appliqué est inférieure au champ de saturation, il est possible que les composantes de l'aimantation perpendiculaires au champ appliqué soient en

moyenne nulles ce qui change le champ effectif.

Considérons que la réponse de l'échantillon non saturé est décrite par une susceptibilité intrinsèque  $\chi_{\text{int}}$  qui fait exclusion des interactions dipolaires. L'aimantation  $M$  peut s'écrire en terme du champ macroscopique  $H_{\text{mac}}$  (Kittel (2004)) comme

$$M_{\text{ip,oop}} = \chi_{\text{int}} H_{\text{mac}} = \chi_{\text{int}} \left( H_{\text{app}} - \tilde{N}_{\text{ip,oop}} M_{\text{ip,oop}} \right) \quad (3.51)$$

où  $H_{\text{app}}$  est le champ magnétique appliqué et  $\tilde{N}_{\text{ip}}$  et  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  sont les facteurs de désaimantation effectifs dans la direction IP ( $\theta = \pi/2$ ) et OOP ( $\theta = 0$ ) respectivement. Ceux-ci incluent tous les champs d'interaction dipolaires (champ inter-fils, champ intra-fil et champ de désaimantation) et dépendent des paramètres géométriques.

À l'aide de l'équation (3.51), nous pouvons isoler l'aimantation et écrire

$$\chi_{\text{ip,oop}} = \frac{M_{\text{ip,oop}}}{H_{\text{app}}} = \frac{\chi_{\text{int}}}{1 + \chi_{\text{int}} \tilde{N}_{\text{ip,oop}}} \quad (3.52)$$

où  $\chi_{\text{ip}}$  ( $\chi_{\text{oop}}$ ) est la pente de la courbe d'hystérésis dans la direction IP (OOP) et correspond à la susceptibilité apparente dans la direction IP (OOP). En résolvant l'équation (3.52) pour  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  et  $\tilde{N}_{\text{ip}}$ , on obtient

$$\tilde{N}_{\text{oop}} = \frac{1 - \chi_{\text{oop}}/\chi_{\text{int}}}{\chi_{\text{oop}}} \quad (3.53)$$

$$\tilde{N}_{\text{ip}} = \frac{1 - \chi_{\text{ip}}/\chi_{\text{int}}}{\chi_{\text{ip}}} \quad (3.54)$$

Si l'on soustrait (3.53) de (3.54), on élimine  $\chi_{\text{int}}$  et on obtient

$$\tilde{N}_{\text{ip}} - \tilde{N}_{\text{oop}} = \frac{1 - \chi_{\text{ip}}/\chi_{\text{oop}}}{\chi_{\text{ip}}} \quad (3.55)$$

En utilisant l'équation (3.11), on peut aussi écrire l'équation (3.55) comme

$$\tilde{N}_{\text{oop}} = \frac{\chi_{\text{ip}} - 2 + 2\chi_{\text{ip}}/\chi_{\text{oop}}}{3\chi_{\text{ip}}} \quad (3.56)$$

En multipliant l'équation (3.55) par  $M_s$  et en utilisant l'équation (3.23), on a

$$H_{\text{eff}} = M_s \left( \tilde{N}_{\text{ip}} - \tilde{N}_{\text{oop}} \right) = M_s \frac{1 - \chi_{\text{ip}}/\chi_{\text{oop}}}{\chi_{\text{ip}}} \quad (3.57)$$

À partir d'une courbe d'hystérésis, on obtient le graphe  $M/M_s$  en fonction du champ appliqué. Par conséquent, les pentes des courbes d'hystérésis dans la direction IP et OOP sont normalisées par  $M_s$  et s'écrivent  $\tilde{\chi}_{\text{ip}} = \chi_{\text{ip}}/M_s$  et  $\tilde{\chi}_{\text{oop}} = \chi_{\text{oop}}/M_s$ . L'équation (3.57) devient alors

$$H_{\text{eff}} = \frac{1 - \tilde{\chi}_{\text{ip}}/\tilde{\chi}_{\text{oop}}}{\tilde{\chi}_{\text{ip}}} \quad (3.58)$$

ce qui nous permet d'estimer le champ effectif par des mesures de magnétométrie VSM.

Dans la mesure où la méthode des susceptibilité apparente est applicable, c'est-à-dire que les équations (3.52) et (3.51) sont valides, les courbes d'hystérésis seraient celles présentées à la figure 3.6.

Ces courbes sont beaucoup plus fidèles aux courbes d'hystérésis expérimentales obtenues par VSM, comme nous le verrons au chapitre suivant. Cependant, le présent

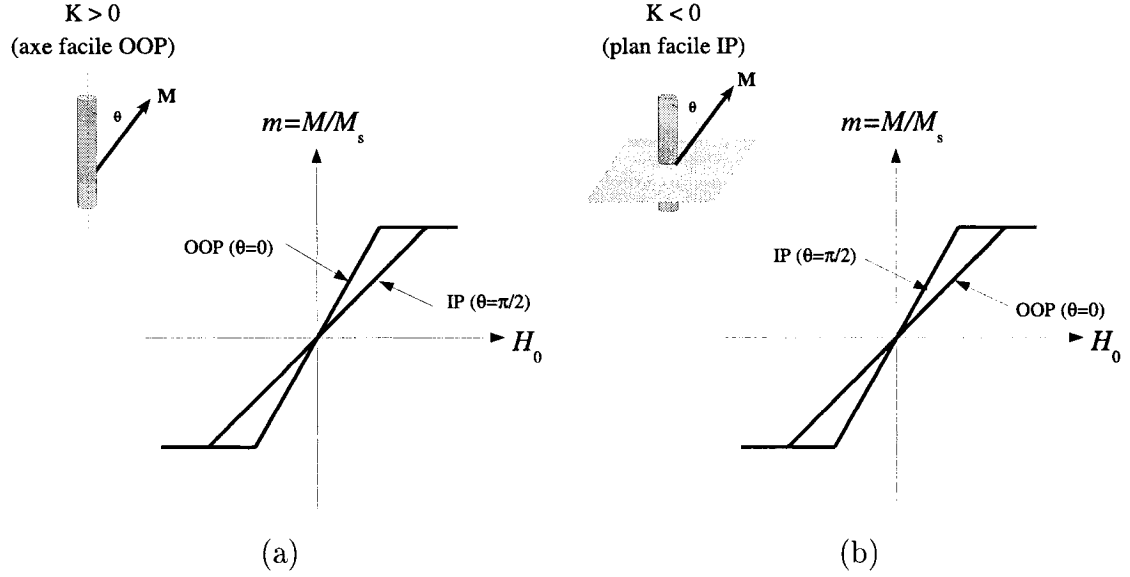


FIGURE 3.6 Courbes d'hystérésis idéalisées de particules obéissant au modèle des susceptibilités apparentes dans le cas où la constante d'anisotropie  $K$  est positive (a) et négative (b).

modèle ne permet pas d'expliquer la coercivité ni l'approche à la saturation.

### 3.5 Résumé : procédure d'analyse

Un modèle de champ effectif basé sur les interactions dipolaires a d'abord été établi à la section 3.1 du présent chapitre. Les équations (3.19), (3.20) et (3.25) sont les plus importantes de cette section. Les deux premières permettent de calculer les facteurs de désaimantation effectifs (et donc le champ effectif) des réseaux de nanofils monocouches et multicouches respectivement. La dernière équation (équation (3.25)) nous a permis d'écrire la densité d'énergie magnétique en terme des interactions dipolaires et du champ magnétique appliqué.

Dans le cas de la résonance ferromagnétique et de la magnétométrie VSM, les équations principales sont les équations (3.42) et (3.58) respectivement puisqu'elles

nous permettent de déterminer le champ effectif expérimentalement.

Le champ effectif obtenu par FMR et par VSM est lié au facteur de désaimantation effectif  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  par  $M_s$  via l'équation (3.23). Nous avons donc deux façons indépendantes d'obtenir le champ effectif. De plus, pour une configuration particulière du réseau, il est possible de calculer les facteurs de désaimantation effectifs à l'aide des équations (3.19) et (3.20) et donc d'obtenir le champ effectif avec l'équation (3.23).

En résumé, les équations établies au cours de ce chapitre nous permettent de :

1. Quantifier les facteurs de désaimantation effectifs en fonction des paramètres géométriques du réseau
2. Modéliser la résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils à partir d'un modèle de moments magnétiques rigides
3. Modéliser les courbes hystérésis à partir d'un modèle de susceptibilité apparente

## CHAPITRE 4

### MAGNÉTOMÉTRIE DES RÉSEAUX DE NANOFILS MAGNÉTIQUES

Depuis son invention par Foner (1959), le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) a connu plusieurs améliorations à tous les points de vu et il est maintenant devenu un outil de caractérisation de routine pour les échantillons magnétiques. Au cours de ce chapitre, nous effectuerons une revue du fonctionnement du VSM, nous décrirons le VSM utilisé dans le cadre de cette recherche puis nous présenterons les résultats de magnétométrie pour les réseaux de nanofils.

#### 4.1 Montage et procédure expérimentale

##### 4.1.1 Fonctionnement du magnétomètre à échantillon vibrant

Nous savons par la loi de Lenz qu'une variation de flux magnétique dans une bobine induit une force électro-motrice aux bornes de cette bobine de manière à compenser la variation de flux. C'est sur ce principe fondamental que fonctionne le VSM. Un échantillon magnétique vibre à une fréquence angulaire  $\omega$  ce qui induit une variation de flux magnétique et donc une différence de potentiel  $V$  aux bornes des bobines de détection. Il s'agit alors de relier le moment magnétique à cette différence de potentiel.

Nous savons que la différence de potentiel  $V$  générée aux bornes d'une bobine par une variation de flux magnétique s'écrit

$$V = -\frac{\partial \phi}{\partial t} = C \frac{\partial B}{\partial t} \quad (4.1)$$

où  $\phi$  est le flux magnétique,  $B$  est la densité de flux magnétique et  $C$  est une constante. Comme la variation de flux est sinusoïdale de fréquence angulaire  $\omega$  et proportionnelle au moment magnétique  $m$  de l'échantillon, nous pouvons écrire que

$$V = C\omega m \sin(\omega t) \quad (4.2)$$

où  $C$  est une constante. En connaissant  $\omega$  et en mesurant la tension  $V$ , nous pouvons déterminer la constante  $C$  avec un échantillon de calibration de moment magnétique connu. Lorsque  $C$  est obtenu, nous pouvons alors déterminer le moment magnétique de l'échantillon inconnu.

#### 4.1.2 Description du VSM

Dans le cadre de cette recherche nous avons utilisé un VSM modèle EV9 de la compagnie ADE Technologies pour effectuer les mesures de magnétométrie.

##### Légende :

1. Système d'acquisition de données
2. Cabinet de contrôle
3. Tête du VSM
4. Electroaimant
5. Réservoir d'azote liquide

La communication entre les appareils ainsi que la prise de données se fait à l'aide

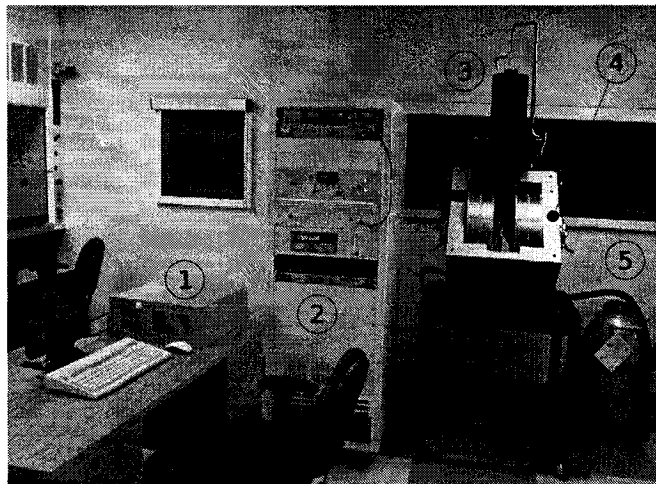


FIGURE 4.1 VSM modèle EV9 de la compagnie ADE Technologies utilisé pour les mesures de magnétométrie.

d'un logiciel d'acquisition de données fourni par la compagnie ADE Technologies.

Pour des échantillons de très faible moment magnétique, le signal enregistré par les bobines peut être de l'ordre de quelques dizaines de microvolts. Il faut donc amplifier le signal pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. À l'aide d'un amplificateur en détection synchrone (Lock-in amplifier modèle SR830 DSP de la compagnie Stanford Research Systems), il est possible d'isoler et d'amplifier le signal de fréquence  $\omega$  provenant de l'échantillon et de rejeter les signaux à des fréquences différentes de  $\omega$ .

Dans le cabinet de contrôle, il y a également un gaussmètre conçu par la compagnie ADE Technologies. Une sonde à effet Hall située entre la bobine de détection gauche et le pôle gauche de l'électroaimant permet de récolter et d'acheminer le signal provenant du champ magnétique statique au gaussmètre. Le cabinet contient aussi un amplificateur audio haute performance de type Crest Performance Power Amplifier modèle CPX900 permettant de faire vibrer une membrane située à l'intérieur de la tête de l'électroaimant. C'est cette membrane qui viendra faire vibrer la tige soutenant l'échantillon. De plus, la tête contient 1) des bobines de compensation pour les



vibrations internes et externes à la tête et 2) des bobines pour mesurer l'amplitude de vibration de la tige. Finalement, est attaché à la tête un système motorisé qui permet de mesurer le moment magnétique de l'échantillon en fonction de l'angle.

Finalement le cabinet de contrôle contient la source de courant pour alimenter les bobines de l'électroaimant. Une source de tension Power Ten P83C 160V-60A alimente un amplificateur de puissance de type Copley Controls modèle 231P. L'ensemble source de tension et amplificateur de puissance est ce qu'on appelle la source de courant de l'électroaimant. Il s'agit d'une source bipolaire qui nous permet de balayer de -2.7 à 2.7 T avec une transition continue à zéro Tesla.

Maintenant, regardons un peu plus en détail la forme des bobines de détection. Nous savons qu'elles sont constituées de quatre bobines positionnées comme sur le schéma suivant.

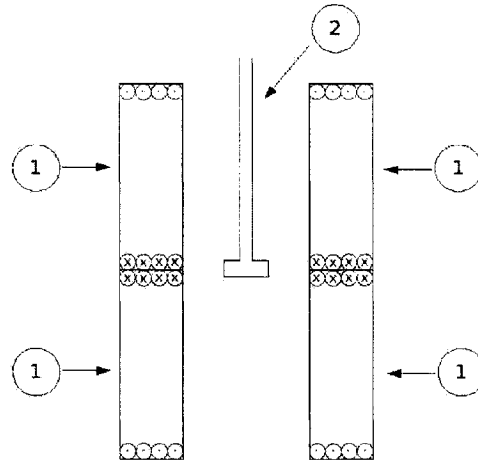


FIGURE 4.2 Représentation schématique des bobines de détection d'un magnétomètre à échantillon vibrant.

Légende :

1. Bobines de détection
2. Tige de quartz

L'enroulement des bobines du haut est à contresens de l'enroulement des bobines du bas. Ceci permet d'ajouter la contribution des bobines du haut et du bas de la manière suivante. Partant du milieu, si l'échantillon descend, les bobines du haut perçoivent une diminution de flux alors le courant généré compensera la diminution de flux. Cependant, les bobines du bas perçoivent une augmentation de flux alors le courant généré doit compenser cette augmentation. Puisque le courant dans les bobines du haut et du bas est de sens contraire mais que l'enroulement des fils conducteurs est également de sens contraire, au total les signaux des bobines du haut et du bas s'additionnent ce qui entraîne une augmentation du signal perçu.

#### 4.1.3 Définitions et unités de mesure

Pour la suite du document, nous allons établir quelques définitions à partir des paramètres mesurés au VSM. À la figure 4.3 nous présentons une courbe d'hystérésis idéalisée et une courbe mesurée au VSM d'un réseau de nanofils de Ni lorsque le champ appliqué est parallèle aux fils.

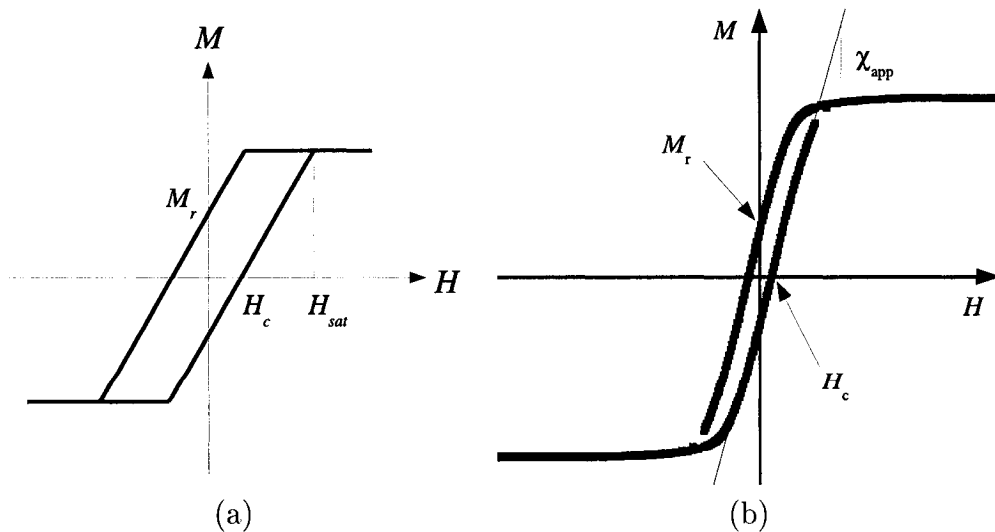


FIGURE 4.3 Courbe d'hystérésis idéalisée (a) et mesurée au VSM (b).

À partir des courbes d'hystérésis mesurées au VSM, il est possible de définir quelques paramètres.

Définition des paramètres expérimentaux mesurés au VSM :

- Aimantation rémanente ( $M_r$ ) : Partant de la saturation, l'aimantation rémanente correspond à l'aimantation lorsque le champ appliqué est nul.
- Champ coercitif ( $H_c$ ) : Partant de la saturation, le champ coercitif correspond au champ magnétique appliqué lorsque l'aimantation de l'échantillon est nulle.
- Susceptibilité apparente ( $\chi_{app}$ ) : La susceptibilité apparente correspond à la pente de la courbe près de la coercivité.
- Champ de saturation ( $H_{sat}$ ) : Si l'on trace une droite horizontale à haut champ, le champ de saturation correspond au champ magnétique qu'il faut appliquer pour que la droite associée à la susceptibilité apparente intersecte la droite horizontale.

Nous établirons également une convention pour décrire les échantillons. Lorsque le champ magnétique est parallèle (perpendiculaire) à la couche mince, nous dirons que nous sommes en configuration IP (OOP) pour *in-plane* (*out-of-plane*). Pour les réseaux de nanofils, nous dirons que nous sommes en configuration IP (OOP) lorsque le champ magnétique sera perpendiculaire (parallèle) aux nanofils. Dans le cas des microfils, la configuration IA (OOA) sera la direction parallèle (perpendiculaire) à l'axe du fil pour *in-axis* (*out-of-axis*). De plus,  $d$  sera le diamètre des nanofils,  $r$  le rayon,  $D$  la distance interfils et  $L$  la longueur des nanofils.

