

THESE

Présentée à l'Ecole doctorale Sciences Exactes et Biologie

Pour obtenir le titre de :

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité : Physique

par

Jérémy MALLET

Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Soutenue le 12 Juillet 2004

devant le jury d'examen :

L. Piraux (rapporteur), Professeur, Université catholique de Louvain, Belgique

C. Boulanger (rapporteur), Professeur, Université de Metz

C. L. Chien, Professeur, Johns Hopkins University, USA

P. Searson, Professeur, Johns Hopkins University, USA

J. Douglade, Professeur, Université de Reims

K. Yu-Zhang, Professeur, Université de Reims (directeur de thèse)

*Puisqu'on ne peut être universel et savoir tout ce qu'on peut
savoir sur tout, il faut savoir un peu de tout.
Car il est bien plus beau de savoir quelque chose de tout que
de savoir tout d'une chose ;
Cette universalité est la plus belle.*

Blaise Pascal, Pensées

Remerciements

Ce travail a été réalisé aux laboratoires de Dynamique de Transferts aux Interfaces (D.T.I.) et Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures (L.M.E.N.) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne.

Je tiens tout d'abord à exprimer ici mes profonds remerciements à Madame le Professeur K. Yu-Zhang, responsable de ma thèse, qui m'a permis, par ses perpétuels encouragements, de mener à bien ce travail de longue haleine. Elle a su m'épauler et me faire profiter de son expérience et son soutien dans les quelques, voire nombreux, moments de découragements qui m'ont habiter au cours de ce travail. Je lui suis également fort reconnaissant de m'avoir permis de réaliser les stages doctoraux fort enrichissant, dans les équipes des Professeurs C. L. Chien et P. Searson à l'Université Johns Hopkins.

Je suis honoré que Madame C. Boulanger, Professeur de l'Université de Metz, ait pris le temps d'examiner avec attention ce mémoire. Je la prie de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Que Monsieur Piraux, professeur de l'université catholique de Louvain-la-Neuve, trouve ici ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Je le remercie de ses remarques avisées concernant les propriétés magnétiques du manuscrit. Je voudrais également le remercier de m'avoir permis de réaliser la dernière partie de ce travail en collaboration avec son équipe.

Je voudrais par ces quelques mots montrer ma reconnaissance à Monsieur J. Douglade, Professeur de l'université de Reims Champagne-Ardenne, qui a accepté de consacrer de son temps à examiner mon manuscrit. Je le remercie également de ses conseils en diffraction de rayons X, ainsi que pour de nombreuses discussions.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur C. L. Chien de m'avoir fait confiance et de m'avoir donné la chance de venir à l'Université Johns Hopkins de Baltimore (USA) sans quoi il ne m'aurait certainement pas été possible de réaliser ce travail. Qu'il trouve également ici mes profonds remerciements pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Ma reconnaissance va également au Professeur P. Searson de l'université Johns Hopkins, qui a co-encadré la partie de ce travail de thèse réalisée aux Etats-Unis. Les nombreux mois que j'ai passés au sein de son groupe de recherche ont été extrêmement enrichissants. Il m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances et a su me faire profiter de ses nombreux encouragements et expériences. Les moyens qu'il a mis à ma disposition m'ont permis d'acquérir une pluridisciplinarité dans le domaine des sciences des matériaux.

Je tiens à remercier vivement Patrick Fricoteaux, Maître de Conférence à l'université de Reims Champagne-Ardenne, pour ses conseils judicieux, ses encouragements et sa très grande disponibilité. Les discussions que nous avons menées au cours de ces années m'ont énormément apporté tant sur le plan scientifique que personnel. Merci encore pour son soutien.

Je tiens à exprimer mes sincères salutations à Monsieur J. Amblard, Directeur de l'unité D.T.I., dont j'ai fait partie durant la quasi-totalité de ce travail de thèse. Merci pour sa disponibilité et son écoute concernant mes diverses interrogations...

J'exprime ma gratitude aux membres de l'équipe du Professeur P. Searson pour leur accueil sympathique. Je tiens tout particulièrement à remercier L. Sun qui a fait preuve de beaucoup de patience pour m'éclairer dans ma compréhension des propriétés magnétiques discutées dans ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Madame Y. Leprince, Maître de Conférences à l'université de Marne la Vallée, qui m'a aidé dans la préparation d'échantillons TEM ainsi que pour m'avoir accepté à plusieurs reprises dans son équipe.

Merci en quelques mots à Istvan Matefi-Tempfli, sans qui je n'aurais certainement pas pu réalisé l'étude des nanofils ordonnés. Je lui suis très reconnaissant de l'aide qu'il m'a apportée en cette fin de thèse, et espère continuer à collaborer avec lui a posteriori.

Merci enfin à tous les membres du laboratoire DTI, LASSI, LECS, LMEN, pour n'oublier personne. Merci en particulier au membre IATOS qui m'ont prêté main forte à diverses reprises, à Patrick Baudart pour ces cellules et sa disponibilité, à Bernard, Jean-Marc, Christophe et tout le monde...

Merci à Delphine qui m'a autant supporté que subi au cours de ces quatre années. Merci d'avoir résisté, d'avoir toujours été là pour m'aider, m'encourager, m'écouter... Je remercie tendrement ma maman pour tellement de choses que je ne saurais les citer toutes ici ...