Les unités de mesure dans le domaine du magnétisme sont souvent exprimés en système CGS et non en système international SI. Dans ce qui suivra, le champ magnétique  $H$  sera exprimé en Oe ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ) et l'aimantation  $M$  sera exprimé en emu/cm<sup>3</sup> ( $1 \text{ emu/cm}^3 = 1 \text{ kA/m}$ ).

#### 4.1.4 Procédure expérimentale

En première instance, nous calibrons le VSM à l'aide d'un disque de calibration de Ni de moment magnétique connu. Ensuite nous mesurons la courbe d'hystérésis de l'échantillon puis nous obtenons la courbe d'hystérésis de la tige sans échantillon. Nous pouvons ensuite soustraire le signal provenant de la tige. Il faut également soustraire la contribution du substrat.

À partir des courbes d'hystérésis, nous pouvons en déduire la susceptibilité apparente et donc le champ effectif selon le modèle présenté au chapitre 3. La procédure que nous utiliserons pour obtenir la susceptibilité apparente est la suivante. D'abord nous choisissons une région linéaire près de la coercivité du graphe  $M/M_s$  v.s.  $H$  et nous déterminons la meilleure droite  $M/M_s = aH + b$ . Ensuite nous effectuons une translation de la droite pour que l'équation devienne  $M/M_s = aH$ . Le paramètre  $a$  correspond à la susceptibilité apparente normalisée ( $\tilde{\chi}_{ip}$  ou  $\tilde{\chi}_{oop}$  dans la direction IP ou OOP respectivement). La région linéaire est choisie sur la branche inférieure de la courbe d'hystérésis, donc celle qui va de  $-H_{sat}$  vers  $+H_{sat}$ . Dans la mesure où il est impossible de prendre la branche inférieure de la courbe d'hystérésis (par exemple si la courbe d'hystérésis est très arrondie), nous prendrons la branche supérieure.

Pour les couches minces, il est difficile de mesurer avec précision le volume total alors une approche différente a été préconisée pour estimer  $M_s$ . La procédure expérimentale est la suivante. D'abord une couche mince du même alliage que les nanofils est obtenue. Ensuite on obtient la courbe d'hystérésis lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de la couche. Nous supposons que la couche mince obéit au modèle de Stoner-Wohlfarth (SW). Comme l'épaisseur des couches minces est entre 300 et 400 nm et la largeur est environ 2 mm, le facteur de désaimantation  $N_{oop}$  associé à la forme vaut 0,00 en utilisant l'équation (3.12). Par conséquent,  $H_{eff}$  vaut  $-M_s$  en utilisant l'équation (3.23). Dans le modèle de SW

(section 3.2),  $M_{\text{oop}}/M_s = |H_{\text{app}}/M_s|$  où  $H_{\text{app}}$  est le champ magnétique appliqué. L'aimantation  $M_{\text{oop}}$  atteint  $M_s$  lorsque le champ appliqué  $H_{\text{app}}$  atteint le champ de saturation  $H_{\text{sat}}$ . Dans ce cas  $H_{\text{sat}}$  vaut  $M_s$ . Pour obtenir  $H_{\text{sat}}$ , on débute avec un graphe  $M/M_s$  vs  $H_{\text{app}}$ , on trace une droite sur la région linéaire de la courbe d'hystérésis près de la coercivité et on extrapole la droite jusqu'à la ligne horizontale correspondant à  $M_{\text{oop}}/M_s = 1$ . Le champ magnétique à l'intersection des deux droites est associé au champ de saturation et donc à  $M_s$ .

Dans le cas des microfils,  $M_s$  est estimé en divisant le moment magnétique à haut champ (près de la saturation) par le volume du fil. La valeur de  $M_s$  obtenue de cette façon sera comparée à celle obtenue selon le modèle de SW en effectuant la même procédure qu'au paragraphe précédent. Cependant, il faut utiliser l'équation (3.13) pour déterminer  $N_{\text{oop}}$  des microfils puisque ces derniers sont associés à des ellipsoïdes prolates.

Comme le champ effectif est estimé à partir des pentes des courbes d'hystérésis dans la direction IP et OOP, l'erreur sur  $H_{\text{eff}}$  est estimée en faisant varier les pentes autour de celles donnant la meilleure droite. Ceci nous donne une estimation de l'incertitude sur  $H_{\text{eff}}$ . Comme le facteur de désaimantation effectif  $N_{\text{oop}}$  est obtenu à partir de  $H_{\text{eff}}$  et  $M_s$  en utilisant l'équation (3.23), l'incertitude sur  $N_{\text{oop}}$  sera donnée par la somme des incertitudes relatives de  $H_{\text{eff}}$  et  $M_s$ .

## 4.2 Caractérisation des nanofils monocouches

Nous allons déterminer les propriétés magnétostatiques des ensembles de nanofils monocouches par magnétométrie VSM et nous comparerons les ensembles de nanofils aux couches minces et aux microfils des mêmes alliages afin de déterminer l'effet du réseau sur les propriétés des nanofils.

Les microfils de Ni ont été achetés de la compagnie Alfa Aesar, ils possèdent une pureté de 99,994%, ont un diamètre de 100 microns et ont été coupés pour obtenir une longueur totale de 2 mm. Comme nous n'avions pas de microfils de CoFeB ayant la même composition que les nanofils, nous avons utilisé des microfils MXT de  $\text{Co}_{80.89}\text{Fe}_{4.38}\text{Si}_{8.69}\text{B}_{1.52}\text{Nb}_{4.52}$  de 34 microns de diamètre pour fins de comparaison (Melo (2003)). Les microfils de CoFeSiBNb ont été coupés à une longueur de 2 mm. Puisque la composition atomique n'est pas la même que pour les nanofils, nous ne pouvons pas faire de comparaison entre les aimantations à saturation. Cependant, les deux matériaux sont amorphes et très doux alors nous pouvons faire une comparaison qualitative entre les courbes d'hystérésis résultantes.

En ce qui concerne les couches minces de Ni et de CoFeB, elles ont été obtenues par électrodéposition pulsée en mode galvanostatique selon la méthode décrite au chapitre 2 et aucun traitement n'a été effectué sur les couches minces après le dépôt. Les épaisseurs sont environ 300 à 400 nm et la surface est environ 2 mm par 2 mm.

Les réseaux de nanofils dans la matrice d'alumine ont été coupés pour obtenir une surface d'environ 2 mm par 2 mm. Les réseaux de nanofils de Ni font 15 microns de longueur alors que les nanofils de CoFeB font 8 microns de longueur. Le diamètre moyen des nanofils est de 170 nm alors que la distance inter-fils est de 330 nm (voir section 1.4 et 2.5 pour obtenir plus de détails sur la membrane d'alumine et le réseau de nanofils).

Nous présentons à la figure 4.4 les courbes d'hystérésis pour une couche mince, un microfil et un réseau de nanofils de Ni. À toutes les courbes d'hystérésis, nous avons juxtaposé un schéma indiquant la direction du champ magnétique appliqué.

Pour une sphère de calibration de Ni de 2.838 mm de diamètre provenant du Natio-

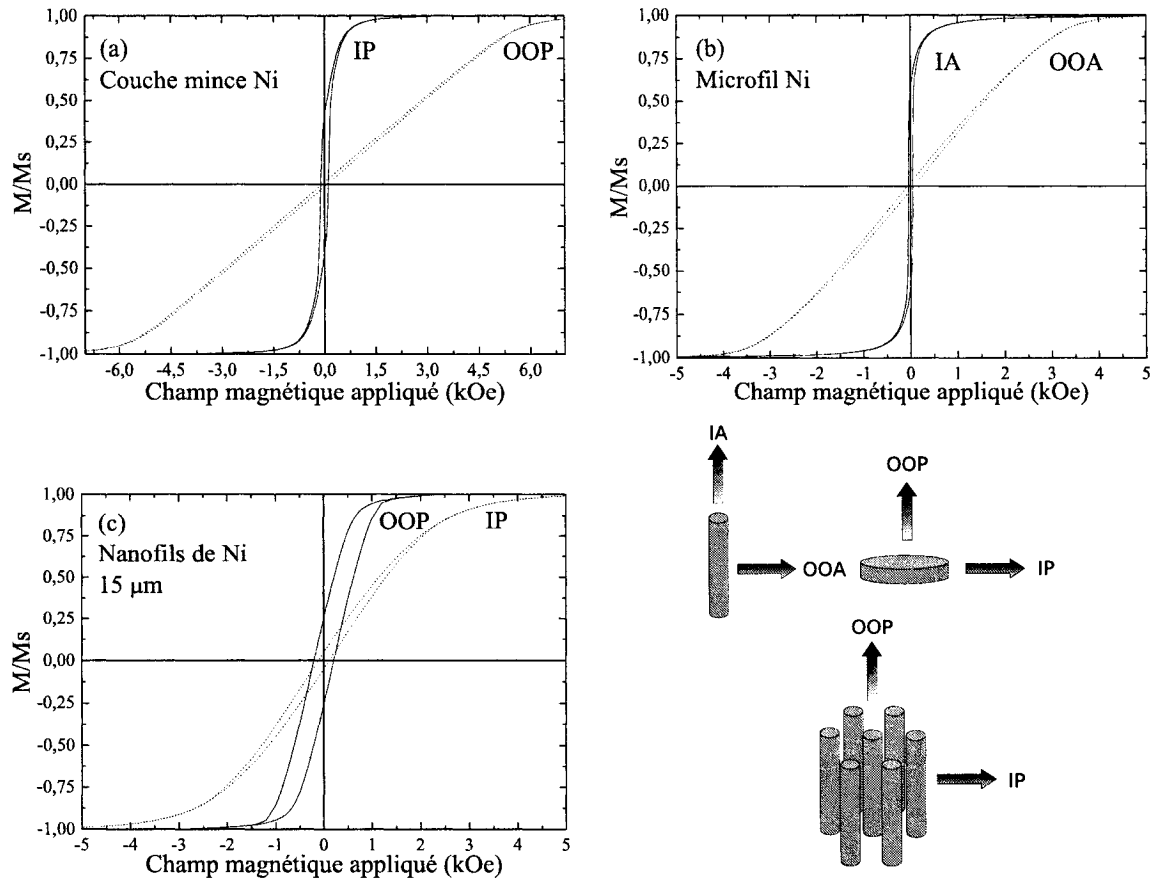


FIGURE 4.4 Courbes d'hystérésis d'une couche mince (a), d'un microfil (b) et d'un réseau de nanofils de Ni (c) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

nal Institute of Standards and Technology<sup>1</sup>,  $M_s = 490 \text{ emu/cm}^3$  à température de la pièce alors que nous avons 460 pour la couche mince en utilisant la procédure décrite à la section 4.1.4. Pour le microfil, on obtient une aimantation à saturation de 470  $\text{emu/cm}^3$  en divisant le moment magnétique par le volume. Les valeurs d'aimantation à saturation obtenues expérimentalement pour la couche mince et le microfil sont semblables à celle du Ni massif (sphère de Ni). L'erreur sur l'estimation de  $M_s$  dans le cas du microfil est estimée à 2%. Comme le seuil de sensibilité du VSM est de  $5 \times 10^{-6} \text{ emu}$  et que le moment magnétique des échantillons est d'au moins  $10^{-3}$

<sup>1</sup>Pour plus d'informations sur la sphère de calibration de Ni, le lecteur est référé au site web <https://srmors.nist.gov/>.

emu, l'erreur sur l'estimation de  $M_s$  est principalement attribuée à l'estimation du volume du fil. Dans le cas de la couche mince, il est difficile d'estimer l'incertitude et donc nous serons un peu plus conservateur que dans le cas du microfil en posant l'erreur à 3% sur  $M_s$ .

Étant donnée la difficulté d'estimer adéquatement le volume des nanofils et donc l'aimantation à saturation, nous considérerons que l'aimantation à saturation des nanofils de Ni est la même que celle de la couche mince de Ni (460 emu/cm<sup>3</sup>).

Le champ effectif a été obtenu à l'aide de l'équation (3.58) tandis que les facteurs de désaimantation  $\tilde{N}_{oop}$  et  $\tilde{N}_{ip}$  ont été calculés en utilisant l'équation (3.23) et (3.11). Pour la couche mince et le réseau de nanofils, l'aimantation à saturation a été considérée égale à 460 emu/cm<sup>3</sup> alors que pour le microfil de Ni nous considérons une aimantation à saturation de 470 emu/cm<sup>3</sup>. Les résultats obtenus par VSM de la couche mince de Ni, du microfil de Ni et du réseau de nanofils de Ni (15 microns de longueur) sont résumés au tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 Propriétés quasi-statiques des échantillons de Ni obtenues par magnétométrie VSM.

Géométrie	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> ) (kA/m)	$\tilde{N}_{ip}$	$\tilde{N}_{oop}$	$\Delta\tilde{N}$	$H_{eff}$ (Oe) ( $\times 1000/4\pi$ A/m)
Couche mince Ni	460	0,01	0,97	-0,96	-5500
Microfil Ni	470	0,50	0,00	0,50	3100
Nanofils Ni	460	0,42	0,16	0,26	1500

Le réseau de nanofils de Ni possède un facteur de désaimantation effectif de 0,42 et 0,16 dans la direction OOP et IP respectivement, donc des valeurs entre celles pour le microfil et la couche mince. Si les nanofils sont considérés comme des ellipsoïdes prolates de 15 microns de longueur et de 170 nm de diamètre, alors le facteur de désaimantation associé à la forme du nanofil vaut  $N_{oop} = 0,00$  en utilisant l'équation (3.13). Par conséquent, l'interaction dipolaire inter-fils a pour effet d'augmenter



le facteur de désaimantation selon l'axe du nanofil et de diminuer le facteur de désaimantation dans la direction perpendiculaire au fil.

On note également la présence d'un champ coercitif sur les courbes d'hystérésis présentées à la figure (4.4). On rappelle cependant que notre modèle ne permet pas d'expliquer la coercivité des échantillons.

L'erreur sur le champ effectif est estimée en faisant varier la pente autour de celle donnant la meilleure droite. On obtient typiquement une variation de 2% sur le champ effectif pour le réseau de nanofils de Ni. En tenant compte de l'incertitude sur l'aimantation (environ 3%), on obtient une incertitude sur le facteur de désaimantation  $N_{oop}$  d'environ 5%.

Nous présentons à la figure 4.5 les courbes d'hystérésis pour une couche mince de CoFeB, un microfil de CoFeSiBNb et un réseau de nanofils de CoFeB dont les nanofils font 8 microns de longueur.

Pour la couche mince de CoFeB, nous obtenons une l'aimantation à saturation de 1200 emu/cm<sup>3</sup> en utilisant la procédure décrite à la section 4.1.4 ce qui est très semblable à celle rapportée par Ciureanu *et al.* (2005). En ce qui concerne le microfil, nous obtenons une valeur de  $M_s$  de 600 emu/cm<sup>3</sup> à l'aide du modèle de Stoner-Wohlfarth (voir section 4.1.4). La valeur obtenue de cette façon est inférieure à celle rapportée par Melo (2003) (660 emu/cm<sup>3</sup>).

Étant donnée la difficulté à mesurer le volume des nanofils et donc à calculer l'aimantation à saturation, nous considérerons que l'aimantation à saturation des nanofils de CoFeB est la même que celle de la couche mince de CoFeB (1200 emu/cm<sup>3</sup>).

Le champ effectif a été obtenu à l'aide de l'équation (3.58) tandis que les facteurs de désaimantation  $\tilde{N}_{oop}$  et  $\tilde{N}_{ip}$  ont été calculés en utilisant l'équation (3.23) et (3.11). Pour la couche mince et le réseau de nanofils, l'aimantation à saturation a

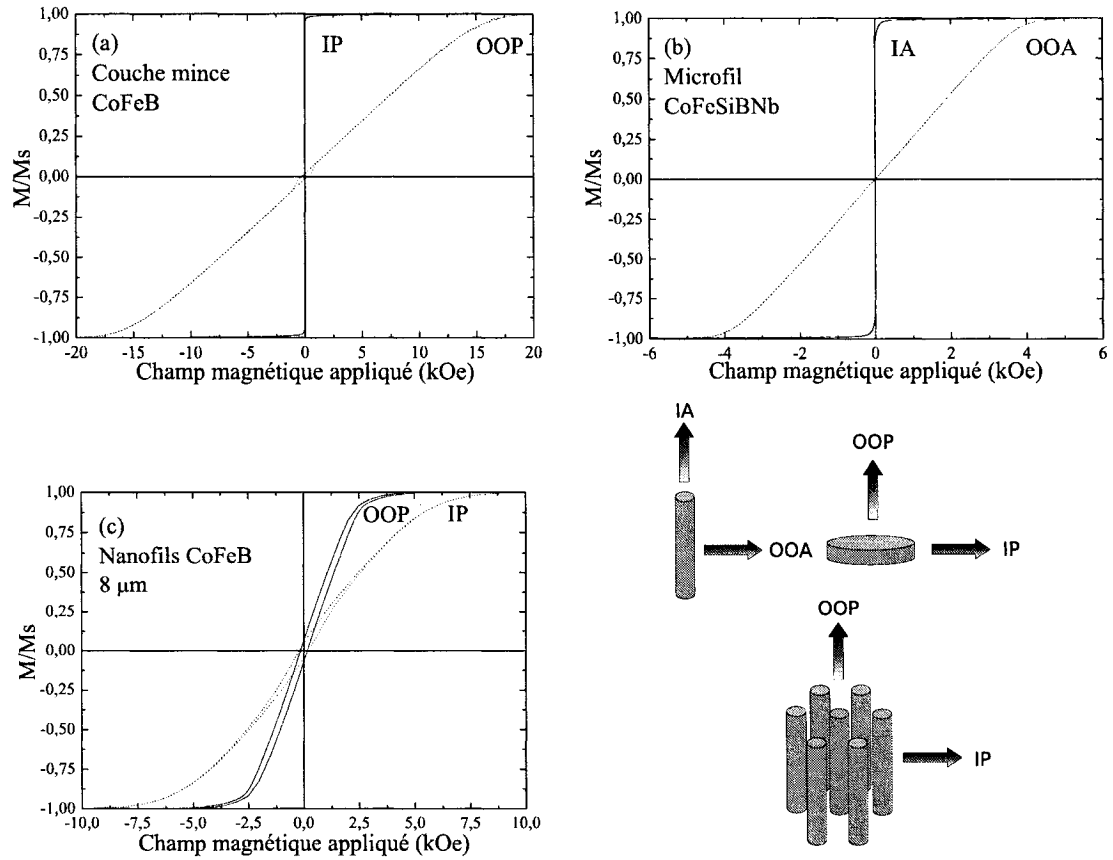


FIGURE 4.5 Courbes d'hystérésis pour une couche mince de CoFeB (a), un microfil de CoFeSiBNb (b) et un réseau de nanofils de CoFeB (c) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

été considérée égale à  $1200 \text{ emu/cm}^3$  alors que pour le microfil de CoFeSiBNb nous considérons une aimantation à saturation de  $600 \text{ emu/cm}^3$ . Le tableau 4.2 résume les résultats de magnétométrie VSM pour la couche mince de CoFeB, le microfil de CoFeSiBNb ainsi que les nanofils de CoFeB.

Le réseau de nanofils de CoFeB possède un facteur de désaimantation effectif de 0,42 et 0,17 dans la direction IP et OOP respectivement. Si les nanofils sont considérés comme des ellipsoïdes prolates de 8 microns de longueur et de 170 nm de diamètre, alors on calcule un facteur de désaimantation associé à la forme de  $N_{\text{oop}} = 0,00$  en utilisant l'équation (3.13). Par conséquent, l'interaction dipolaire inter-fils a pour ef-

TABLEAU 4.2 Propriétés quasi-statiques des échantillons de CoFeB obtenues par magnétométrie VSM.

Géométrie	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> ) (kA/m)	$N_{ip}$	$N_{oop}$	$\Delta N$	$H_{eff}$ (Oe) ( $\times 1000/4\pi$ A/m)
Couche mince CoFeB	1200	0,00	1,00	-1,00	-15 500
Microfil CoFeSiBNb	600	0,50	0,00	0,50	3800
Nanofils CoFeB	1200	0,42	0,17	0,25	3800

fet d'augmenter le facteur de désaimantation dans la direction des fils et de diminuer le facteur de désaimantation dans la direction perpendiculaire aux fils.

Comme pour le réseau de nanofils de Ni, l'erreur sur le champ effectif est estimée en faisant varier la pente autour de celle donnant la meilleure droite. On obtient typiquement une variation de 3% sur le champ effectif pour le réseau de nanofils de CoFeB. En tenant compte de l'incertitude sur l'aimantation (environ 3%), on obtient une incertitude sur le facteur de désaimantation  $N_{oop}$  d'environ 6%.

### 4.3 Caractérisation des nanofils multicouches

Nous allons maintenant étudier les propriétés magnétiques des réseaux de nanofils multicouches par magnétométrie VSM. Nous étudierons les multicouches Ni/Cu et ensuite les multicouches CoFeB/Cu.

Le champ d'interaction inter-fils et intra-fil peut être très important dans le cas des nanofils multicouches et nous donne un moyen de contrôler la réponse magnétique des matériaux. Pour démontrer qu'il est possible de contrôler la réponse magnétique par le biais des champs d'interaction dipolaires, nous avons obtenu des réseaux de nanofils multicouches de Ni/Cu en faisant varier le rapport  $h_{Ni}/h_{Cu}$  (épaisseur moyenne des couches de Ni sur l'épaisseur moyenne des couches de Cu). En faisant varier le rapport  $h_{Ni}/h_{Cu}$ , nous avons suivi l'évolution de l'axe facile et de l'axe

difficile par des mesures de magnétométrie VSM. À la figure 4.6 nous retrouvons les courbes d'hystérésis pour les nanofils multicouches Ni/Cu. Nous avons également présenté les courbes d'hystérésis pour une sphère de Ni de 2,383 mm de diamètre (provenant du National Institute of Standards and Technology) ainsi qu'un réseau de nanofils de Ni de 15 microns de longueur pour fins de comparaison.

Le champ effectif a été obtenu à l'aide de l'équation (3.58) tandis que les facteurs de désaimantation  $\tilde{N}_{oop}$  et  $\tilde{N}_{ip}$  ont été calculés en utilisant l'équation (3.23) et (3.11). L'aimantation à saturation des disques de Ni d'un nanofil multicouches est considérée identique à celle des nanofils monocouches de Ni (460 emu/cm<sup>3</sup>). Pour tous les nanofils multicouches, le diamètre moyen des nanofils est de 170 nm, la distance inter-fils moyenne est de 330 nm et les échantillons font environ 2 mm par 2 mm. Le tableau 4.3 résume les résultats obtenus par VSM des nanofils multicouches Ni/Cu.

TABLEAU 4.3 Propriétés quasi-statiques des nanofils multicouches Ni/Cu, des nanofils de Ni et de la sphère de Ni obtenues par magnétométrie VSM.

Géométrie	$N$	$h_{Ni}$ (nm)	$h_{Cu}$ (nm)	$\tilde{N}_{ip}$	$\tilde{N}_{oop}$	$\Delta N$	$H_{eff}$ (Oe) ( $\times \frac{1000}{4\pi}$ A/m)
Sphère Ni	-	-	-	0,33	0,33	0,00	0,00
Nanofils Ni	1	15000	-	0,42	0,16	0,26	1500
Ni/Cu G	500	100	10	0,37	0,26	0,17	900
Ni/Cu C	500	20	10	0,35	0,30	0,05	300
Ni/Cu L	50	30	35	0,31	0,38	-0,07	-400

La figure 4.6a montre les courbes d'hystérésis d'une sphère de Ni lorsque l'échantillon est tourné de 0, 30, 60 et 90° par rapport au champ magnétique statique. Nous voyons que les courbes d'hystérésis sont superposées pour tous les angles ce qui signifie que la sphère est bien sphérique, que le facteur de désaimantation vaut 1/3 dans toutes les directions et que le champ effectif est nul. À la figure 4.6b, nous voyons deux courbes d'hystérésis distinctes selon la direction OOP et IP pour

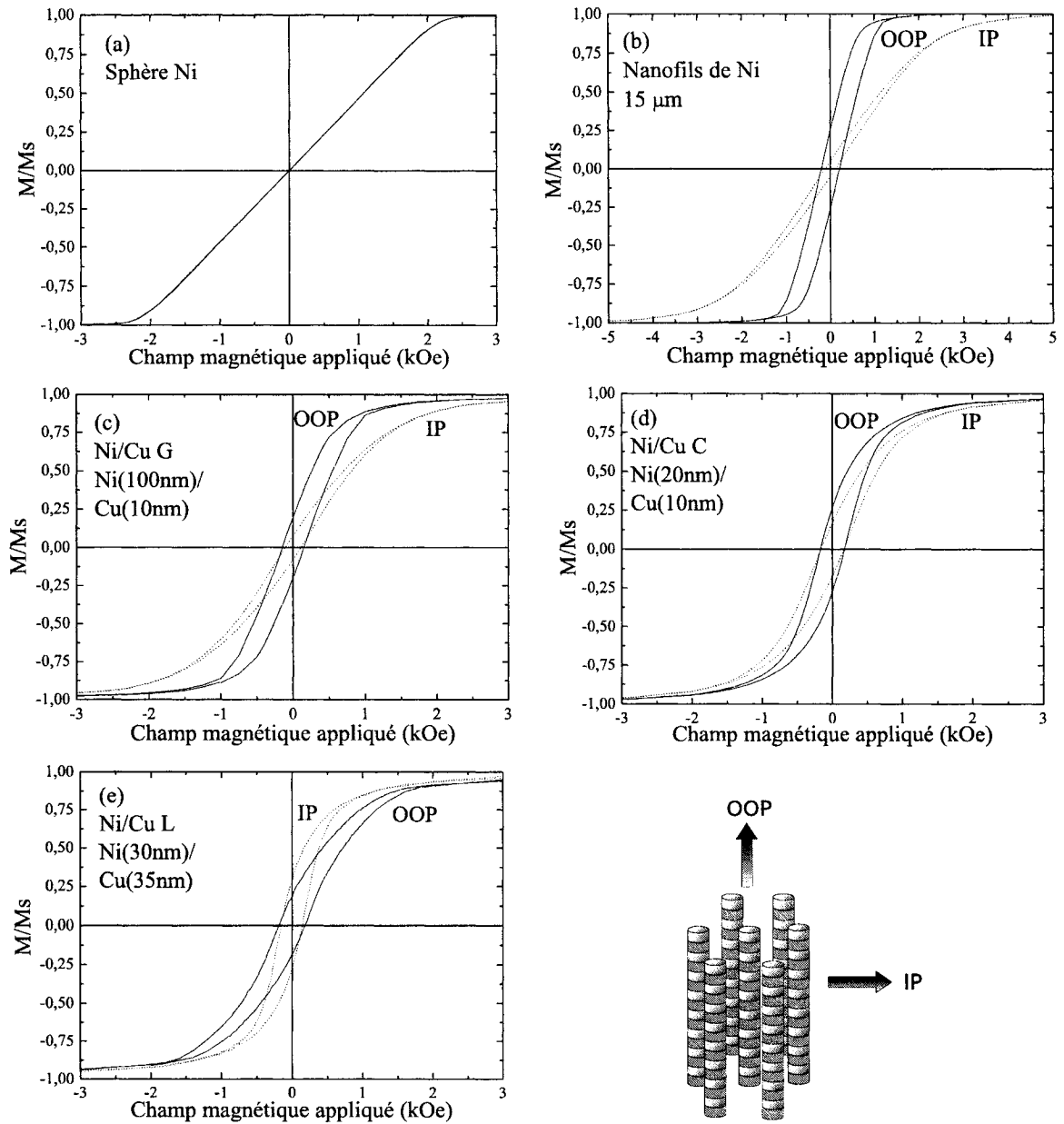


FIGURE 4.6 Courbes d'hystérésis d'une sphère de Ni (a), de nanofils de Ni (b), de nanofils multicouches Ni/Cu G (c), Ni/Cu C (d), et Ni/Cu L (e) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

le réseau de nanofils de Ni. L'axe facile est selon la direction OOP ce qui nous indique que le champ effectif est positif. En diminuant l'épaisseur des couches de Ni et en introduisant des espaceurs de Cu (figure 4.6c), les courbes d'hystérésis

dans la direction OOP et IP se rapprochent ce qui signifie que le champ effectif est réduit. En réduisant davantage le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  à 2 (figure 4.6d), les courbes d'hystérésis OOP et IP se rapprochent davantage l'une de l'autre. Le champ effectif est légèrement supérieur à zéro puisque la direction OOP correspond encore à un axe facile. Si le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  est réduit à environ 1 (figure 4.6e), la direction OOP correspond maintenant à un axe difficile et nous avons un plan facile perpendiculaire à l'axe des nanofils. Dans ce cas,  $\tilde{N}_{\text{oop}} > 1/3$  ( $\tilde{N}_{\text{oop}} > \tilde{N}_{\text{ip}}$ ) et le champ effectif est maintenant négatif. Donc uniquement en variant le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$ , il est possible d'ajuster la réponse magnétique de manière à obtenir un axe facile dans la direction des fils ou un plan facile dans la direction perpendiculaire aux fils.

L'erreur sur le champ effectif est estimée en faisant varier la pente autour de celle donnant la meilleure droite. On obtient typiquement une variation de 4% sur le champ effectif pour les réseaux de nanofils multicouches. On obtient une incertitude sur les facteurs de désaimantation  $N_{\text{oop}}$  d'environ 7%.

Nous avons ensuite obtenu un réseau de nanofils multicouches de CoFeB/Cu et l'avons comparé à un réseau de nanofils monocouches de CoFeB (figure 4.7).

Le champ effectif a été obtenu à l'aide de l'équation (3.58) tandis que les facteurs de désaimantation  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  et  $\tilde{N}_{\text{ip}}$  ont été calculés en utilisant l'équation (3.23) et (3.11). L'aimantation à saturation des disques de CoFeB d'un nanofil multicouches est considérée identique à celle des nanofils monocouches de CoFeB (1200 emu/cm<sup>3</sup>). Pour tous les nanofils multicouches, le diamètre moyen des nanofils est de 170 nm, la distance inter-fils moyenne est de 330 nm et les échantillons font environ 2 mm par 2 mm. Le tableau 4.4 résume les propriétés magnétostatiques des nanofils multicouches CoFeB/Cu et des nanofils monocouches de CoFeB obtenues au VSM.

L'erreur sur le champ effectif est estimée en faisant varier la pente autour de celle donnant la meilleure droite. On obtient typiquement une variation de 2% sur le

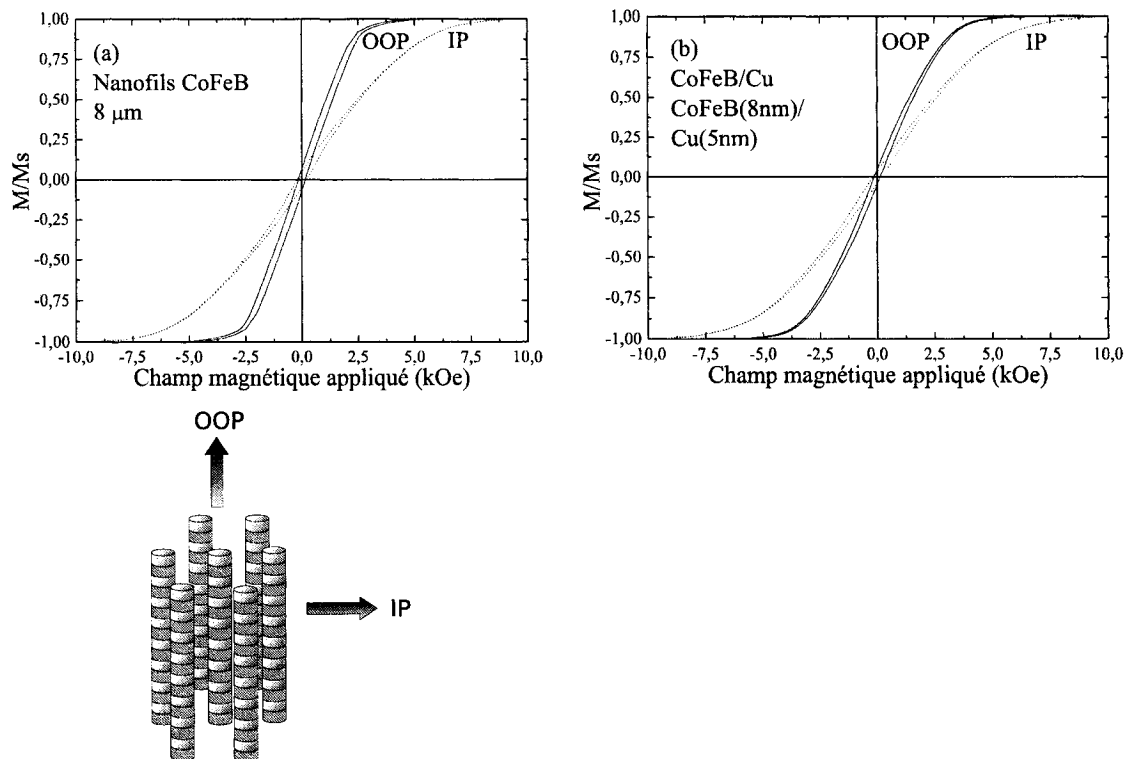


FIGURE 4.7 Courbes d'hystérésis (a) d'un réseau de nanofils de CoFeB et (b) d'un réseau de nanofils multicouches composée de 684 bicouches CoFeB(8 nm)/Cu(5 nm) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

TABLEAU 4.4 Propriétés quasi-statiques des réseaux de nanofils multicouches CoFeB/Cu et des réseaux de nanofils de CoFeB obtenues par magnétométrie VSM.

Géométrie	$N$	$h_{\text{Ni}}$ (nm)	$h_{\text{Cu}}$ (nm)	$\tilde{N}_{\text{ip}}$	$\tilde{N}_{\text{oop}}$	$\Delta N$	$H_{\text{eff}}$ (Oe) ( $\times 1000/4\pi \text{ A/m}$ )
CoFeB/Cu	684	8	5	0,38	0,24	0,14	2000
Nanofils CoFeB	1	8000	0	0,42	0,17	0,25	3800

champ effectif pour les réseaux de nanofils multicouches CoFeB/Cu et on obtient une incertitude sur les facteurs de désaimantation  $N_{\text{oop}}$  d'environ 6%.

Nous voyons à la figure 4.7 que le fait d'introduire des espaceurs non magnétiques de Cu a pour effet de rapprocher les courbes d'hystérésis OOP et IP ce qui représente

une diminution du champ effectif. Comme l'aimantation à saturation des nanofils de CoFeB est de  $1200 \text{ emu/cm}^3$  comparée à environ  $460 \text{ emu/cm}^3$  pour le Ni, l'interaction intra-fil devrait être environ  $1200/460 = 2,6$  fois supérieure à celle du Ni pour des couches d'égales épaisseurs. Il serait intéressant de faire varier le rapport  $h_{\text{CoFeB}}/h_{\text{Cu}}$  afin de mettre en évidence la possibilité d'ajuster la réponse magnétique comme pour les réseaux de nanofils multicouches Ni/Cu.

#### 4.4 Résumé

La réponse quasi-statique des réseaux de nanofils monocouches de Ni et de CoFeB a été comparée à celle des couches minces et à des microfils des mêmes alliages. De plus, les réseaux de nanofils monocouches de Ni et de CoFeB ont été comparés à des réseaux de nanofils multicouches Ni/Cu et CoFeB/Cu respectivement.

Nous avons vu que le facteur de désaimantation effectif  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  dépend de la géométrie de l'échantillon, selon que l'on ait une couche mince, un microfil, une sphère ou un réseau de nanofils. La couche mince correspond à une densité infinie de nanofils ( $\tilde{N}_{\text{oop}} \simeq 1$ ) tandis que le microfil est associé au cas où la densité de nanofils est nulle ( $\tilde{N}_{\text{oop}} \simeq 0$ ). Les réseaux de nanofils monocouches considérés dans ce travail correspondent au cas intermédiaire entre la couche mince et le microfil ( $\tilde{N}_{\text{oop}} \simeq 0,16$ ), c'est-à-dire au cas où il y a une interaction entre les nanofils du réseau.

Le fait d'insérer des espaceurs non-magnétiques entre les couche magnétiques offre un degré de liberté supplémentaire pour ajuster le comportement magnétique des ensembles de nanofils. Notamment, la possibilité d'ajuster le champ effectif que subit les nanofils en variant le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  a été démontrée dans ce chapitre. En variant le rapport  $h_{\text{m}}/h_{\text{nm}}$ , nous avons donc accès à une vaste gamme de réponses magnétiques du réseau de nanofils où  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  peut varier entre 0 (cas d'un cylindre



isolé) et 1 (cas d'une couche mince).

## CHAPITRE 5

### RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE DES RÉSEAUX DE NANOFILS ET CONFRONTATION DU MODÈLE

Depuis 1947, nous savons que la technique de caractérisation par résonance ferromagnétique (FMR) est très sensible à la présence de champs effectifs internes (Kittel (1947)). C'est pour cette raison que la FMR sera utilisée afin d'obtenir le champ effectif des réseaux de nanofils.

Les mesures de résonance ferromagnétique sont effectuées à l'aide de cavités résonantes dans les hyperfréquences (entre 9 et 40 GHz). Nous avons préconisé l'approche de la mesure FMR par cavité résonante car le seuil de détection de matériaux magnétiques avec cette technique est très faible. Elle permet donc d'obtenir les courbes de résonance pour les nanofils monocouche et multicouches.

De plus, les mesures de FMR à fréquence constante permettent d'obtenir l'élargissement de la courbe de résonance ce qui nous informe sur les mécanismes de relaxation de l'aimantation (Gurevich et Melkov (1996)). Il est également possible d'extraire la susceptibilité dynamique des matériaux magnétiques, l'aimantation à saturation ainsi que la constante d'échange en observant le spectre des ondes de spin. La FMR constitue donc un outil de caractérisation très puissant et complémentaire à la magnéto-métrie VSM.

Nous débuterons ce chapitre par la description du montage expérimental utilisé pour les mesures de FMR à fréquence constante. Dans les sections subséquentes, nous présenterons les résultats de résonance ferromagnétique pour les réseaux de nanofils monocouches et multicouches.

## 5.1 Montage expérimental

Nous présentons à la figure 5.1 le montage expérimental utilisé pour effectuer les mesures de FMR à fréquence constante.