A tous mes potzis quels qu'ils soient, merci d'être là, d'exister de me faire partager toutes les choses que nous vivons ensemble, merci de pimenter ainsi mon existence de tous ces moments de joie et de bonheur qui m'ont permis de réaliser cela,...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Généralités	3
I.1.Rappels de magnétisme.....	3
I.1.1. Différents types de magnétisme de la matière	3
I.1.2. Ferromagnétisme	4
I.1.2.1. Cycle d'hystérésis, grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique	6
I.1.2.2. Retournement d'aimantation.....	6
I.1.2.3. Energie libre magnétique	8
I.1.2.4. Energie d'anisotropie	13
I.2. Matériaux magnétiques de stockage d'information ; l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	14
I.2.1. Mode d'enregistrement longitudinal.....	14
I.2.2. Mode d'enregistrement perpendiculaire	16
I.2.3. Alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$: structure cristalline et propriétés magnétiques	17
I.2.3.1. Structure cristalline de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	17
I.2.3.2. Propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	22
I.3. Méthode d'élaboration	24
I.3.1. Techniques de dépôts sous vide	24
I.3.2. Electrodeposition, principe et généralités	25
I.3.2.1. Généralités	25
I.3.2.2. Electrocrystallisation	26
I.3.2.3. Courant Faradique et courbes $I=f(E)$	28
I.3.3. Dépôt d'alliages et dispositif expérimental	30
I.3.3.1. Electrodeposition d'alliages binaires	30
I.3.3.2. Dispositif expérimental	31
I.4. Méthodes de caractérisation.....	33
I.4.1. Diffraction de rayons X.....	33
I.4.2. Microscopie électronique à balayage	35
I.4.3. Microscopie électronique en transmission	36
I.4.3.1. Mode image.....	36
I.4.3.2. Mode diffraction	37
I.4.3.3. Mode analyse	38
I.4.4. Magnétométrie.....	39
Bibliographie	42
Chapitre II. Etude de couches minces d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	44
II.1. Etude électrochimique du système Co-Pt	44
II.1.1. Mise au point de l'électrolyte.....	44
II.1.1.1. Electrodeposition du platine	44

II.1.1.2. Electrodeposition du cobalt	45
II.1.1.3. Electrodeposition de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	46
II.1.2. Etude par voltampérométrie cyclique.....	46
I.1.3. Rendement Faradique de déposition.....	50
II.2. Etude des différents paramètres de synthèse.....	52
II.2.1. Potentiel et densité de courant de déposition.....	52
II.2.1.1. Influence du potentiel	52
II.2.1.2. Influence de la densité de courant.....	54
II.2.2. Température de déposition.....	55
II.2.3. Concentrations des espèces actives en solution.....	55
II.2.4. pH de l'électrolyte.....	56
II.3. Caractérisation des couches minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	58
II.3.1. Morphologie de croissance	58
II.3.2. Caractérisation structurale	59
II.3.2.1. Phase de cristallisation et texture.....	59
II.3.2.2. Paramètre de maille	62
II.3.3. Morphologie de croissance.....	63
II.3.4. Mesure des propriétés magnétiques	64
Bibliographie	67
Chapitre III. Etude de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	68
III.1. Méthode "template" d'électrodeposition.....	68
III.1.1. Généralités.....	68
III.1.2. Caractéristiques des membranes nanoporeuses.....	70
III.1.2.1. Membranes de polycarbonate	70
III.1.2.2. Membranes d'alumine.....	72
III.2. Synthèse des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$	73
III.2.1. Imprégnation des pores.....	73
III.2.2. Etude par voltampérométrie cyclique.....	75
III.2.3. Dépôt en mode potentiostatique.....	76
III.2.4. Rendement Faradique et taux de remplissage.....	77
III.3. Caractérisation structurale des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc.....	79
III.3.1. Etude par diffraction de rayons X	79
III.3.1.1. Structure cristalline et texture.....	79
III.3.1.1. Variation de la composition et changement du paramètre du réseau cristallin	82
III.3.1.3. Cas particulier de la membrane de type M 200.....	85
III.3.2. Etude par microscopie électronique à transmission.....	86
Bibliographie	93