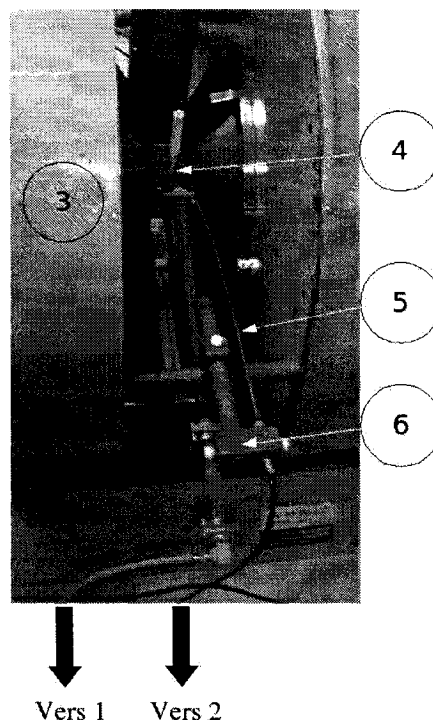


FIGURE 5.1 Montage expérimental pour les mesures de résonance ferromagnétique.

### Légende :

1. Analyseur de réseau vectoriel Agilent Technologies N5230A (10MHz à 40GHz)
2. Gaussmètre Bell (9900 Series)
3. Électroaimant (0 à 1,9 T)
4. Cavité résonante
5. Sonde à effet Hall
6. Support pour sonde à effet Hall

D'abord l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) génère des micro-ondes qui sont acheminées vers la cavité résonante. Les ondes électromagnétiques interagissent avec

l'échantillon, sont réfléchies sur les parois de la cavité et retournent au VNA. Nous mesurons alors le coefficient de réflexion  $R$  (rapport entre le voltage de l'onde réfléchie et le voltage de l'onde émise) ainsi que la fréquence de résonance de la cavité. Un programme informatique conçu par un étudiant au doctorat (Christian Lacroix) ainsi qu'un étudiant à la maîtrise (Alexandre Ouimet) permet de contrôler à la fois l'électroaimant, le VNA ainsi que le gaussmètre. Nous pouvons donc obtenir le facteur de qualité de la cavité, le coefficient de réflexion ainsi que la fréquence de résonance de la cavité en fonction du champ magnétique appliqué.

Pour effectuer les mesures de résonance ferromagnétique (FMR) à fréquence constante, nous utilisons des cavités résonantes cylindriques de mode  $TE_{011}$  à 9, 17, 24, 31 et 38 GHz. Les lignes de champ électrique et magnétique du mode  $TE_{011}$  sont représentées à la figure 5.2.

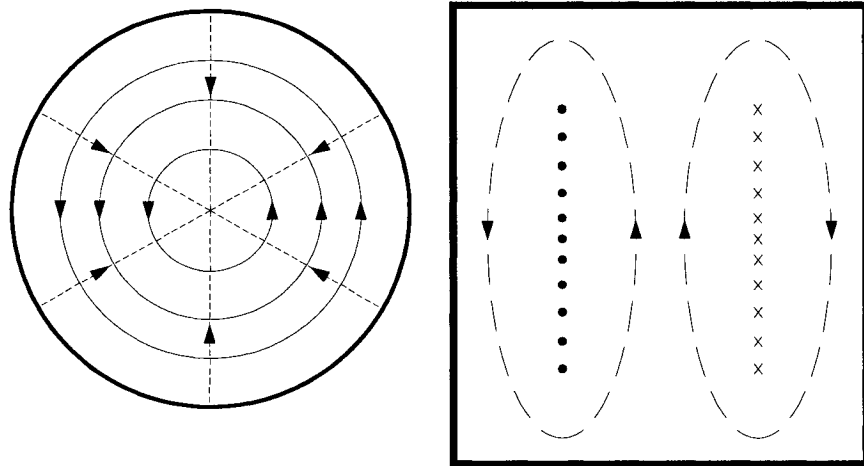


FIGURE 5.2 Distribution des lignes de champs électriques (lignes continues) et magnétiques (lignes pointillées) dans une cavité cylindrique de mode  $TE_{011}$  en vue de dessus (gauche) et en vue de côté (droite).

L'intensité du champ électrique est minimale au centre de la cavité  $TE_{011}$  tandis que l'intensité du champ magnétique y est maximale. Par conséquent, nous positionnons l'échantillon au centre de la cavité. Cependant, l'échantillon doit être suffisamment

petit pour 1) demeurer dans le régime des faibles perturbations et 2) pour que le champ magnétique alternatif soit uniforme sur toute la surface de l'échantillon.

Le mode de la cavité à 24 GHz est  $TE_{012}$  donc de la même forme que  $TE_{011}$  mais avec deux boucles de champ magnétique au lieu d'une selon la direction de l'axe du cylindre. Les cavités à 9 et 24 GHz sont des cavités commerciales alors que les autres cavités ont été conçues par Alexandre Ouimet, un étudiant à la maîtrise.

## 5.2 Procédure expérimentale

Avant toute mesure, nous calibrons les câbles coaxiaux. Ensuite, nous plaçons la cavité entre les pôles de l'électroaimant et nous procédons à la mesure.

Pour supporter l'échantillon, nous utilisons une tige de quartz cylindrique de 1 mm de diamètre ou bien une tige de 2 mm hémicylindrique. L'échantillon est ensuite installé sur l'extrémité de la tige à l'aide d'une solution de polystyrène (polystyrène à 4% vol./vol. dans un solvant de toluène). Une petite goutte est déposée sur la tige de quartz et ensuite nous plaçons l'échantillon sur cette goutte. Lorsque le toluène s'évapore, le polystyrène redevient solide et agit à titre d'agent adhésif entre l'échantillon et la tige. La tige est ensuite positionnée dans la cavité et l'échantillon se trouve au centre de la cavité. À la fin des expériences, nous pouvons dissoudre le polystyrène dans un solvant (acétone ou toluène) et ensuite récupérer l'échantillon. La figure 5.3 représente schématiquement l'orientation du champ magnétique alternatif  $h_{ac}$  et du champ magnétique statique  $H_{dc}$  par rapport aux échantillons.

Lorsqu'il y a résonance ferromagnétique, l'échantillon absorbe l'énergie provenant de l'onde électromagnétique. Ce phénomène se traduit par une diminution du facteur de qualité ( $Q_V$ ) de la cavité. Le facteur  $Q_V$  d'une cavité est défini par

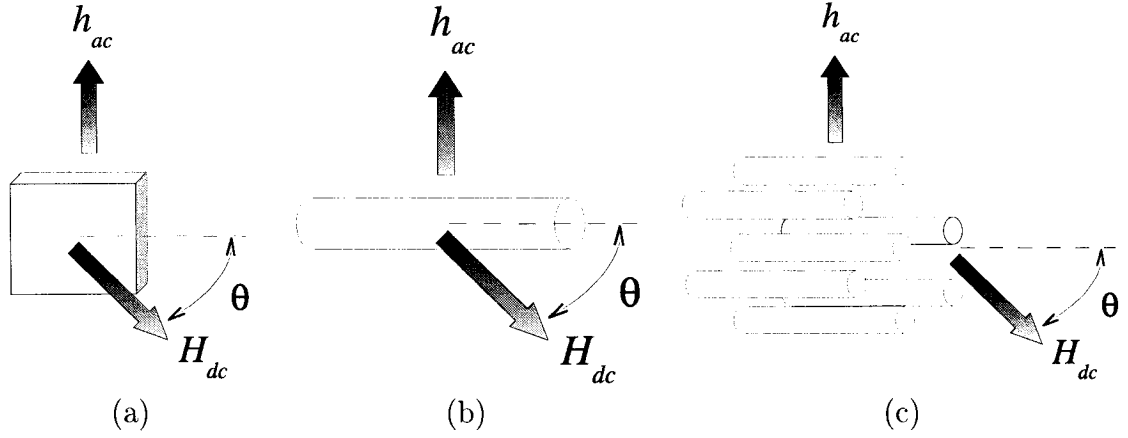


FIGURE 5.3 Représentation schématique de l'orientation du champ magnétique alternatif  $h_{ac}$  et du champ magnétique statique  $H_{dc}$  par rapport à (a) la couche mince, (b) au microfil et (c) aux réseaux de nanofils.

$$Q_V = \omega_0 \frac{U_V}{P_{diss}}$$

où  $\omega_0$  est la fréquence centrale de la résonance,  $U_V$  est l'énergie emmagasinée dans la cavité et  $P_{diss}$  la puissance dissipée dans la cavité. S'il y a une augmentation de la puissance absorbée par l'échantillon et donc une augmentation de la puissance dissipée dans la cavité alors le facteur  $Q_V$  diminue.

L'expérience de résonance ferromagnétique se déroule en balayant le champ magnétique appliqué et en mesurant la position minimale du coefficient de réflexion en voltage,  $R_{min}$ . Une régression quadratique est effectuée près du maximum de la courbe  $R_{min}$  v.s.  $H$  et le champ magnétique associé au maximum de la courbe de régression est le champ magnétique de résonance. Le champ de résonance est mesuré en fonction de l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'échantillon par pas de 10 degrés entre 0 et 180 degrés. Ensuite le champ effectif et le rapport gyromagnétique sont obtenus en effectuant la procédure établit à la section 3.4.

Il est possible d'obtenir l'aimantation à saturation  $M_s$  expérimentalement à l'aide

de la résonance ferromagnétique. La procédure est la suivante. D'abord, en utilisant une couche mince du même alliage que les nanofils, le champ de résonance est obtenu à plusieurs fréquences lorsque le champ magnétique statique est appliqué parallèlement au plan de la couche. Avec les dimensions des couches minces (épaisseur d'environ 400 nm et largeur d'environ 2 mm), on évalue  $\tilde{N}_{\text{op}} = 1,00$  avec l'équation (3.12) et donc en utilisant l'équation (3.23), le champ effectif correspond à  $-M_s$ . La fréquence de résonance s'écrit donc

$$\left( \frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} \right)^2 = H_0 (H_0 + M_s) \quad (5.1)$$

Les paramètres  $M_s$  et  $|\gamma|$  sont obtenus en minimisant l'écart quadratique moyen entre le champ de résonance expérimental et le champ de résonance provenant de l'équation (5.1). De plus, nous considérerons que l'aimantation à saturation des nanofils est la même que pour les couches minces des mêmes alliages.

On obtient l'incertitude sur l'aimantation à saturation de la manière suivante. À partir de l'écart quadratique moyen, on en déduit l'écart-type ce qui nous indique l'erreur commise sur l'estimation du champ de résonance. L'erreur commise sur le champ de résonance nous définit une courbe supérieure de régression. On fait ensuite varier l'aimantation à saturation pour retrouver la courbe supérieure. La différence entre les deux aimantations à saturation associées aux deux courbes nous donne une estimation de l'incertitude sur l'aimantation à saturation.

L'incertitude sur le champ effectif est estimée de la même façon que pour l'aimantation à saturation. Le champ effectif est obtenu à partir d'une régression de la courbe du champ de résonance en fonction de l'angle entre le champ appliqué et l'échantillon en utilisant l'équation (3.50). On obtient l'écart quadratique moyen à partir de la régression et donc l'écart-type sur le champ de résonance. L'écart-

type nous permet de définir une courbe supérieure de régression. On fait varier le champ effectif afin de retrouver la courbe supérieure. La différence entre les deux champs effectifs associés aux deux courbes de régression nous donne une estimation de l'incertitude sur le champ effectif.

Une fois que l'on obtient l'incertitude sur le champ effectif et sur l'aimantation à saturation, on peut obtenir l'incertitude sur le facteur  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  à partir de l'équation (3.23). L'incertitude relative associée à  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  est la somme des incertitudes relatives associées au champ effectif et à l'aimantation à saturation.

### 5.3 Résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils monocouches

Cette section sera vouée à la présentation des résultats de résonance ferromagnétique (FMR) des réseaux de nanofils monocouches. Les résultats obtenus par FMR seront comparés à ceux obtenus par magnétométrie par échantillon vibrant (VSM). De plus, les résultats obtenus à l'aide du modèle présenté au chapitre 3 seront confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par FMR et VSM. Nous comparerons les résultats des nanofils à ceux obtenus pour les couches minces et les microfils des mêmes alliages. Les échantillons utilisés seront les mêmes que ceux présentés à la section 4.2 du chapitre 4.

Nous présentons d'abord à la figure 5.4a le champ de résonance en fonction de l'angle pour une couche mince de Ni, un microfil de Ni et un réseau de nanofils de Ni de 15 microns de longueur à 17 GHz et à la figure 5.4b le champ de résonance en fonction de l'angle à plusieurs fréquences pour le réseau de nanofils de Ni.

Les courbes de fréquence de résonance en fonction du champ de résonance ont également été obtenues pour la couche mince, le microfil et le réseau de nanofils de Ni (figure 5.5). Les courbes pour le microfil et le réseau de nanofils seront discutées plus



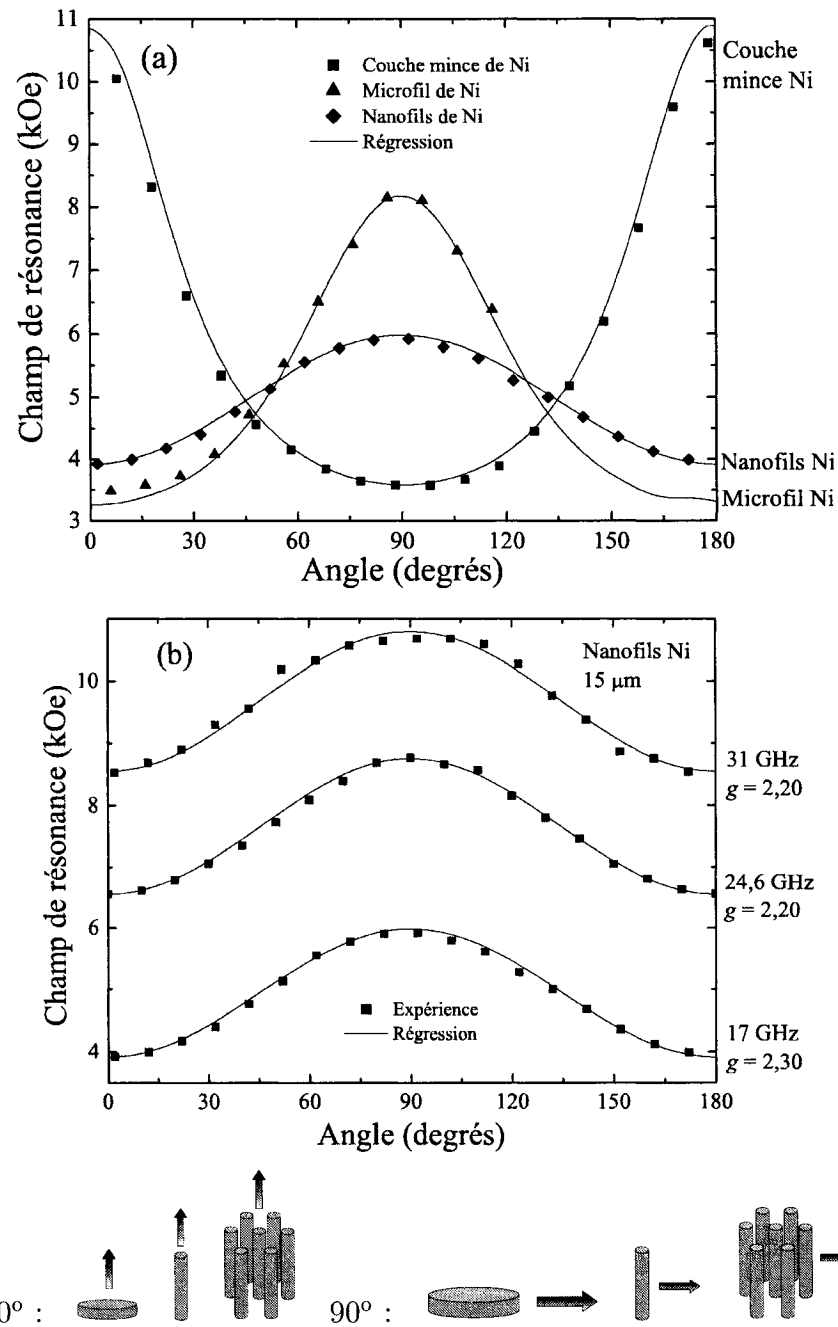


FIGURE 5.4 Comparaison entre les champs de résonance en fonction de l'angle pour une couche mince, un microfil et un réseau de nanofils de Ni à 17 GHz (a) et champ de résonance à plusieurs fréquences pour un réseau de nanofils de Ni (b) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

loin dans le texte. Pour la couche mince dans la direction IP, nous avons superposé aux points expérimentaux une courbe de régression en utilisant l'équation (5.1), ce qui nous permet de déterminer l'aimantation à saturation.

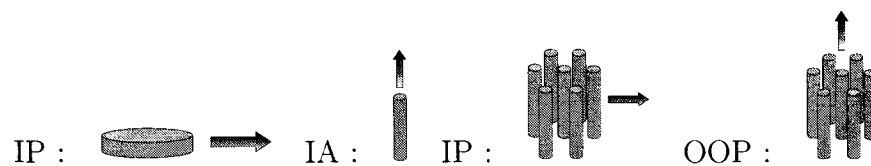
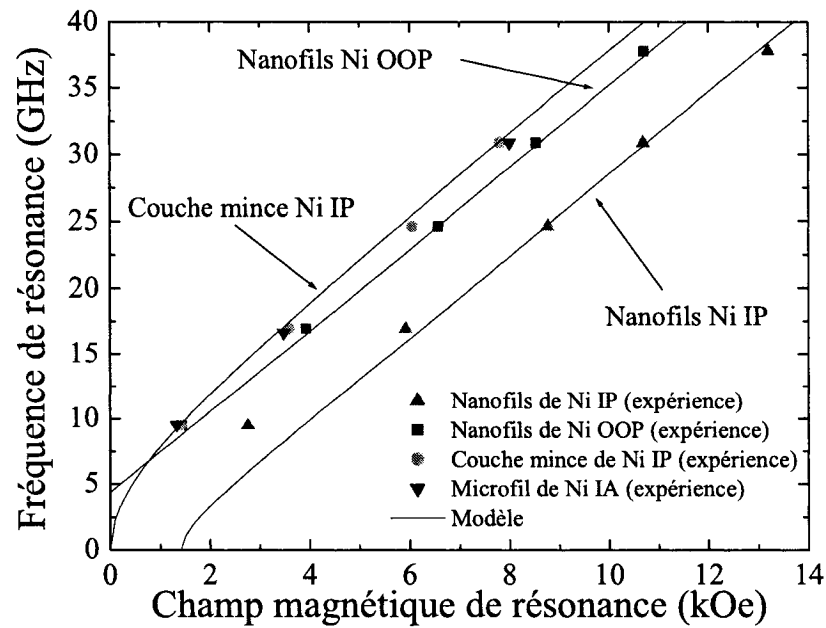


FIGURE 5.5 Comportement en fréquence d'un réseau de nanofils de Ni, d'une couche mince de Ni et d'un microfil de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

L'aimantation à saturation a d'abord été obtenue pour la couche mince de Ni en utilisant la procédure décrite à la section 5.2. L'aimantation à saturation obtenue par FMR est de  $440 \text{ emu/cm}^3$  ce qui est près de la valeur obtenue par VSM ( $460 \text{ emu/cm}^3$ ) au chapitre précédent. On estime une incertitude d'environ 2% sur l'aimantation à saturation obtenue par FMR pour la couche mince de Ni.

Le modèle présenté à la section 3.1 a ensuite été utilisé pour obtenir le champ effectif

agissant sur les nanofils. D'abord, l'équation (3.19) a été utilisée pour déterminer le facteur de désaimantation effectif  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  des réseaux de nanofils monocouches. Dans le cas des membranes commerciales d'alumine, les pores sont aléatoirement distribués, le diamètre moyen  $d = 2a$  des pores est de 170 nm et la distance inter-pore moyenne est de 330 nm (voir section 1.4). Pour modéliser la géométrie des pores de la membrane d'alumine, nous supposons qu'il y a en moyenne  $Jn$  pores à chaque fois que l'on s'éloigne de  $n$  fois la distance inter-pore moyenne  $D$ . Pour estimer  $J$ , nous avons utilisé la figure 1.2 du chapitre 1 et nous avons fait une moyenne du nombre de plus proches voisins à chaque pore. On trouve qu'il y a en moyenne 5,3 proches voisins à chaque pore.

Pour estimer le champ effectif avec le modèle, on utilise les paramètres géométriques suivants pour les nanofils de Ni : 15 microns de longueur, 170 nm de diamètre, 330 nm de distance inter-pore et  $J$  vaut 5,3. Le microfil est de 2 mm de longueur et 100 microns de diamètre tandis que la couche mince est environ 400 nm et 2 mm de largeur. On obtient le facteur de désaimantation effectif  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  avec les équations (3.19), (3.12) et (3.13). Dans le cas des nanofils, nous avons utilisé une sommation sur 10 000 distance inter-fils ( $10000D$ ) puisque  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  demeure pratiquement constant après cette valeur. Ensuite, le champ effectif est calculé avec l'équation (3.23) en considérant que l'aimantation à saturation pour la couche mince et le réseau de nanofils est une moyenne de celle obtenue par VSM et par FMR, donc de 450 emu/cm<sup>3</sup>. Pour le microfil, on utilise la même aimantation à saturation que celle obtenue par VSM (470 emu/cm<sup>3</sup>).

Ensuite les champs effectifs ont été obtenus par FMR en effectuant une régression des données expérimentales présentées à la figure 5.4 selon la méthode décrite à la section 3.4 en utilisant l'équation (3.50). Ceci a permis de déterminer par FMR le champ effectif pour la couche mince, le microfil ainsi que le réseau de nanofils. Le facteur  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  est calculé avec l'équation (3.23) en considérant l'aimantation à

saturation des réseaux de nanofils comme identique à celle de la couche mince. L'incertitude sur les champs effectifs est de 3, 4 et 4% pour le réseau de nanofils, le microfil et la couche mince respectivement ce qui nous donne une incertitude sur  $\tilde{N}_{oop}$  d'environ 6, 6 et 7% pour le réseau de nanofils, le microfil et la couche mince respectivement.

Au tableau 5.1, les paramètres expérimentaux de la couche mince, du microfil et du réseau de nanofils de Ni obtenus par FMR sont comparés à ceux obtenus par VSM. De plus, le modèle de champ effectif est confronté aux résultats expérimentaux.

TABLEAU 5.1 Comparaison entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et par le modèle de champ effectif pour une couche mince, un microfil et un réseau de nanofils de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

Géométrie	FMR		VSM		Modèle	
	$H_{\text{eff}}$ (kOe)	$\tilde{N}_{oop}$	$H_{\text{eff}}$ (kOe)	$\tilde{N}_{oop}$	$H_{\text{eff}}$ (kOe)	$\tilde{N}_{oop}$
Couche mince Ni	-5,30	0,97	-5,50	0,97	-5,65	1,00
Microfil Ni	3,20	0,00	3,00	0,00	3,02	0,01
Nanofil Ni	1,40	0,16	1,50	0,16	1,34	0,17

Pour les échantillons présentés au tableau 5.1, il y a un accord entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et par le modèle de champ effectif. On rappelle que l'estimation du facteur de désaimantation effectif selon le modèle dépend du carré du diamètre du nanofil (équation (3.19)). Si l'on fait varier le diamètre de  $\pm 10 \text{ nm}$  autour de  $170 \text{ nm}$ ,  $\tilde{N}_{oop}$  varie de  $\pm 0,02$  autour de  $0,17$  ce qui fait varier le champ effectif de  $\pm 170 \text{ Oe}$  autour de  $1340 \text{ Oe}$ . Par conséquent, le champ effectif obtenu selon le modèle dépend beaucoup des paramètres géométriques que l'on prend pour faire le calcul.

Regardons maintenant le comportement en fréquence des réseaux de nanofils (figure 5.5). Sur les points expérimentaux dans la direction OOP et IP, nous avons superposé une courbe obtenue à partir des équations (3.44) et (3.45) respectivement en

utilisant les paramètres de régression de la colonne FMR du tableau 5.1.

Il est possible de voir que le modèle de champ effectif permet de reproduire le comportement en fréquence des réseaux de nanofils de Ni dans la direction OOP (parallèle aux nanofils) mais il y a une déviation importante des résultats expérimentaux par rapport au modèle dans la direction IP (perpendiculaire aux fils) lorsque la fréquence est inférieure à 17 GHz. Cette différence est attribuée au fait que les nanofils ne sont pas complètement saturés dans la direction IP à basse fréquence. Le modèle de champ effectif basé sur les aimantations rigides est donc surtout valide à plus haute fréquence lorsque l'échantillon est près de la saturation.

À la figure 5.5, nous voyons que la fréquence de résonance pour le microfil de Ni dans la direction IA (champ appliqué parallèle à l'axe du microfil) est la même que la fréquence de résonance pour la couche mince de Ni dans la direction IP (champ magnétique appliqué dans le plan de la couche). Puisque le diamètre du microfil (100 microns) est beaucoup plus grand que la profondeur de pénétration, le champ magnétique alternatif ne pénètre que partiellement dans le microfil ce qui donne lieu à une résonance non-uniforme. Par conséquent, la formule de Kittel pour un cylindre infini n'est pas applicable dans le cas du microfil de Ni.

Nous présentons ensuite les courbes du champ de résonance en fonction de l'angle pour une couche mince de CoFeB à 9 GHz (figure 5.6a), un microfil de CoFeSiBNb à 31 GHz (figure 5.6a) et un réseau de nanofils de CoFeB à plusieurs fréquences (figure 5.6b).

Les courbes de fréquence de résonance en fonction du champ de résonance ont également été obtenues pour la couche mince et le réseau de nanofils de CoFeB (figure 5.7). Les courbes pour le réseau de nanofils seront discutées plus loin dans le texte. Pour la couche mince dans la direction IP, nous avons superposé aux points expérimentaux une courbe de régression en utilisant l'équation (5.1), ce qui nous

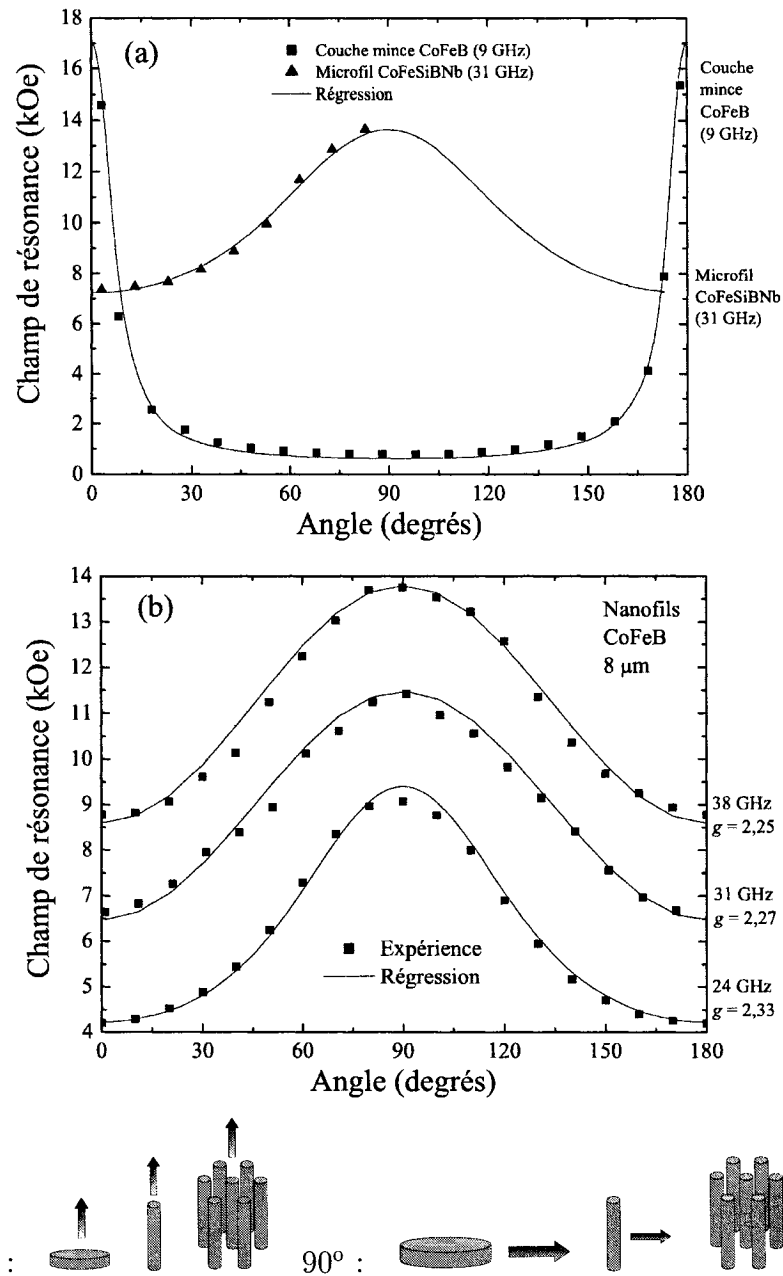


FIGURE 5.6 Champs de résonance en fonction de l'angle pour une couche mince de CoFeB à 9 GHz et un microfil de CoFeSiBNb à 31 GHz (a), un réseau de nanofils de CoFeB à plusieurs fréquences (b) ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

permet de déterminer l'aimantation à saturation.

L'aimantation à saturation obtenue par FMR pour la couche mince de CoFeB est

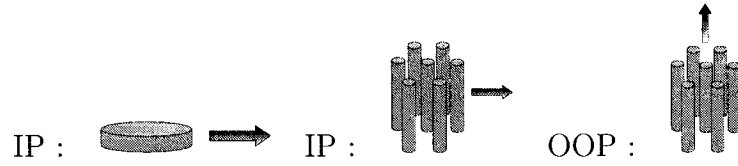
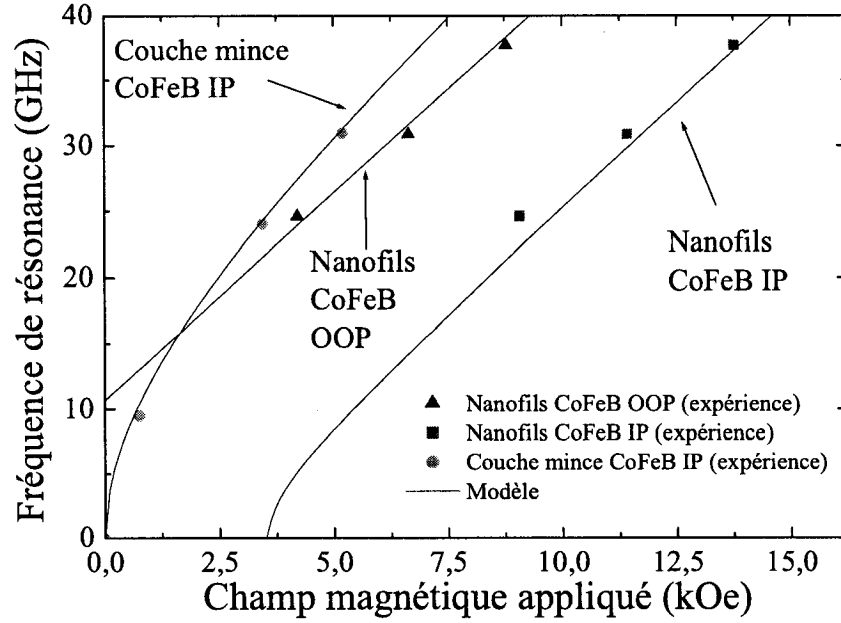


FIGURE 5.7 Comportement en fréquence d'un réseau de nanofils de CoFeB de 8 microns de longueur et d'une couche mince de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

de  $1110 \text{ emu/cm}^3$  ce qui est relativement près de la valeur obtenue par VSM ( $1200 \text{ emu/cm}^3$ ). On estime l'incertitude sur  $M_s$  à environ 3%.

Le facteur de désaimantation  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  a ensuite été calculé en utilisant  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  avec les équations (3.19), (3.12) et (3.13). Les nanofils de CoFeB font 8 microns de longueur, 170 nm de diamètre, la distance inter-fils moyenne est de 330 nm et le facteur  $J$  (défini plus haut dans le texte) vaut 5,3. Tout comme pour les nanofils de Ni, nous avons utilisé une sommation sur 10 000 rayons ( $10000D$ ) puisque  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  demeure pratiquement constant après cette valeur. Ensuite le champ effectif est calculé à

partir de l'équation (3.23). Pour le modèle, l'aimantation à saturation de la couche mince et du réseau de nanofils CoFeB est considérée comme étant une moyenne entre celle obtenue par FMR et par VSM (1160 emu/cm<sup>3</sup>).

Le champ effectif de la couche mince, du microfil et du réseau de nanofils de CoFeB ont ensuite été obtenues par FMR selon la procédure établit à la section 3.4 en utilisant l'équation (3.50). Le facteur de désaimantation  $\tilde{N}_{oop}$  est calculé avec l'équation (3.23). L'aimantation à saturation du réseau de nanofils est considérée égale à celle de la couche mince (1110 emu/cm<sup>3</sup>). Pour le microfil de CoFeSiBNb, l'aimantation à saturation sera considérée la même que celle obtenue par VSM (600 emu/cm<sup>3</sup>). On estime l'erreur sur le champ effectif de l'ordre de 3, 4 et 5% pour le réseau de nanofils, le microfil et la couche mince respectivement. En considérant une incertitude de 3% sur l'aimantation à saturation, l'erreur commise sur l'estimation de  $\tilde{N}_{oop}$  est d'environ 6, 7 et 8% pour le réseau de nanofils, le microfil et la couche mince respectivement.

Au tableau 5.2, les paramètres expérimentaux de la couche mince de CoFeB, du microfil de CoFeSiBNb et du réseau de nanofils de CoFeB obtenus par FMR sont comparés à ceux obtenus par VSM. De plus, les résultats calculés selon le modèle de champ effectif sont confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par VSM et FMR.

TABLEAU 5.2 Comparaison entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et selon le modèle pour une couche mince de CoFeB, un microfil de CoFeSiBNb et un réseau de nanofils de CoFeB (1 Oe =  $4\pi 10^{-3}$  A/m).

Géométrie	FMR		VSM		Modèle	
	$H_{eff}$ (kOe)	$\tilde{N}_{oop}$	$H_{eff}$ (kOe)	$\tilde{N}_{oop}$	$H_{eff}$ (kOe)	$\tilde{N}_{oop}$
Couche mince CoFeB	-14,1	1,01	-15,5	1,00	-14,6	1,00
Microfil CoFeSiBNb	4,15	-0,03	3,80	0,00	3,80	0,00
Nanofils CoFeB	3,40	0,17	3,80	0,17	3,45	0,17



Il y a un écart entre les valeurs obtenues par FMR et VSM pour la couche mince de CoFeB. Cet écart est attribué au fait qu'à cette fréquence de résonance (9 GHz), l'échantillon n'est pas totalement saturé dans la direction OOP (champ magnétique perpendiculaire à la couche mince), comme on peut le voir à la figure 4.5a du chapitre précédent. Nous avons vu un peu plus haut dans cette section que le modèle de champ effectif appliqué à la résonance ferromagnétique est valide lorsque l'échantillon est près de la saturation, ce qui n'est pas le cas à 9 GHz pour la couche mince de CoFeB lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la couche.

Les champs effectifs obtenus expérimentalement par FMR, par VSM et par le modèle sont en accord pour le réseau de nanofils de CoFeB. Tout comme pour le réseau de nanofils de Ni, si l'on fait varier le diamètre de  $\pm 10$  nm autour de 170 nm,  $\tilde{N}_{oop}$  varie de  $\pm 0,02$  autour de 0,17 ce qui fait varier le champ effectif de  $\pm 450$  Oe autour de 3450 Oe. Par conséquent, le champ effectif obtenu selon le modèle est très sensible aux paramètres géométriques que l'on prend pour faire le calcul.

Comme pour le microfil de Ni, le microfil de CoFeSiBNb se comporte comme une couche mince et non comme un cylindre. La formule de Kittel pour le cas du cylindre infini n'est donc pas applicable au microfil de CoFeSiBNb.

Regardons maintenant le comportement en fréquence du réseau de nanofils de CoFeB (figure 5.7). Aux données expérimentales dans la direction OOP et IP obtenues par FMR sont superposées les courbes obtenues à partir des équations (3.44) et (3.45) en utilisant les paramètres de régression présentées au tableau 5.2 dans la colonne FMR. Aux fréquences inférieures à 31 GHz, il y a une déviation importante du champ de résonance par rapport à l'équation (3.45) lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire aux fils (direction IP). La raison est que l'échantillon n'est pas saturé à des fréquences inférieures à 31 GHz. À partir

de 31 GHz, l'échantillon est près de la saturation et le comportement en fréquence semble être bien reproduit par les équations (3.44) et (3.45) ce qui nous indique que le modèle pour décrire la résonance ferromagnétique des nanofils monocouches est valide lorsque les nanofils sont près de la saturation.

#### 5.4 Résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils multicouches

Nous terminons le présent chapitre en présentant les résultats de résonance ferromagnétique des réseaux de nanofils multicouches.

D'abord, nous présentons à la figure 5.8 les courbes du champ de résonance en fonction de l'angle pour les nanofils multicouches Ni/Cu. Ces derniers sont comparés à un réseau de nanofils monocouches de Ni de 15 microns de longueur. Les échantillons sont coupés afin d'obtenir une surface d'environ 2 mm par 2 mm.

Le modèle présenté au chapitre 3 a été utilisé pour déterminer le champ effectif agissant sur les réseaux de nanofils multicouches. D'abord, le facteur de désaimantation  $\tilde{N}_{\text{op}}$  est obtenu en utilisant l'équation (3.20). Les paramètres géométriques utilisés sont ceux présentés au tableau 5.3. Nous utilisons un diamètre moyen de 170 nm, une distance inter-fil moyenne de 330 nm et nous considérons que le paramètre  $J$  vaut 5,3 (voir section précédente pour obtenir plus de détails sur la signification du paramètre  $J$ ). La somme est effectuée sur 10 000 distances inter-fils. Le champ effectif est calculé à l'aide de l'équation (3.23). Pour tous les échantillons, nous considérons dans le modèle que l'aimantation à saturation des disques magnétiques des nanofils multicouches est la même que celle des nanofils monocouches de Ni (450 emu/cm<sup>3</sup>). Le champ effectif a ensuite été tracé à la figure 5.9 en fonction du rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  pour 500 bicouches Ni/Cu lorsque  $h_{\text{Cu}}$  vaut 10 nm. Cette figure sera utile pour la discussion des résultats un peu plus loin dans le texte.