Chapitre IV. Propriétés Magnétiques des nanofils $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ de structure cfc.....	94
IV.1. Etude des caractéristiques magnétiques des nanofils.....	94
IV.1.1. Aimantation à saturation.....	94
IV.1.2. Anisotropie de forme.....	98
IV.1.3. Anisotropie magnétocristalline	101
IV.2. Discussion des résultats expérimentaux, influence du diamètre sur les propriétés magnétiques.....	105
IV.2.1. Cycles d'hystérésis.....	105
IV.2.2. Champ coercitif et retournement d'aimantation des nanofils.....	106
IV.2.2.1. Taille critique de monodomaine.....	106
IV.2.2.2. Renversement de l'aimantation des éléments monodomaines.....	111
IV.2.3. Aimantation rémanente.....	119
IV.3. Discussion des résultats expérimentaux, influence de la stoechiométrie sur les propriétés magnétiques	122
Bibliographie.....	125
Chapitre V. Etude des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés.....	126
V.1. Elaboration de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés dans les membranes d'alumine supportées.....	126
V.2. Etude de la transition de phase cfc→fct en fonction des conditions de traitement thermique.....	129
V.2.1. Les premiers essais.....	129
V.2.2. Obtention partielle des phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ dans les nanofils.....	133
V.2.2.1. Nouveau procédé de traitement thermique.....	133
V.2.2.2. Mise en évidence des phases ordonnées par diffraction de rayons X...	134
V.2.3. Paramètre d'ordre de la phase $L1_0$, problématique.....	137
V.3. Etude des propriétés magnétiques des nanofils élaborés dans des membranes d'alumine.....	139
V.3.1. Comparaison avant et après traitement thermique.....	139
V.3.1.1. Etude des cycles d'hystérésis.....	139
V.3.1.2. Détermination de K_1	141
V.3.2. Variations des propriétés magnétiques de nanofils $L1_0$ en fonction de la température	144
Bibliographie	148
Conclusions générales.....	149

Introduction

L'étude de nanostructures, dont une au moins des dimensions est de taille nanométrique, suit une importante expansion depuis plusieurs années à des fins autant appliquées que fondamentales. Outre la nécessité de miniaturisation des dispositifs technologiques, l'engouement pour la nanoscience est dû aux propriétés physiques induites par la faible dimensionnalité des nanomatériaux. A titre d'exemple, les effets de magnétorésistance géante, le comportement supraconducteur de type II d'élément initialement de type I, l'élargissement du gap de certains semi-conducteurs.

La nanotechnologie n'en est cependant qu'à ses balbutiements, à savoir l'élaboration et l'étude des nanomatériaux. D'un point de vue général, de nombreuses méthodes autant physiques que chimiques, telles l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique, sont employées pour fabriquer des nanostructures. Ces méthodes, nécessitant des vides poussés, sont onéreuses. Comme alternative à ces techniques sophistiquées, la méthode d'élaboration électrochimique par "patterning" est très efficace. C'est en utilisant cette méthode qu'ont été réalisés les nanofils (nanostructures à une dimension), d'alliage cobalt platine $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ faisant l'objet de cette thèse.

La finalité des nanofils d'alliage magnétique $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ est la réalisation de supports d'enregistrement d'informations magnétiques, à haute densité de stockage. L'augmentation de la densité de stockage des supports magnétiques actuels (disques durs, bandes magnétiques, disquettes classiques ou ZIP) passe nécessairement par la miniaturisation des matériaux qui les constituent, et donc de l'étude de nanostructures. De plus, les caractéristiques magnétiques de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ semblent répondre particulièrement aux exigences des futurs media d'enregistrement magnétiques. Ces raisons nous ont conduits à l'étude structurale et magnétique de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres.

Le chapitre I rappelle les notions et généralités nécessaires à la bonne compréhension de l'étude. Les principales caractéristiques et propriétés magnétiques, essentiellement ferromagnétiques, de la matière sont rappelées avant de présenter l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ et ses

perspectives nanométriques dans une seconde partie. La méthode d'élaboration et les principaux outils de caractérisation sont ensuite décrits.

Le chapitre II est consacré à l'étude des couches minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Cette étude est particulièrement vouée à la mise au point et discussion des conditions électrochimiques qui servent ensuite à l'élaboration des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. L'électrolyte, les paramètres de déposition ainsi que leurs influences sur la composition et la structure de l'alliage sont étudiés. Les propriétés magnétiques de ces films minces sont également mesurées.

Le chapitre III concerne l'élaboration des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Tout d'abord, les caractéristiques et l'intérêt des différents supports nanoporeux sont étudiés. L'influence des différents paramètres d'électrodéposition sur la composition et la structure des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ électrodéposés est étudiée dans une seconde partie.

Le chapitre IV présente les mesures des propriétés magnétiques des nanofils de structure métastable cfc. L'influence de l'effet de taille des nanofils sur l'aimantation rémanente et le champ coercitif est discutée. Des simulations et modèles théoriques sont alors confrontés aux résultats expérimentaux. En outre l'influence de la composition de l'alliage sur les propriétés magnétiques est étudiée.

Le chapitre V est voué à l'investigation de nanofils $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ de phase ordonnée. En premier lieu, les conditions de fabrication des nanofils dans un support différent (alumine) et le principe de traitement thermique sont décrits. La caractérisation structurale et magnétique est ensuite abordée. L'influence des paramètres de synthèse et de mesure sur la structure ordonnée et les propriétés magnétiques des nanofils est traitée.

Chapitre I

Généralités

I.1. Rappels de magnétisme

Sans pour autant entrer dans les détails du vaste domaine que représente le magnétisme, nous rappellerons ici les notions essentielles et les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension du manuscrit.