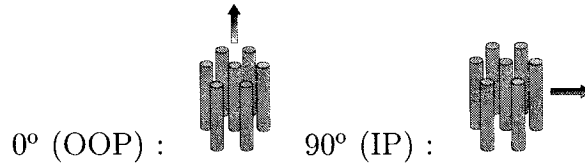
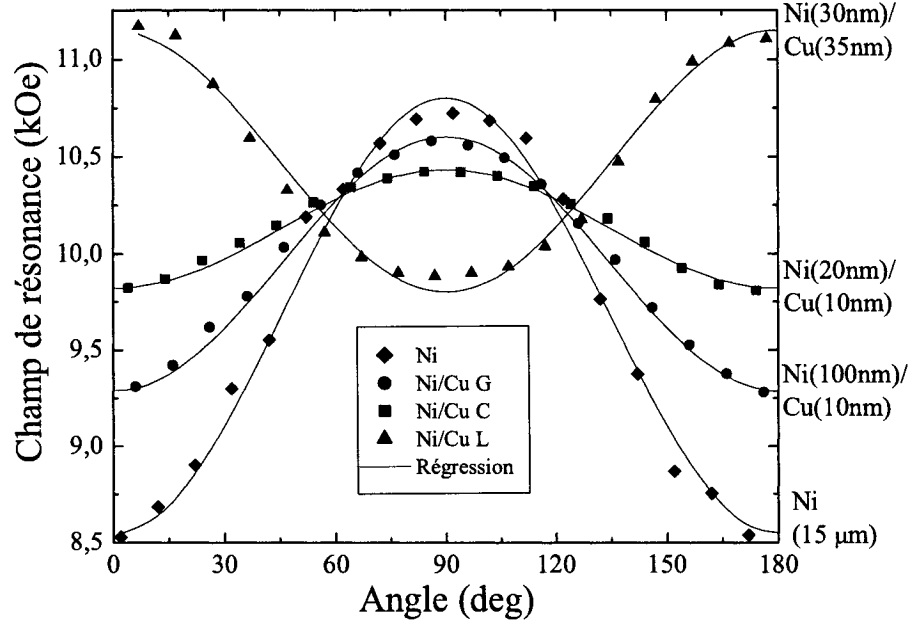


FIGURE 5.8 Comparaison entre les champs de résonance en fonction de l'angle à 31 GHz pour un réseau de nanofils multicouches Ni/Cu G, C, L et pour un réseau de nanofils de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

Pour obtenir le champ effectif des échantillons par FMR, nous avons utilisé la procédure établie à la section 3.4 en utilisant l'équation (3.50). Le facteur de désaimantation effectif est ensuite obtenu à l'aide de l'équation (3.23) en considérant que l'aimantation des nanofils multicouches est la même que celle des nanofils de Ni ( $440 \text{ emu/cm}^3$ ). L'erreur sur le champ effectif est estimée à 3, 3, 5 et 6% pour les nanofils de Ni, pour les nanofils multicouches Ni/Cu G, Ni/Cu C et Ni/Cu L respectivement. L'erreur commise sur l'estimation de  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  est d'environ 5, 5, 7 et 8% pour les nanofils de Ni, pour les nanofils multicouches Ni/Cu G, Ni/Cu C et Ni/Cu L respectivement.

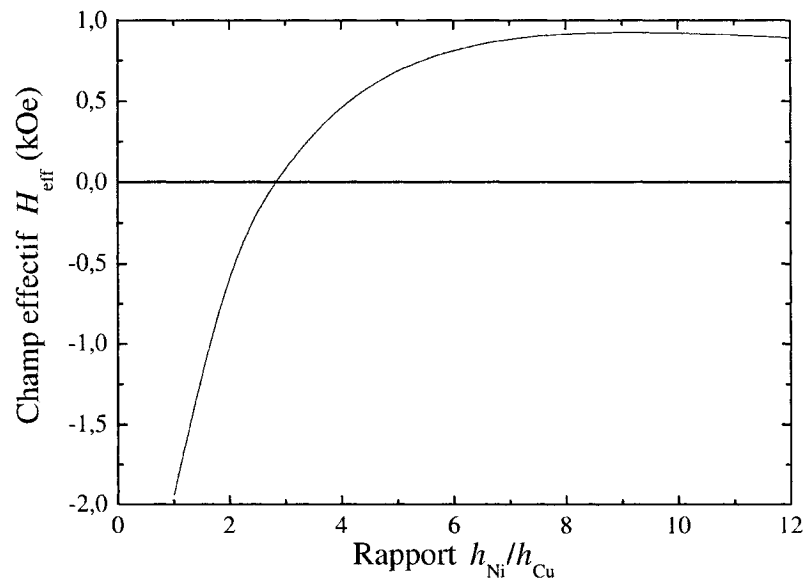


FIGURE 5.9 Champ effectif agissant sur un réseau de nanofils multicouches Ni/Cu en fonction du rapport épaisseur des couches de Ni sur épaisseur des couches de Cu ( $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$ ) lorsque  $h_{\text{Cu}} = 10$  nm pour 500 bicouches Ni/Cu.

Les valeurs expérimentales obtenues par FMR et par VSM sont présentées au tableau 5.3. Les résultats obtenus par le modèle sont également présents pour fins de comparaison.

TABLEAU 5.3 Comparaison entre les champs effectifs obtenus par magnétométrie VSM, par FMR et par le modèle pour les nanofils multicouches Ni/Cu et pour le réseau de nanofils de Ni ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

Géo- métrie				FMR		VSM		Modèle	
	$N$	$h_{\text{Ni}}$ (nm)	$h_{\text{Cu}}$ (nm)	$H_{\text{eff}}$ (Oe)	$N_{\text{oop}}$	$H_{\text{eff}}$ (Oe)	$N_{\text{oop}}$	$H_{\text{eff}}$ (Oe)	$N_{\text{oop}}$
Ni	1	15 000	0	1400	0,17	1500	0,16	1340	0,17
G	500	100	10	900	0,23	800	0,26	850	0,23
C	500	20	10	400	0,29	300	0,30	-620	0,41
L	50	30	35	-900	0,44	-400	0,38	-1980	0,57

Il y a un accord entre les champs effectifs expérimentaux obtenus par VSM et par FMR pour le réseau de nanofils monocouches de Ni et le réseau de nanofils multicouches Ni/Cu G. La différence entre les valeurs obtenues par FMR et par VSM

est la plus grande pour l'échantillon Ni/Cu L. D'une part, les courbes d'hystérésis pour l'échantillon Ni/Cu L sont très arrondies près de la coercivité ce qui rend difficile l'estimation de la susceptibilité apparente (voir figure 4.6 du chapitre 4). De plus, cet échantillon est également le plus court. Une des hypothèses de départ est que tous les disques le long d'un nanofil perçoivent le même champ d'interaction ce qui n'est pas nécessairement le cas lorsque les nanofils sont très courts. Il est possible que pour l'échantillon Ni/Cu L les hypothèses de départ ne soient pas respectées.

Au tableau 5.3, nous voyons que l'accord entre le modèle et les données expérimentales est le meilleur pour le réseau de nanofils de Ni et le réseau de nanofils multicouches Ni/Cu G. Le désaccord entre le modèle et les données expérimentales est le plus grand pour le réseau de nanofils multicouches Ni/Cu C et Ni/Cu L. Il est possible de voir à la figure 5.9 que le champ effectif varie très rapidement lorsque le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  est petit alors qu'il tend vers une valeur constante lorsque le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  est grand. Ceci pourrait expliquer en partie l'accord entre les résultats pour l'échantillon Ni/Cu G ( $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}} = 10$ ) et le désaccord entre les résultats pour l'échantillon Ni/Cu C ( $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}} = 2$ ). Il est possible que l'échantillon Ni/Cu C ait un rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  plus grand que celui estimé. Si, au lieu d'avoir  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}} = 20/10 = 2$  nous avons  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}} = 23/7 \simeq 3,3$ , le champ effectif deviendrait positif et serait de l'ordre de 400 Oe ce qui serait plus près de la valeur expérimentale. En déterminant plus précisément le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$ , on pourrait calculer avec plus de précision le champ effectif et vérifier s'il y a un meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Pour l'instant, le modèle ne permet que de prédire qualitativement la tendance du champ effectif en fonction du rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$ .

Considérons de nouveau la figure 5.8. Le champ de résonance en fonction de l'angle pour le réseau de nanofils de Ni a la forme d'une cloche ce qui nous indique que le champ effectif est positif et que l'axe des nanofils correspond à un axe facile. En diminuant l'épaisseur des couches de Ni et en introduisant des espaceurs non-

magnétiques de cuivre, le champ effectif diminue ce qui se traduit par un aplanissement de la courbe du champ de résonance en fonction de l'angle (figure 5.8). En réduisant davantage le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$ , il y aurait un point de compensation au-delà duquel l'axe facile dans la direction OOP devient un plan facile dans la direction IP. Avec l'échantillon Ni/Cu L, nous voyons que la courbure est inversée par rapport aux autres courbes ce que nous indique que le champ effectif est négatif et donc que la direction IP correspond à un plan facile. Par conséquent, il est possible d'ajuster la réponse magnétique en ajustant le rapport  $h_{\text{Ni}}/h_{\text{Cu}}$  des nanofils multicouches.

Reprenons maintenant l'équation (3.48) lorsque  $H_{\text{eff}}^2 \ll H_0^2$  :

$$H_0 \simeq \frac{\omega_0}{\mu_0|\gamma|} + \frac{H_{\text{eff}}[1 - 3\cos^2(\theta_{\text{H}})]}{2} \quad (5.2)$$

Il est possible de voir à la figure 5.8 que les courbes du champ de résonance en fonction de l'angle se chevauchent aux alentours de 55 degrés. Près de 55 degrés,  $\cos^2(\theta_{\text{H}}) = 1/3$  donc le terme de droite de l'équation (5.2) s'annule. Le champ de résonance devient donc indépendant du champ effectif près de 55 degrés.

Les courbes de résonance ferromagnétique en fonction de l'angle ont ensuite été obtenues pour un réseau de nanofils multicouches CoFeB/Cu et ont été comparées à celle d'un réseau de nanofils monocouches de CoFeB (figure 5.10).

On peut calculer le facteur de désaimantation effectif des nanofils multicouches CoFeB/Cu en utilisant l'équation (3.20). Les paramètres géométriques utilisés pour le calcul sont ceux présentés au tableau 5.4. Nous utilisons un diamètre moyen de 170 nm, une distance inter-fil moyenne de 330 nm et nous considérons que  $J$  vaut 5,3 (voir section précédente pour obtenir plus de détails sur la signification du paramètre  $J$ ). La somme est effectuée sur 10 000 distances inter-fils. De plus, l'aimantation à saturation des disques de CoFeB des nanofils multicouches CoFeB/Cu est considérée

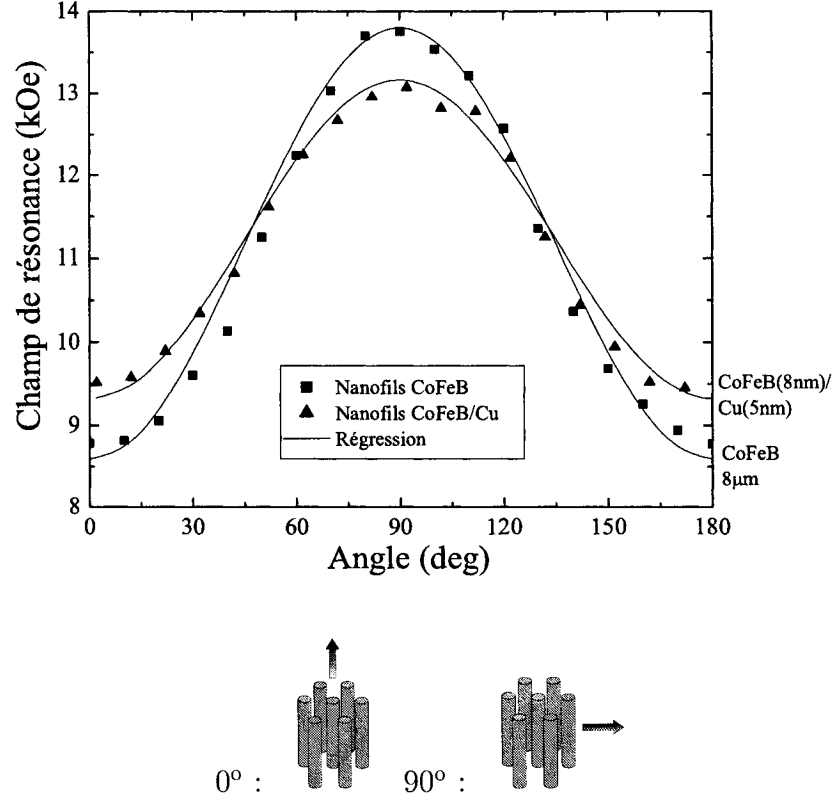


FIGURE 5.10 Comparaison entre les champs de résonance en fonction de l'angle à 38 GHz pour un réseau de nanofils multicouches CoFeB/Cu et pour un réseau de nanofils de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

identique à celle des nanofils monocouches de CoFeB ( $1160 \text{ emu/cm}^3$ ). On peut ensuite calculer le champ effectif en utilisant l'équation (3.23).

On peut extraire le champ effectif par FMR en utilisant l'équation (3.50) selon la procédure établie à la section 3.4. Ensuite on obtient  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  avec l'équation (3.23) en considérant que les disques magnétiques de CoFeB du nanofil multicouches ont la même aimantation à saturation que les nanofils monocouches de CoFeB ( $1100 \text{ emu/cm}^3$ ). L'incertitude sur le champ effectif est estimé à 3 et 5% pour le réseau de nanofils de CoFeB et le réseaux de nanofils multicouches de CoFeB/Cu respectivement. Ceci nous donne une incertitude sur  $\tilde{N}_{\text{oop}}$  d'environ 6 et 8% pour le réseau

de nanofils de CoFeB et le réseaux de nanofils multicouches de CoFeB/Cu respectivement.

Au tableau 5.4 sont comparés les résultats expérimentaux obtenus par FMR et par VSM du réseau de nanofils multicouches CoFeB/Cu et du réseau de nanofils monocouches de CoFeB. De plus, le modèle est confronté aux résultats expérimentaux pour ces deux échantillons.

TABLEAU 5.4 Comparaison entre les résultats obtenus par FMR, par VSM et par le modèle pour le réseau de nanofils multicouches CoFeB/Cu et pour le réseau de nanofils monocouches de CoFeB ( $1 \text{ Oe} = 4\pi 10^{-3} \text{ A/m}$ ).

Géométrie	$N$	$h_{\text{CoFeB}}$ (nm)	$h_{\text{Cu}}$ (nm)	FMR		VSM		Modèle	
				$H_{\text{eff}}$ (kOe)	$\tilde{N}_{\text{oop}}$	$H_{\text{eff}}$ (kOe)	$\tilde{N}_{\text{oop}}$	$H_{\text{eff}}$ (kOe)	$\tilde{N}_{\text{oop}}$
CoFeB/Cu	684	8	5	2,50	0,21	2,00	0,24	-2,99	0,47
CoFeB	1	8 000	0	3,40	0,17	3,80	0,17	3,45	0,17

Au tableau 5.4 nous voyons que contrairement au réseau de nanofils monocouches de CoFeB, il existe un écart important entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et selon le modèle pour le réseau de nanofils multicouches CoFeB/Cu. Il est possible que pour des couches très minces les champs dipolaires ne soient pas uniformes selon l'axe du nanofil ce qui serait contraire à l'hypothèse de départ. Une étude du comportement magnétique en fonction du rapport  $h_{\text{CoFeB}}/h_{\text{Cu}}$  nous permettrait de mieux comprendre le comportement des réseaux de nanofils multicouches CoFeB/Cu.

## 5.5 Résumé

Au cours de cette section, les réseaux de nanofils monocouches de Ni et CoFeB ont été comparés aux couches minces et aux microfils des mêmes alliages. De plus, les réseaux de nanofils monocouches de Ni et CoFeB ont été comparés aux nanofils



multicouches de Ni/Cu et aux nanofils multicouches CoFeB/Cu.

Les champs effectifs ont d'abord été obtenus par FMR puis ont été calculés à l'aide du modèle établi au chapitre 3. Les champs effectifs obtenus par FMR ont été comparés à ceux obtenus par VSM. De plus, les champs effectifs calculés à partir du modèle ont été confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par FMR et par VSM.

Nous avons vu que pour les réseaux de nanofils monocouches de Ni et CoFeB, il y a un accord entre les valeurs obtenues par FMR, par VSM et par le modèle.

Pour les réseaux de nanofils multicouches, il existe une différence entre les valeurs obtenues par FMR et par VSM lorsque les couches magnétiques sont très minces et lorsque le rapport épaisseur des couches magnétiques sur épaisseur des couches non magnétiques est petit.

## CONCLUSION

Le but visé de ce mémoire était de quantifier les champs effectifs dans les réseaux de nanofils ferromagnétiques monocouches et multicouches. De plus, il était question de démontrer la possibilité d'ajuster la réponse magnétique à l'aide de réseaux de nanofils constitués de multicouches de métaux magnétiques et non magnétiques.

Deux types de membranes nanoporeuses ont été considérées dans cette étude : une membrane nanoporeuse obtenue à partir d'autoassemblage de copolymère dibloc et une membrane nanoporeuse commerciale d'alumine (chapitre 1).

Dans ce travail, l'accent a été mis sur les réseaux de nanofils monocouches et multicouches obtenus par électrodéposition dans les membranes d'alumine. Des nanofils monocouches de Ni et de CoFeB ont été obtenus par électrodéposition à courant pulsé tandis que des nanofils multicouches Ni/Cu et CoFeB/Cu ont été obtenus par électrodéposition à tension pulsée. La fabrication et la caractérisation des réseaux de nanofils ont été présentés au chapitre 2 de ce mémoire.

Les interactions dipolaires dans les réseaux de nanofils ont d'abord été traités à l'aide d'un modèle de champ effectif discuté au chapitre 3. Ce modèle permet de tenir compte des paramètres géométriques du réseau tels que le diamètre des pores, la distance inter-pores, la longueur des nanofils et l'épaisseur des couches métalliques dans le cas des nanofils multicouches. Ce modèle inclut le champ de désaimantation associé à la forme des nanofils, le champ d'interaction dipolaire inter-fils ainsi que le champ d'interaction dipolaire intra-fil entre les couches magnétiques d'un nanofil multicouches. L'anisotropie de surface, l'anisotropie magnétocristalline ainsi que l'anisotropie magnétoélastique n'ont pas été considérées dans le modèle. De plus, l'interaction d'échange entre les couches magnétiques d'un nanofil multicouches n'a pas été considérée dans le modèle. La validité du modèle repose sur le fait que

l'échantillon est constitué d'une infinité de nanofils d'une certaine longueur et distribués de manière symétrique (réseau hexagonal, carré ou aléatoirement distribué). De plus, le modèle considère le champ d'interaction comme étant constant selon l'axe du nanofil.

À l'annexe II, le modèle de champ effectif développé au chapitre 3 a été brièvement comparé au modèle proposé par Clime *et al.* (2006) dans le cas des nanofils monocouches. Il y avait un accord entre les deux modèles. Une étude plus approfondie est présentement en cours sur la comparaison de ces deux modèles.