Le phénomène d'aimantation, comme on l'entend au sens commun, a d'abord été découvert en Chine antique – marqué par l'invention de la boussole magnétique (“*tzhu shih* 磁石” signifie pierre aimante). Peu de temps après, il fut également découvert par les Grecs, les Romains et les Français (“*aimant*” du latin *amo*, *amas*, *amare* : aimer). L'étude scientifique en magnétisme ne débuta cependant qu'aux alentours de l'an 1600, l'année de la publication des travaux pionniers de l'Anglais William Gilbert intitulée *De magnete, magneticisque corporibus*. Notons que l'origine du mot "magnétisme" est liée à la découverte de la pierre d'aimant au Moyen Age, appelée *magnétite* constituée essentiellement d'oxyde de fer Fe_3O_4 , d'une ville d'Asie mineure, *Magnésie*.

I.1.1. Différents types de magnétisme présents dans la matière

L'étude du magnétisme est directement liée à l'étude de charges en mouvement. Toute charge en mouvement crée localement une induction magnétique. Ces charges comprennent non seulement les électrons mais également les nucléons. Toutes les charges de spin non nul sont susceptibles d'induire un champ magnétique.

Dans le vide, la loi de Biot et Savart donne l'expression de l'induction magnétique $\vec{B}$ créée par un courant I parcourant un circuit filiforme C .

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_C \frac{I d\vec{l} \wedge \vec{r}}{r^3} \quad (\text{I-1})$$

où μ_0 : la perméabilité du vide,
 dl : le parcours élémentaire du courant I,
 $\vec{r}$: le vecteur position de $\vec{B}$ par rapport à $d\vec{l}$.

La réponse d'un corps (ou d'une substance) à un champ magnétique extérieur dépend de sa "nature magnétique". Celle-ci est caractérisée par sa susceptibilité magnétique χ qui est définie comme $\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$, où $\vec{M}$ est l'aimantation induite (exprimée en $A.m^2$ ou *emu*) et $\vec{H}$ le champ d'excitation appliqué (exprimé en *Tesla* ou *Oersted*). Par la détermination du signe et de la valeur de χ , on peut distinguer trois grandes catégories de corps magnétiques :

- si $\chi < 0$, le matériau est diamagnétique. Le diamagnétisme trouve son origine à l'échelle microscopique dans le moment magnétique orbital.
- si $\chi > 0$, le matériau est para- ou ferro-magnétique. La susceptibilité d'un corps paramagnétique est de l'ordre de 10^{-5} , tandis que celle d'un corps ferromagnétique est de l'ordre de $10^2 \sim 10^3$.

D'autres types de magnétisme comme antiferromagnétisme et ferrimagnétisme existent, mais leurs descriptions sortent du cadre des travaux présentés dans ce manuscrit.

I.1.2. Ferromagnétisme

Nous allons maintenant nous concentrer sur le phénomène de ferromagnétisme qui est le centre d'intérêt de notre étude.

L'origine du ferromagnétisme est microscopique. Elle réside dans les interactions de couplage ou d'échange entre les moments magnétiques voisins. Pierre Weiss fut un des scientifiques pionniers dans la compréhension du phénomène de ferromagnétisme. Il introduisit l'idée d'un champ moléculaire ordonnant localement les moments magnétiques voisins même en l'absence de champ extérieur.

On peut aborder le magnétisme par le modèle des électrons localisés, où l'on considère que les électrons responsables du magnétisme sont localisés autour de l'atome et le modèle des électrons itinérants, où l'on considère que les électrons responsables du magnétisme sont les électrons de conduction qui se meuvent dans tout le matériau. Ce dernier modèle fonctionne

particulièrement bien pour expliquer le magnétisme des métaux de transition, et de leurs alliages. Notre étude portant sur l'alliage de deux métaux de transition, cobalt et platine, le modèle des électrons itinérants est le plus adapté.

Les électrons de conduction interagissent entre eux. D'après le critère de Stoner¹, la répulsion est plus importante pour les électrons ayant des spins anti-parallèles, plutôt que pour des électrons ayant des spins parallèles. D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent jamais avoir les mêmes nombres quantiques au même endroit, au même instant. La probabilité d'avoir deux électrons au même endroit est donc nulle lorsqu'ils sont de spin identique et non nulle lorsqu'ils sont de spin opposé. Les électrons de même spin ne pouvant jamais être au même endroit se repoussent moins que ceux de spins différents. En d'autres termes, cela signifie que ces interactions conduisent à la formation de régions magnétiques où tous les moments dipolaires magnétiques sont alignés : on parle plus couramment de domaines magnétiques. Chaque domaine est séparé par une zone de transition de l'aimantation appelée communément paroi. Lorsque le matériau est ferromagnétique, la susceptibilité magnétique s'exprime de la façon suivante : $\chi = 2\mu_0\mu_B^2 N(T)$, avec $N(T)$ la densité effective d'état $N(T) = -\int N(\varepsilon) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon$ où f est la distribution de Fermi-Dirac. La figure I-1 illustre schématiquement les trois types de magnétisme précédemment décrits.

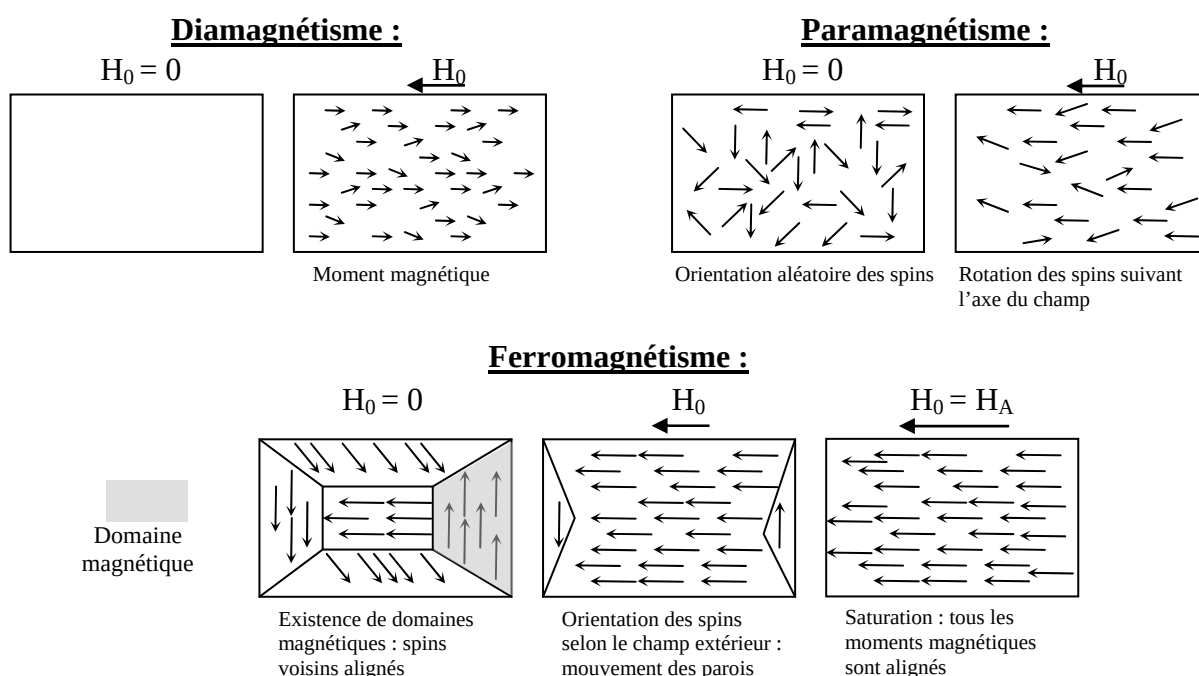


Figure I-1. Illustration schématique des différents types de magnétisme de la matière

I.1.2.1. Cycle d'hystérésis, grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique

Le cycle d'hystérésis (ainsi que la courbe de première aimantation) représente les variations de l'aimantation $\vec{M}$ d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ extérieur $\vec{H}$. Il met en évidence le phénomène irréversible qui lie l'aimantation au champ appliqué, dont le tracé permet d'évaluer les grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique : l'aimantation rémanente $\vec{M}_r$, l'aimantation à saturation $\vec{M}_s$, le champ coercitif $\vec{H}_C$ ainsi que le champ à saturation ou encore champ d'anisotropie $\vec{H}_A$ (Figure I-2).

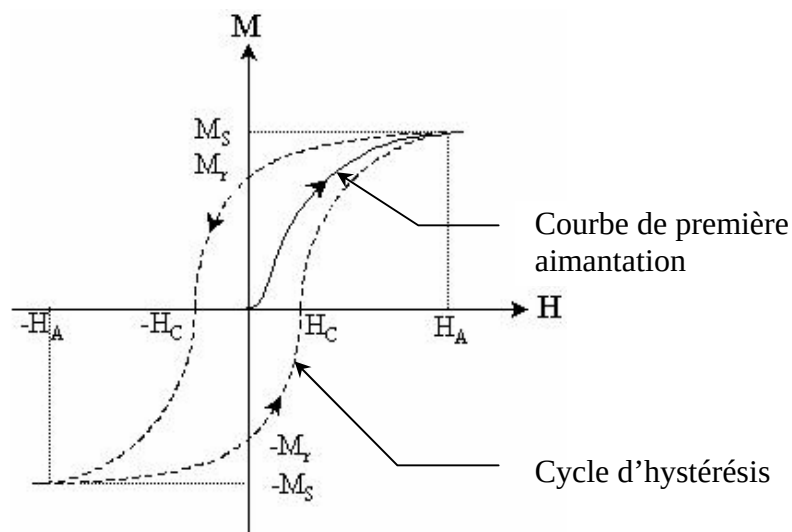


Figure I-2. Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique

I.1.2.2. Retournement d'aimantation

Le processus de retournement d'aimantation est lié aux mouvements des parois du matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur croissant. Son principe est la base de l'hystérésis. De ce fait, l'aimantation rémanente et le champ coercitif y sont étroitement liés. La compréhension du phénomène de retournement d'aimantation constitue un point essentiel à l'étude des matériaux ferromagnétiques.

Un élément ferromagnétique, lorsqu'il n'est pas magnétiquement saturé, c'est à dire soumis à un champ extérieur $\vec{H}_0$ tel que $\vec{H}_0 > \vec{H}_A$, comporte des domaines magnétiques dans lesquels les moments magnétiques sont alignés (Figure I-3 a et b). L'énergie que coûtent au système les parois séparant les domaines est faible devant l'énergie qu'acquerrait le système si tous ses spins se trouvaient alignés. Soumis à un champ extérieur suffisamment intense ($\vec{H}_0 > \vec{H}_A$), le matériau atteint son aimantation à saturation ; il n'y a donc plus de parois : le matériau constitue un monodomaine (Figure I-3 c).