Le champ effectif a été déterminé expérimentalement à l'aide de deux méthodes de caractérisation : la résonance ferromagnétique (FMR) et la magnétométrie par échantillon vibrant (VSM). Il a été vu que la FMR et le VSM nous donne directement le champ effectif (équations (3.50) et (3.58) du chapitre 3). Il était possible de relier le champ effectif aux facteurs de désaimantation effectifs à l'aide de l'aimantation à saturation (équation (3.23) du chapitre 3). Le modèle a également permis de calculer les facteurs de désaimantation effectifs des réseaux de nanofils monocouches et multicouches (équations (3.19) et (3.20)). Le champ effectif a donc été déterminé de trois manières indépendantes : par FMR, par VSM et à l'aide d'un modèle basé sur les interactions dipolaires.

Les résultats de magnétométrie VSM ont d'abord été présentés au chapitre 4 et les résultats obtenus par FMR et VSM ont été comparés entre eux au chapitre 5. De plus, les résultats obtenus par le modèle de champ effectif ont été confrontés aux résultats expérimentaux obtenus par FMR et par VSM (chapitre 5). Nous avons vu qu'il y avait un accord général entre les champs effectifs obtenus par FMR, par VSM et par le modèle de champ effectif pour les réseaux de nanofils monocouches. Ces résultats semblent indiquer que l'anisotropie des réseaux de nanofils est dominée par l'interaction dipolaire magnétostatique. Dans le cas des réseaux de nanofils multi-

couches, il y avait un désaccord entre les champs effectifs obtenus expérimentalement et calculés par le modèle lorsque le rapport des épaisseurs des couches magnétiques et non magnétiques était petit et que les couches métalliques étaient minces. Cependant, le modèle a permis de prédire qualitativement le comportement du champ effectif en fonction du rapport épaisseur des couches magnétiques sur épaisseur des couches non magnétiques (rapport  $h_m/h_{nm}$ ). Des études plus approfondies devront être réalisées afin de déterminer si le désaccord provient des approximations du modèle ou d'une autre source d'anisotropie (par exemple une anisotropie de surface ou l'interaction d'échange entre les couches) qui n'a pas été prise en compte.

Il a été démontré aux sections 4.3 et 5.4 du mémoire qu'il était possible de contrôler le champ effectif agissant sur les nanofils multicouches en faisant varier le rapport  $h_m/h_{nm}$ . Le contrôle du champ effectif a permis de mettre en évidence la possibilité d'ajuster la réponse magnétique du réseau de nanofils afin d'obtenir un axe facile dans la direction des fils ou un plan facile dans la direction perpendiculaire aux fils.

Il existe certaines limites associées au modèle et ce dernier pourrait être amélioré de plusieurs façons. Notamment, le modèle n'explique pas le champ coercitif non nul dans les réseaux de nanofils ni l'approche lente à la saturation dans les courbes d'hystérésis. De plus, le modèle n'inclut pas l'anisotropie magnétocristalline. L'anisotropie magnétocristalline intervient dans l'énergie magnétique et puisque la condition de résonance ferromagnétique dépend de l'énergie magnétique via l'équation (3.39), on pourrait en principe tenir compte de l'anisotropie magnétocristalline dans les réseaux de nanofils. Dans le cas de la magnétométrie VSM, nous avons supposé à l'équation (3.51) qu'il existait une susceptibilité intrinsèque excluant les autres anisotropies alors il faudrait redéfinir l'équation (3.51) afin de tenir compte de l'anisotropie magnétocristalline.

Une autre limitation du modèle est associée à l'évaluation du facteur de désaiman-

tation inter-fils  $N_{\text{inter}}$  (équation (3.14) pour les nanofils monocouches et (3.15) pour les nanofils multicouches) lorsque les nanofils sont très près les uns des autres. Ce facteur a été évalué en considérant une infinité de disques plats selon la direction axiale. Plus les nanofils sont près les uns des autres et plus l'erreur commise est grande en utilisant l'approximation des disques plats. Pour améliorer le calcul de  $N_{\text{inter}}$ , il faut intégrer sur tout le volume du nanofil pour tenir compte de la géométrie du nanofil. Les équations associées à cette approche ont été posées en annexe (voir annexe II, équation (II.8) et (II.12)) mais les intégrales n'ont pas été résolues, faute de temps. Il faudrait d'abord résoudre les intégrales de ces équations et calculer les facteurs de désaimantation effectifs en fonction du rapport distance inter-fils sur diamètre des fils (rapport  $D/d$ ). Les résultats obtenus de cette façon devraient ensuite être comparés à ceux obtenus avec les équations (3.14) et (3.15) afin de vérifier l'erreur commise en fonction du rapport  $D/d$ .

Dans ce document, nous avons mis l'emphasis sur les propriétés magnétiques dans ensembles de nanofils par l'intermédiaire de la susceptibilité magnétique. L'étude de la réponse magnétodiélectrique est tout aussi intéressante. Notamment, l'effet de magnétorésistance dans les nanofils multicouches nous offre un degré de liberté supplémentaire pour ajuster la réponse diélectrique du milieu.

La technique de caractérisation par résonance ferromagnétique est une technique très puissante et n'a pas été exploitée à fond pour extraire tous les paramètres physiques des réseaux de nanofils. Grâce aux mesures FMR, il est possible d'extraire la susceptibilité dynamique ainsi que le paramètre d'amortissement des réseaux de nanofils. Ces paramètres doivent être considérés lors de l'utilisation des matériaux magnétiques dans les dispositifs hyperfréquences mais très peu d'études y ont été consacrées à ce jour sur les nanofils magnétiques. La première étape serait de déterminer la susceptibilité hyperfréquence des réseaux de nanofils en fonction du champ magnétique appliqué et de comparer la réponse des nanofils à celle des matériaux ac-

tuellement utilisés. Ensuite il faudrait déterminer les contributions à l'élargissement de la résonance dans les réseaux de nanofils. On pourrait par exemple déterminer la largeur de la résonance à plusieurs fréquences (et à plusieurs températures si nécessaire) ce qui nous permettrait de déterminer les différentes contributions à l'élargissement.

Une meilleure compréhension de la réponse magnétique des réseaux de nanofils nous permettrait de contrôler les propriétés électromagnétiques du réseau et ainsi concevoir de nouveaux dispositifs ayant une réponse magnétique ajustable.

## RÉFÉRENCES

- ABETZ, V. (2005). *Block copolymers*. Springer.
- AMUNDSON, K., HELFAND, E., DAVIS, D., QUAN, X., PATEL, S. ET SMITH, S. (1991). Effect of an electric field on block copolymer microstructure. *Macromolecules*, 24, 6546–6548.
- ARFKEN, G. ET WEBER, H. (2001). *Mathematical Methods for Physicists, Fifth Edition*. Wiley.
- BARD, J. ET FAULKNER, L. (2000). *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. Wiley.
- BERGER, L. (1996). Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Physical Review B*, 54, 9353–9358.
- BROSSEAU, C., MALLÉGOL, S., QUÉFFELEC, P. ET YOUSSEF, J. (2004). Nonreciprocal electromagnetic properties of nanocomposites at microwave frequencies. *Physical Review B*, 70, 0924011–0924014.
- BÉRON, F. (2005). *Propriétés magnétostatiques de nanofils ferromagnétiques et interactions dues à l'effet du réseau*. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal.
- CALOZ, C. ET ITOH, T. (2006). *Electromagnetic Metamaterials : Transmission Line Theory and Microwave Applications*. Wiley.
- CHAMBERLIN, R., HEMBERGER, J., LOIDL, A., HUMFELD, K., FARRELL, D., YAMAMURO, S., IJIRI, Y. ET MAJETICH, S. (2002). Percolation, relaxation

halt, and retarded van der waals interaction in dilute systems of iron nanoparticles. *Physical Review B*, 66, 1724031–1724034.

CHEN, M., SEARSON, P. ET CHIEN, C. (2003a). Micromagnetic behavior of electrodeposited Ni/Cu multilayer nanowires. *Journal of Applied Physics*, 93, 8253–8255.

CHEN, M., SUN, L., BONEVICH, J., REICH, D., CHIEN, C. ET SEARSON, P. (2003b). Tuning the response of magnetic suspensions. *Applied Physics Letters*, 82, 3310–3312.

CIUREANU, M., BERON, F., CLIME, L., CIUREANU, P., YELON, A., OVARI, T., COCHRANE, R., NORMANDIN, F. ET VERES, T. (2005). Magnetic properties of electrodeposited CoFeB thin films and nanowire arrays. *Electrochimica Acta*, 50, 4487–4497.

CLIME, L., BERON, F., CIUREANU, P., CIUREANU, M., COCHRANE, R. ET YELON, A. (2006a). Characterization of individual ferromagnetic nanowires by in-plane magnetic measurements of arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 299, 487–491.

CLIME, L., CIUREANU, P. ET YELON, A. (2006b). Magnetostatic interactions in dense nanowire arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 297, 60–70.

CROSS, G. (2006). The production of nanostructures by mechanical forming. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39, R363–R386.

DUMITRU, I., LI, F., WILEY, J., CIMPOESU, D., STANCU, A. ET SPINU, L. (2005). Study of magnetic interactions in metallic nanowire networks. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41, 3361–3363.



ENCINAS, A., DEMAND, M., VILA, L., PIRAUX, L. ET HUYNEN, I. (2002). Tunable remanent state resonance frequency in arrays of magnetic nanowires. *Applied Physics Letters*, 81, 2032–2034.

ENCINAS-OROPESA, A., DEMAND, M., PIRAUX, L., HUYNEN, I. ET EBELS, U. (2001). Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Physical Review B*, 63, 1044151–1044156.

FARHOUD, M., HWANG, M., SMITH, H., SCHATTENBURG, M., BAE, J., YUCEF-TOUMI, K. ET ROSS, C. (1999). Magnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 338–358.

FERAIN, E. ET LEGRAS, F. (1997). Characterization of nanoporous particle track etched membrane. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 131, 97–102.

FERT, A., CROS, V., GEORGE, J.-M., GROLLIER, J., JAFFRÈS, H., HAMZIC, A., VAURÈS, A., FAINI, G., BEN YOUSSEF, J. ET LE GALL, H. (2004). Magnetization reversal by injection and transfer of spin : experiments and theory. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272, 1706–1711.

FERT, A. ET PIRAUX, L. (1999). Magnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 338–358.

FONER, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30, 548–557.

GUREVICH, A. ET MELKOV, G. (1996). *Magnetization Oscillations and Waves*. CRC Press.

ISHII, Y. ET SATO, M. (1989). Magnetic behavior of a film with columnar

structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 82, 309–312.

JESSENSKY, O., MÜLLER, F. ET GÖSELE, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 3735–3740.

KAWAI, S. ET ISHIGURO, I. (1976). Recording characteristics of anodic oxide films on aluminum containing electrodeposited ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Electrochemical Society*, 123, 1047–1051.

KELLY, D., WEGROWE, J., TRUONG, T., HOFFER, X. ET ANSERMET, J. (2003). Spin-polarized current-induced magnetization reversal in single nanowires. *Physical Review B*, 68, 1344251–13442513.

KIM, S., MISNER, M., XU, T., KIMURA, M. ET RUSSELL, T. (2004). Highly oriented and ordered arrays of from block copolymers via solvent evaporation. *Advanced Materials*, 16, 226–231.

KITTEL, C. (1947). Interpretation of anomalous larmor frequencies in ferromagnetic resonance experiment. *Physical Review*, 71, 270–271.

KITTEL, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. Wiley.

KRIVOROTOV, I., EMLEY, N., SANKEY, J., KISELEV, S., RALPH, D. ET BUHRMAN, R. (2005). Time-domain measurements of nanomagnet dynamics driven by spin-transfer torques. *Science*, 307, 227–231.

LEIBLER, L. (1980). Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13, 1602–1607.

MADOU, M. (2002). *Fundamentals of Microfabrication, The Science of Miniaturization, Second Edition*. CRC Press.

- MANSKY, P., LIU, Y., HUANG, E., RUSSELL, T. ET HAWKER, C. (1997). Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. *Science*, 275, 1458–1460.
- MELO, L. (2003). *Modélisation de la structure magnétique et de la magnétoimpédance dans les conducteurs magnétiques cylindriques*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- O'HANDLEY, R. (2000). *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*. Wiley.
- OSBORN, J. (1945). Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical Review*, 67, 351–357.
- PARDAVI-HORVATH, M. (2000). Microwave applications of soft ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215, 171–183.
- RAMOS, C., VASALLO-BRIGNETI, E. ET VASQUEZ, M. (2004). Self-organized nanowires : evidence of dipolar interactions from ferromagnetic resonance measurements. *Physica B*, 354, 195–197.
- ROSS, C., HWANG, M., SHIMA, M., SMITH, H., FARHOUD, M., SAVAS, T., SCHWARZACHER, W., PARROCHON, J., ESCOFFIER, W., BERTRAM, H., HUMPHREY, F. ET REDJDAL, M. (2002). Magnetic properties of arrays of electrodeposited nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 249, 200–207.
- SAMWEL, E., BISSELL, P. ET LODDER, J. (1992). Internal field correction in perpendicular columnar structured alumite films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 115, 327–332.

- SHELBY, R., SMITH, D. ET SHULTZ, S. (2001). Experimental verification of negative index of refraction. *Science*, 292, 77–79.
- SKUMRYEV, V., STOYANOV, S., ZHANG, Y., HADJIPANAYIS, G., GIVORD, D. ET NOGUÉS, J. (2003). Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*, 423, 850–853.
- SLONCZEWSKI, J. (1996). Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159, L1–L7.
- SMIT, J. ET BELJERS, H. (1955). Ferromagnetic resonance absorption in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, a highly anisotropic crystal. *Philips Res. Rep.*, 10, 113–130.
- SUHL, H. (1955). Ferromagnetic resonance in nickel ferrite between one and two kilomegacycles. *Physical Review*, 97, 555–557.
- THURN-ALBRECHT, T., DEROUCHEY, J., RUSSELL, T. ET JAEGER, H. (2000a). Overcoming interfacial interactions with electric fields. *Macromolecules*, 33, 3250–3253.
- THURN-ALBRECHT, T., SCHOTTER, J., KÄSTLE, G., EMLEY, N., SHIBAUCHI, T., KRUSIN-ELBAUM, L., GUARINI, K., BLACK, C., TUOMINEN, M. ET RUSSELL, T. (2000b). Ultra-high density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates. *Science*, 290, 2126–2129.
- TOMITA, S., AKAMATSU, K., SHINKAI, H., IKEDA, S., NAWAFUNE, H., MITSUMATA, C., KASHIWAGI, T. ET HAGIWARA, M. (2005). Tuning magnetic interactions in ferromagnetic-metal nanoparticle systems. *Physical Review B*, 71, 1804141–1804144.
- VILLAR, M., RUEDA, D., ANIA, F. ET THOMAS, E. (2002). Study of oriented

bloc copolymers films obtained by roll-casting. *Polymer*, 43, 5139–5145.

VONSOVSKII, S. (1966). *Ferromagnetic Resonance*. Pergamon Press.

WANG, Z., KUOK, M., NG, S., LOCKWOOD, D., COTTAM, M., NIELSCH, K., WEHRSPORN, R. ET GÖSELE, U. (2002). Spin-wave quantization in ferromagnetic Ni nanowires. *Physical Review Letters*, 89, 027201.

## ANNEXE I

### Dissolution des membranes nanoporeuses d'alumine

Nous discuterons ici de la manière d'obtenir des nanofils individuels sur un substrat pour d'éventuelles mesures au microscope électronique en transmission, pour des mesures électriques ou pour des mesures de magnétométrie (VSM ou FMR) sur des nanofils individuels.

Nous effectuons en premier lieu l'étape d'électrodéposition des nanofils dans les membranes nanoporeuses selon la méthode décrite au chapitre 2. S'il y a une couche de ruban adhésif sous la surface, il est préférable de la retirer à l'aide d'une solution de toluène. Cette étape est facultative mais recommandée car le ruban pourrait contaminer la solution. Ensuite nous retirons la couche d'or sous la membrane d'alumine. Cette étape demeure également facultative mais préférable encore une fois pour une raison de propreté de la solution. Si l'électrodéposition a été effectuée sans ruban, l'étape de retrait de la couche d'or est relativement aisée.

Voyons comment nous pouvons retirer l'or derrière la membrane. Nous prenons d'abord la membrane et nous déposons de la colle époxy uniquement sur le pourtour de l'or. Ensuite nous préparons une solution de 1/10 de solution concentrée d'iodure de potassium (KI), nous pipetons une partie de la solution et nous la déposons sur la couche d'or. À cause de la tension de surface, la colle époxy garde le liquide en place. Au bout d'une minute, nous retirons la solution de la couche d'or avec la pipette et nous jetons cette solution. Nous nettoyons la surface avec de l'eau déionisée (DI) et nous grattons légèrement la couche d'or à l'aide d'une pince métallique pour voir si elle délamine de la surface. Nous répétons ces étapes environ dix fois jusqu'à ce que la couche d'or décolle. Lorsque nous constatons que l'or délamine, il faut gratter

la couche partout sur la surface pour retirer totalement l'or. Après avoir nettoyé la surface avec de l'eau DI, il nous reste seulement les nanofils et la matrice d'alumine.

Nous préparons ensuite une solution (environ 1mL) de 1,25M de NaOH dans une fiole. Ensuite nous plongeons un échantillon d'environ 2mm par 2mm dans la fiole pendant 12 heures. Nous pouvons agiter la fiole une ou deux fois pour assurer l'homogénéité de la gravure.

Après avoir dissout la matrice, nous attirons les nanofils dans le fond de la fiole à l'aide d'un aimant permanent et nous pipetons le NaOH. Ensuite nous ajoutons de l'eau DI, nous attirons les fils avec l'aimant et nous pipetons l'eau. Nous effectuons cette étape 3 fois puis nous refaisons la procédure avec de l'acétone et du toluène. Une solution finale de 1 mL de toluène donne de très bons résultats. Nous utilisons le toluène car les solvants organiques n'endommagent pas les nanofils. Pour purifier davantage la solution, nous pouvons effectuer une agitation ultrasonique entre chaque rinçage.

Lorsque nous avons obtenu la solution de nanofils dans le toluène, nous pouvons disperser les nanofils sur un substrat tel que du Si, du SiO<sub>2</sub> ou un autre substrat qui ne réagit pas avec le toluène. Nous pouvons également utiliser de l'eau ou un alcool (méthanol, propanol, ...) comme solvant si le substrat réagit avec le toluène. Cependant, la vitesse d'évaporation de l'eau ou de l'alcool est inférieure à celle du toluène alors les nanofils pourraient s'agglomérer pendant le procéder de séchage.

Pour aligner les nanofils sur la surface du substrat, nous utilisons la technique suivante. Avant d'effectuer le dépôt, nous agitons manuellement la solution et ensuite nous agitons la solution à l'aide d'un bain ultrasonique pendant 10 secondes. Nous utilisons un échantillon rectangulaire très allongé et nous déposons une goutte à une des extrémités de la surface. Nous envoyons alors un flux d'azote de manière à faire glisser la goutte sur la surface de l'échantillon. À cause de la force visqueuse

qui agit sur les fils, les nanofils ont une direction préférentielle d'alignement selon la direction de séchage.

Voici ce que l'on obtient au MEB si l'on effectue la technique de séchage par flux d'azote après avoir déposé 2 gouttes de solution sur un substrat de Si de 0,5 cm par 4 cm. Avant les dépôt, toutes les gaufres de Si sont nettoyées à l'acétone, isopropanol, eau déionisée (DI), acide sulfurique 25% et eau DI puis sont séchées à l'aide d'un jet d'azote.