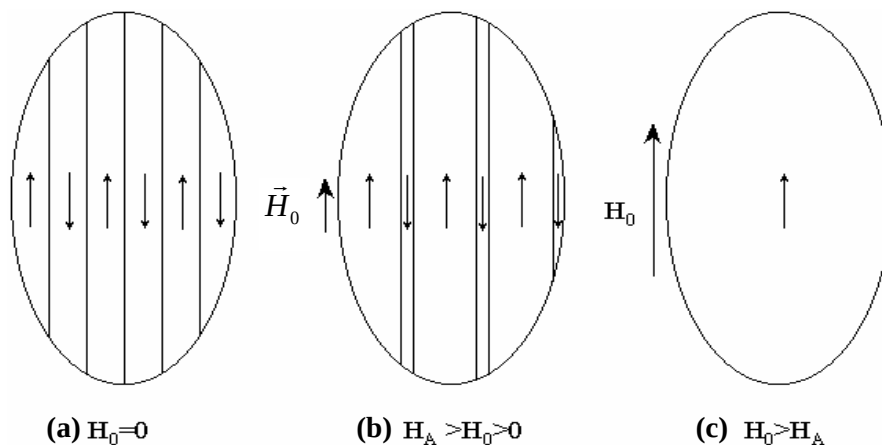


Figure I-3. Mouvements des parois d'un matériau ferromagnétique uniaxial soumis à un champ magnétique extérieur croissant de gauche à droite

Nous allons nous pencher maintenant sur la manière dont se produit le retournement de l'aimantation à saturation quand un champ extérieur antiparallèle est appliqué. Théoriquement, la formation d'un noyau (domaine) d'aimantation opposée, ou encore l'énergie nécessaire à la création de parois le délimitant, coûte trop d'énergie au système. Cependant, l'expérience contredit la théorie (paradoxe de Brown). A cause de la présence de défauts cristallins dans le matériau magnétique, le processus de retournement d'aimantation est souvent favorisé par la formation d'un domaine d'aimantation de sens opposé (Figure I-4).

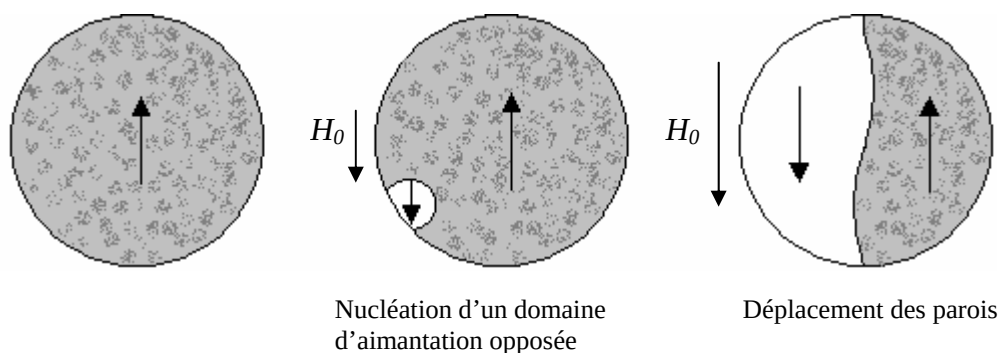


Figure I-4. Processus de retournement d'aimantation d'un matériau ferromagnétique par nucléation d'un domaine d'aimantation opposée

Ce processus est cependant foncièrement différent dans le cadre de matériaux de faible dimensionnalité devant la longueur d'échange l_{ech} (elle correspond à la distance limite au-delà de laquelle l'interaction dipolaire l'emporte sur l'interaction d'échange) car la formation de domaines magnétiques ne constitue plus un état de minimum énergie mais au contraire, c'est la persistance d'un monodomaine magnétique qui est favorable. Le mode de retournement de l'aimantation opère alors comme prévu par la théorie car la formation de domaines demanderait cette fois une énergie considérable. Cette partie sera développée au chapitre IV dans le but d'interpréter les mesures magnétiques effectuées sur les nanofils de Co_xPt_{1-x} .

I.1.2.3. Energie libre magnétique

Il est possible de déterminer l'aimantation $\vec{M}$ d'un matériau soumis à un champ extérieur $\vec{H}$ par minimisation de l'énergie libre magnétique E (souvent appelée simplement énergie magnétique). E , exprimée en J (ou *erg* en cgs), est la somme d'énergies dépendantes de la température et par là même du temps :

$$E = \int (e_{Ech} + e_{DM} + e_{MC} + e_Z) dV \quad (I-2)$$

où e_{Ech} : la densité d'énergie d'échange E_{Ech} ,

e_{DM} : la densité d'énergie magnétostatique, appelée aussi énergie d'anisotropie de forme

E_{DM} ,

e_{MC} : la densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{MC} ,

e_Z : la densité d'énergie Zeeman E_Z .

Par simplicité, nous considérerons dans ce chapitre et la suite du manuscrit un volume dV de matière et ainsi $e dV = E$, où e représente la densité d'énergie et E est l'énergie magnétique.