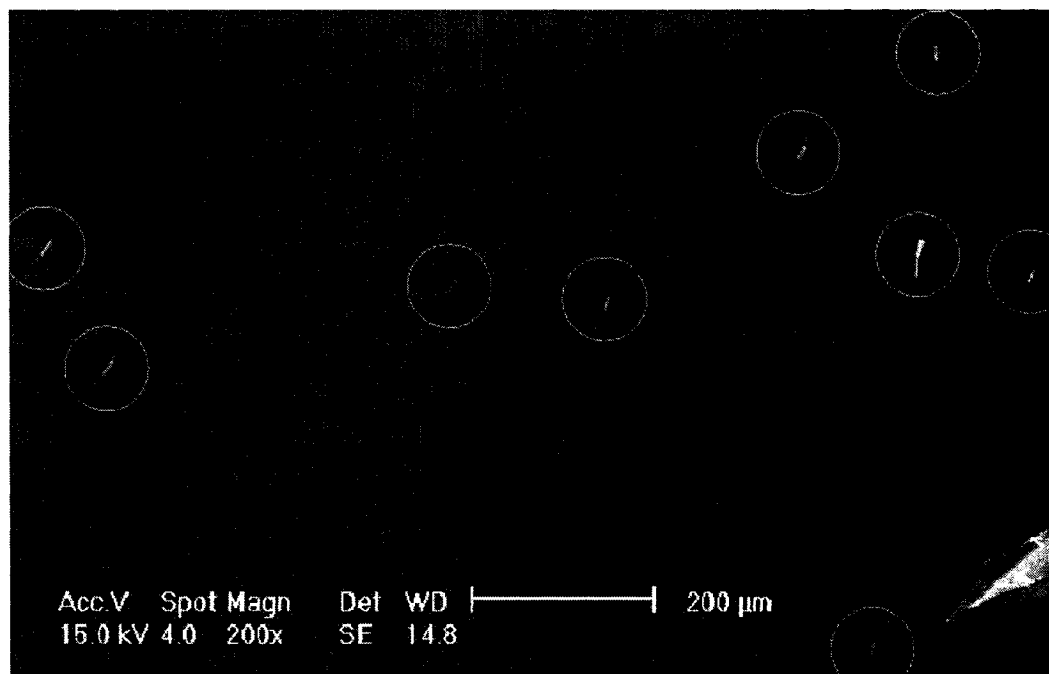


FIGURE I.1 Alignement des nanofils par séchage par flux d'azote.

Nous voyons que les nanofils (encerclés) ont une direction préférentielle d'alignement entre 15 et 30 degrés. Pour augmenter la quantité de fils sur la surface, on pourrait augmenter la quantité de dépôts.

Nous avons également essayé la technique par immersion (ou dip coating) en plongeant une gaufre de Si de 0,7 cm par 4 cm dans une solution de nanofils. Les nanofils ne semblent pas adhérer à la surface car nous n'avons vu qu'un nombre très faible



de nanofils après le dépôt.

Ensuite, nous avons déposé les nanofils directement sur la surface d'une gaufre de Si de 0,6 cm par 1,2 cm et d'une gaufre de SiO<sub>2</sub> 100nm sur Si et nous avons laissé sécher la goutte sous hotte chimique pour augmenter la vitesse d'évaporation de la goutte. Voici ce que nous obtenons.

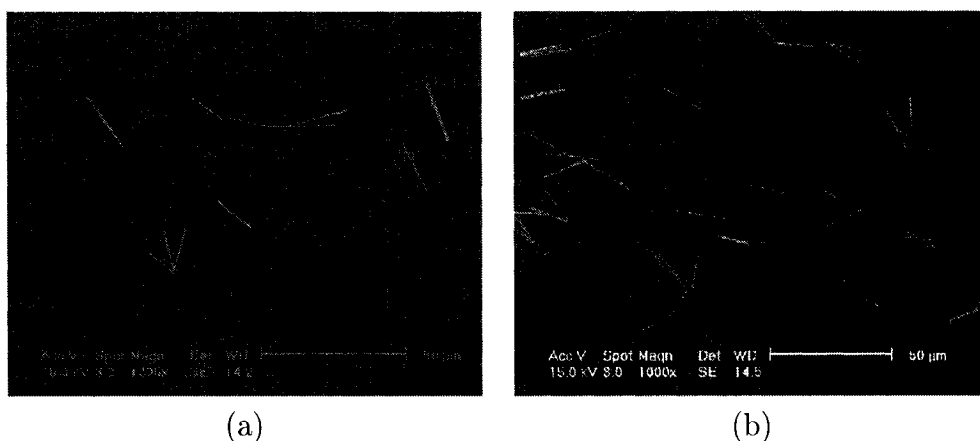


FIGURE I.2 Dispersion de nanofils par dépôt d'une goutte sur un substrat de Si (a) et de SiO<sub>2</sub>/Si (b).

Nous constatons qu'il y a beaucoup plus de nanofils sur la surface si l'on compare avec la technique de séchage par flux d'azote. Cependant, peu importe le substrat les nanofils ont tendance à s'agglomérer pour former des petits îlots. Si nous voulons des nanofils isolés, cette technique n'est pas adéquate pour les dispersions mais elle conviendrait dans le cas où la quantité de nanofils est importante.

Nous avons ensuite déposé une goutte sur une surface de Si et de SiO<sub>2</sub> puis nous avons rincé immédiatement la goutte dans l'acétone. Nous avons constaté que les nanofils sont beaucoup plus isolés et que la surface du substrat est beaucoup plus propre. Cependant, la quantité de nanofils est très faible.

Finalement, nous avons utilisé la technique de la tournette (*spin coating*). Nous avons déposé une goutte sur une surface de Si d'environ 1cm par 1cm puis nous avons

tourné l'échantillon à une certaine vitesse. Comme le séchage est très rapide, nous accélérons et décélérons immédiatement. L'échantillon était positionné à l'extrémité d'une plaque de manière à centrifuger pour aligner les nanofils sur la surface. Voici ce que nous avons obtenu.

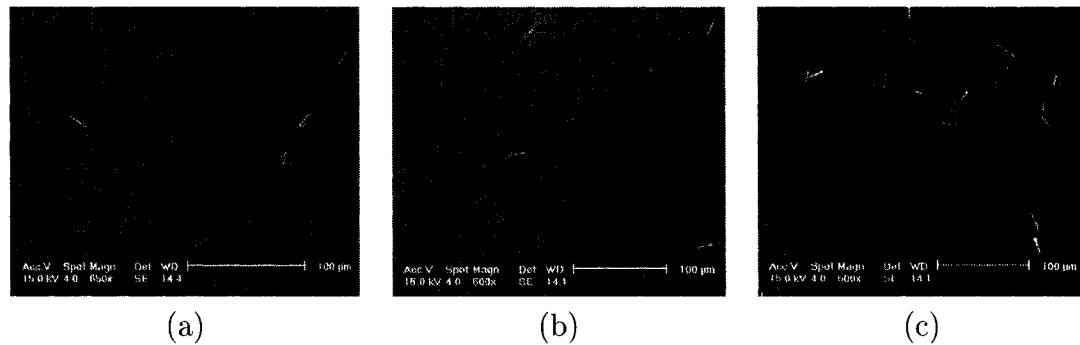


FIGURE I.3 Dispersion à l'aide de la tournette. (a) 1 dépôt, (b) 3 dépôts et (c) 5 dépôts.

Plus la quantité de dépôts augmente et plus il y a de nanofils mais plus il y a d'agglomération. Il semble y avoir une légère direction préférentielle d'alignement des nanofils pour 1 et 3 dépôts. De plus, la dispersion est très uniforme et les nanofils sont très bien isolés. Cependant, l'agglomération domine l'alignement pour 5 dépôts.

En conclusion, nous pouvons dire que les techniques de dispersion par flux d'azote et de la tournette permettent d'aligner les nanofils dans une certaine direction et permettent d'obtenir une très bonne répartition de nanofils isolés les uns des autres. La technique par immersion ne donne pas de bons résultats et la technique de dépôt directe donne une très grande quantité de nanofils sur une surface mais sans alignement.

## ANNEXE II

### Estimation des champs d'interaction dipolaires des réseaux de nanofils

#### Estimation du champ d'interaction dipolaire inter-fil des nanofils monocouches

Partant de l'équation (3.8), on peut écrire

$$N_{\text{inter}} = \sum_{z_i, \rho_i} \frac{a^2 h_m (\rho_i^2 - 2z_i^2)}{4 (\rho_i^2 + z_i^2)^{5/2}} \quad (\text{II.1})$$

En prenant des disques suffisamment petits, il est possible de faire tendre la somme sur les  $z_i$  en une intégrale, de sorte que l'équation (II.1) devienne

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \frac{a^2 h_m}{4} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\rho_i^2 - 2z^2}{(\rho_i^2 + z^2)^{5/2}} dz \quad (\text{II.2})$$

Si l'on évalue l'intégrale sur  $z$ , on obtient

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \frac{a^2}{L^2 [1 + (2\rho_i/L)^2]^{3/2}} \quad (\text{II.3})$$

Une fois que l'on a le facteur de désaimantation, il faut choisir une configuration du réseau de nanofils et sommer sur tous les  $\rho_i$  du réseau.

Clime *et al.* (2006) ont proposé une équation de la forme

$$H_{\text{int}} = M_s a^2 \left[ A(D)L + B(D) \tanh \left( \frac{L}{L_D} \right) \right] \quad (\text{II.4})$$

où  $M_s$  est l'aimantation à saturation du matériau,  $a$  est le rayon du nanofil,  $L$  est la longueur du nanofil,  $L_D$  est la longueur dipolaire et  $A(D)$  et  $B(D)$  sont des fonctions polynomiales de la distance interfils moyenne  $D$ .

Les fonctions  $A(D)$  et  $B(D)$  sont données par

$$A(D) = \frac{1}{c_1 D^2 + c_2 D} \quad (\text{II.5})$$

et

$$B(D) = \frac{1}{c_0} \frac{1}{c_3 D^3 + c_4 D^2 + c_5 D + 1} \quad (\text{II.6})$$

où les  $c_i$  sont des constantes données par  $c_0 = 10^{-4} \mu\text{m}^2$ ,  $c_1 = 17,8 \mu\text{m}$ ,  $c_2 = 1,2 \mu\text{m}^2$ ,  $c_3 = 2200 \mu\text{m}^{-3}$ ,  $c_4 = 2270 \mu\text{m}^{-2}$  et  $c_5 = 200 \mu\text{m}^{-1}$ .

Comme la longueur dipolaire se situe aux alentours d'un micron et que les nanofils que nous étudions possèdent des longueurs typiques d'une dizaine de microns, nous pouvons faire l'approximation  $\tanh(L/L_D) \simeq 1$  alors l'équation (II.4) devient

$$H_{\text{int}} = M_s r^2 [A(D)L + B(D)] \quad (\text{II.7})$$

Voyant maintenant comment se comporte l'équation (II.3) par rapport à l'équation (II.7). Pour des nanofils où  $L$  vaut 10 microns,  $d$  vaut 170 nm,  $D$  vaut 330 nm et  $M_s$  est de  $460 \text{ emu/cm}^3$ ,  $H_{\text{int}}$  vaut 1240 Oe en utilisant l'équation (II.7). En utilisant

l'équation (II.3) avec les mêmes paramètres et en sommant sur un réseau carré (1 cm par 1 cm) de nanofils, on calcule  $H_{\text{int}}$  à 1203 Oe. La différence entre le résultat obtenu selon l'équation (II.3) et l'équation (II.7) est de moins de 3%.

Si les nanofils sont assez près les uns des autres, il faut intégrer sur tout le volume du nanofil pour tenir compte de la géométrie du fil. Dans ce cas, le facteur  $N_{\text{inter}}$  est évalué comme suit :

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_0^a \times \frac{(x_i + \rho \cos \psi)^2 + (y_i + \rho \sin \psi)^2 - 2z^2}{4\pi [(x_i + \rho \cos \psi)^2 + (y_i + \rho \sin \psi)^2 + z^2]^{5/2}} \rho d\rho d\psi dz \quad (\text{II.8})$$

Dans le cas présent, les nanofils sont suffisamment éloignés pour utiliser l'équation (II.3) ce qui ne nécessite pas la résolution des intégrales de l'équation (II.8).

### **Estimation du champ d'interaction dipolaire inter-fil des nanofils multicouches**

Partant de l'équation (3.8), on peut écrire

$$N_{\text{inter}} = \sum_{z_i, \rho_i} \frac{V (\rho_i^2 - 2z_i^2)}{4\pi (\rho_i^2 + z_i^2)^{5/2}} \quad (\text{II.9})$$

Considérons un disque  $n$  dont le centre est situé à une position  $z_i$  du disque qui subit l'interaction. Considérons maintenant un petit élément du disque  $n$  situé à une distance  $(nh + t)\hat{z}$  du centre du disque et dont l'élément de volume  $dV$  est

donné par  $dV = \pi a^2 dt$ . En prenant des disques suffisamment petits, il est possible de faire tendre la somme sur les  $z_i$  en une intégrale sur  $t$ , de sorte que l'équation (II.9) devienne

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \sum_n \frac{a^2}{4} \int_{-h_m/2}^{h_m/2} \frac{\rho_i^2 - 2(nh+t)^2}{(\rho_i^2 + (nh+t)^2)^{5/2}} dt \quad (\text{II.10})$$

Si l'on évalue l'intégrale sur  $t$ , on obtient

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \sum_n \frac{a^2 \{ \beta_+ (h_m - 2nh) + \beta_- (h_m + 2nh) \}}{\beta_+ \beta_-} \quad (\text{II.11})$$

où  $\beta_{\pm} = [(2nh)^2 + (2\rho_i)^2 + h_m^2 \pm 4nh h_m]^{3/2}$ .

Si les nanofils sont assez près les uns des autres, il faut intégrer sur tout le volume du nanofil pour tenir compte de la géométrie du fil. Dans ce cas, le facteur  $N_{\text{inter}}$  est évalué à partir de l'équation suivante :

$$N_{\text{inter}} = \sum_{\rho_i} \int_{-h_m/2}^{h_m/2} \int_0^{2\pi} \int_0^a \frac{(x_i + \rho \cos \psi)^2 + (y_i + \rho \sin \psi)^2 - 2(nh+t)^2}{4\pi [(x_i + \rho \cos \psi)^2 + (y_i + \rho \sin \psi)^2 + (nh+t)^2]^{5/2}} \rho d\rho d\psi dt \quad (\text{II.12})$$

### **Estimation du champ d'interaction dipolaire intra-fil des nanofils multicouches**

Lorsque les couches magnétiques sont suffisamment minces, la condition  $h \ll a$  n'est plus valide. À ce moment, il est impossible de considérer les disques magnétiques

comme des dipôles ponctuels. Il faut donc subdiviser les disques en éléments de volume plus petit et intégrer sur tout le volume du disque magnétique.

Considérons un disque  $n$  dont le centre est situé à une position  $z_i$  du disque qui subit l'interaction. Considérons maintenant un petit élément du disque  $n$  situé à une distance  $\mathbf{r}_i = \rho_i \hat{\rho} + (nh + t) \hat{z}$  du centre du disque  $i$  et dont l'élément de volume  $dV$  est donné par  $dV = \rho d\rho d\psi dt$ . L'angle  $\psi_i$  est défini pour que  $\mathbf{r}_i = x_i \hat{x} + y_i \hat{y} + z_i \hat{z} = \rho_i \cos(\psi_i) \hat{x} + \rho_i \sin(\psi_i) \hat{y} + z_i \hat{z}$ .

En intégrant sur tout le volume du disque  $n$  et en sommant sur tous les  $n$ , le facteur de désaimantation intra-fil  $N_{\text{intra}}$  est donné par

$$N_{\text{intra}} = \sum_n \int_{-h_m/2}^{h_m/2} \int_0^a \int_0^{2\pi} \frac{\rho^2 - 2(nh + t)^2}{4\pi [(nh + t)^2 + \rho^2]^{5/2}} \rho d\rho d\psi dt \quad (\text{II.13})$$

L'intégrale sur  $\psi$  donne

$$N_{\text{intra}} = \sum_n \int_{-h_m/2}^{h_m/2} \int_0^a \frac{\rho^2 - 2(nh + t)^2}{2 [(nh + t)^2 + \rho^2]^{5/2}} \rho d\rho dt \quad (\text{II.14})$$

L'intégrale sur  $\rho$  donne

$$N_{\text{intra}} = - \sum_n \int_{-h_m/2}^{h_m/2} \frac{a^2}{2 [(nh + t)^2 + a^2]^{3/2}} dt \quad (\text{II.15})$$

Si l'on pose  $\alpha_{\pm} = \sqrt{(2nh)^2 + h_m^2 \pm 4nhh_m + (2a)^2}$ , alors l'intégrale sur  $t$  donne

$$N_{\text{intra}} = \frac{1}{2} \sum_n \frac{\alpha_+ (2nh - h_{\text{m}}) - \alpha_- (2nh + h_{\text{m}})}{\alpha_+ \alpha_-} \quad (\text{II.16})$$



### ANNEXE III

#### Simplification de la formule de la fréquence de résonance pour les réseaux de nanofils magnétiques

Partant de l'équation (3.40) et en réécrivant la condition  $\frac{\partial U}{\partial \theta}$  (équation 3.29) sous la forme

$$H_0 \frac{\sin(\theta_H)}{\sin(\theta_0)} = H_0 \frac{\cos(\theta_H)}{\cos(\theta_0)} + H_{\text{eff}} \quad (\text{III.1})$$

nous avons, en sachant que  $\sin^2(\theta_0) + \cos^2(\theta_0) = 1$ ,

$$H_0 \frac{\sin(\theta_H)}{\sin(\theta_0)} = H_0 \frac{\cos(\theta_H)}{\cos(\theta_0)} + H_{\text{eff}} (\sin^2(\theta_0) + \cos^2(\theta_0)) \quad (\text{III.2})$$

En multipliant (III.1) par  $\sin^2(\theta_0)$  et en l'insérant dans (III.2), nous avons

$$\begin{aligned} H_0 \frac{\sin(\theta_H)}{\sin(\theta_0)} &= H_0 \frac{\cos(\theta_H)}{\cos(\theta_0)} + H_0 \sin(\theta_0) \sin(\theta_H) \\ &- H_0 \frac{\sin^2(\theta_0) \cos(\theta_H)}{\cos(\theta_0)} + H_{\text{eff}} \cos^2(\theta_0) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

ce qui peut aussi s'écrire comme

$$H_0 \frac{\sin(\theta_H)}{\sin(\theta_0)} = H_0 \cos(\theta_0 - \theta_H) + H_{\text{eff}} \cos^2(\theta_0) \quad (\text{III.4})$$

En insérant l'équation (III.4) dans l'équation (3.40), nous obtenons la fréquence de résonance en fonction du champ magnétique  $H_0$  pour les réseaux de nanofils :

$$\left(\frac{\omega_0}{\mu_0\gamma}\right)^2 = \frac{\{H_0 \cos(\theta_0 - \theta_H) + H_{\text{eff}} \cos(2\theta_0)\}}{\{H_0 \cos(\theta_0 - \theta_H) + H_{\text{eff}} \cos^2(\theta_0)\}} \quad (\text{III.5})$$