Une description succincte de chacun des termes de l'énergie magnétique est donnée ci-dessous.

● Energie d'échange E_{Ech}

Rappelons que l'origine du ferromagnétisme réside dans l'interaction d'échange entre moments magnétiques totaux (orbitaux + spins). Cependant, dans le cas de métaux de transition et leurs alliages, cette interaction d'échange peut se résoudre principalement à une

interaction spin-spin due au recouvrement des orbitales 3d. La contribution du moment magnétique orbital des électrons de conduction est négligeable.

L'interaction d'échange est une interaction à courte distance. La densité de l'énergie d'échange associée à cette interaction s'exprime de la manière suivante :

$$e_{Ech} = A[(\nabla \alpha_x)^2 + (\nabla \alpha_y)^2 + (\nabla \alpha_z)^2] \quad (I-3)$$

où A est le coefficient d'échange ($J.m^{-1}$ ou $erg.cm^{-1}$) et α_x α_y α_z sont les cosinus directeurs des moments magnétiques voisins. Cette expression traduit la densité d'énergie que coûtent au système les décalages des cosinus directeurs entre moments voisins.

• Energie magnétostatique E_{DM}

Bien que l'interaction d'échange favorise une orientation des moments magnétiques parallèles entre eux, tous les spins d'un matériau ferromagnétique ne sont pas nécessairement alignés en absence de champ extérieur. Par conséquent, un matériau ferromagnétique ne constitue pas forcément un monodomaine magnétique. Au contraire, les interactions dipolaires entre moments magnétiques induisent des forces magnétostatiques qui tendent à orienter les moments magnétiques dans des directions opposées. La conséquence de ces interactions dipolaires est la formation au sein du matériau de multiples domaines magnétiques qui abaissent l'énergie totale du système. En revanche, les parois séparant les domaines magnétiques coûtent de l'énergie d'échange car elles sont des régions transitoires où les spins passent d'une orientation à une autre. Nous verrons au chapitre IV que lorsque les dimensions de l'échantillon deviennent suffisamment petites devant la longueur d'échange, il est possible de considérer l'ensemble de l'échantillon comme monodomaine magnétique.

Les interactions magnétostatiques sont d'autre part fortement liées à la géométrie de l'échantillon ; elles sont la cause de l'anisotropie magnétique dite de forme. C'est la raison pour laquelle E_{DM} est également appelée l'énergie d'anisotropie de forme. Pour définir l'expression de E_{DM} , considérons un matériau soumis à un champ extérieur acquérant ainsi une aimantation $\vec{M}$. Un champ démagnétisant $\vec{H}_D = -N_i \vec{M}$ est engendré par le matériau et empêche la formation de pôles magnétiques. N_i désigne le coefficient démagnétisant (ou

facteur démagnétisant) dans la direction i considérée. Notons que les valeurs de N_i sont bien connues pour certaines formes géométriques simples (Figure I-5).

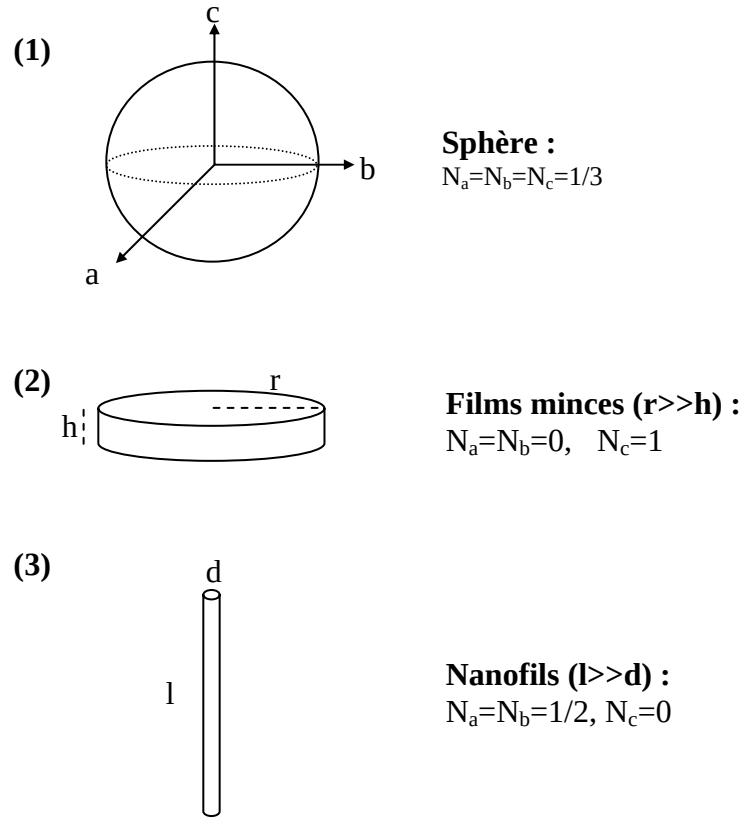


Figure I-5. Valeurs des coefficients démagnétisants de certaines formes géométriques simples

Dans le cadre d'une ellipse allongée, la densité d'énergie magnétostatique est donnée par :

$$e_{DM} = 2\pi(N_a - N_c)M_s^2 \sin^2 \theta' + 2\pi N_c M_s^2 \quad (I-4)$$

où θ' est l'angle entre l'axe c de révolution et la direction d'aimantation.

• Energie d'anisotropie magnétocristalline E_{MC}

L'interaction spin-orbite est la principale cause de l'anisotropie magnétocristalline. Il existe toujours au sein d'un matériau, un champ électrostatique créé par les atomes (ions) le constituant. Les atomes du réseau cristallin sont arrangés périodiquement, mais ces arrangements atomiques ne bénéficient pas forcément du même environnement dans toutes les

directions. En conséquence, un atome au sein de l'édifice cristallin subit un potentiel électrostatique de la part des ions environnants, astreignant les électrons à occuper préférentiellement certaines orbitales en fonction de la répartition atomique. Il y a donc anisotropie du moment cinétique orbitale et de ce fait du moment magnétique associé. L'interaction spin-orbite va alors tendre à favoriser l'alignement des spins suivant des directions cristallographiquement privilégiées.

La figure I-6 représente les variations de l'aimantation à 200 K d'un monocristal de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonné soumis à un champ magnétique extérieur appliqué selon deux directions². Suivant la direction cristallographique [001], il suffit d'appliquer un champ extérieur de 2 kOe pour amener l'aimantation à saturation, alors que selon la direction cristallographique $[1\bar{1}0]$, la saturation est loin d'être atteinte pour un champ de 15 kOe. Par conséquent, [001] est la direction cristallographique de facile aimantation et $[1\bar{1}0]$ celle de difficile aimantation.

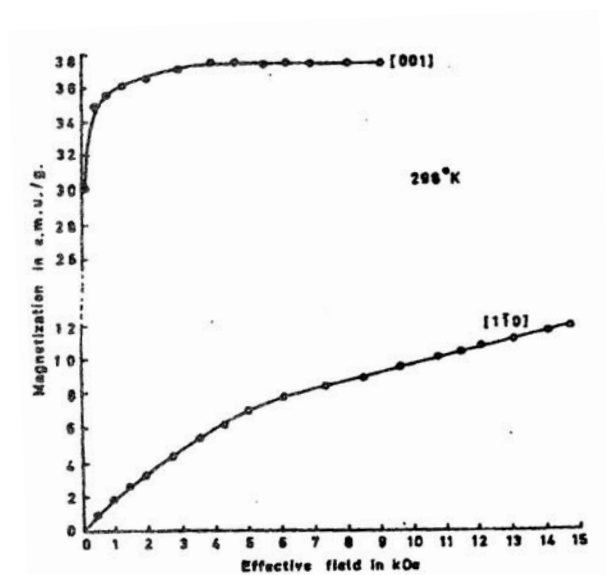


Figure I-6. Variations de l'aimantation d'un monocristal de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ en fonction du champ extérieur appliqué suivant les directions $[001]$ et $[1\bar{1}0]$

La densité d'énergie d'anisotropie magnétocristalline (ou simplement densité d'énergie magnétocristalline) s'exprime de la manière suivante :

$$e_{MC} = K_0 + K_{u_1} \sin^2 \theta + K_{u_2} \sin^4 \theta + \dots \quad (\text{I-5})$$

pour un système *uniaxial*, où θ est l'angle défini par l'axe de facile aimantation et la direction d'aimantation.

$$e_{MC} = K_0 + K_1 [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_3^2 \alpha_2^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2] + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (I-6)$$

pour un système *cubique*, où $\alpha_i = \frac{M_i}{M_S}$, M_i étant la projection de M_S suivant l'axe i .

K_{u_1} (K_1) et K_{u_2} (K_2) sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale (cubique) du matériau au 1^{er} ordre et 2^{ème} ordre (K_0 est une constante indépendante de la direction de $\vec{M}$ et ne joue donc aucun rôle dans l'anisotropie).

• Energie Zeeman E_z

Ce terme représente la réponse du matériau au champ extérieur qui lui est appliqué. La densité d'énergie associée à cette interaction, nommée énergie Zeeman, s'exprime de la façon suivante :

$$e_z = -\vec{H}\vec{M}_S \cos \phi \quad (I-7)$$

où ϕ est l'angle entre le champ appliqué et la direction d'aimantation.

Ce bref rappel des principales énergies permet de prendre en considération l'état magnétique d'un matériau soumis à un champ extérieur. Les trois premiers termes de l'équation (I-2) sont inhérents au matériau considéré. Leur détermination est fort utile à l'interprétation de grandeurs magnétiques issues de cycles d'hystérésis expérimentaux (cf. Chapitre IV). En particulier, dans le cadre de nanofils ferromagnétiques (Fe, Co...), l'anisotropie de forme est habituellement seule responsable de l'anisotropie, car le terme magnétocristallin est au moins d'un ordre de grandeur plus faible. En revanche dans le cas de nanofils ayant une forte anisotropie magnétocristalline (valeur de K_{u_1} ou K_1 élevée), il peut s'avérer essentiel de prendre en compte l'énergie magnétocristalline. Nous estimerons ces deux contributions dans le cas de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ au chapitre IV afin de rendre compte de la contribution magnétocristalline dans la valeur des grandeurs magnétiques mesurées. L'énergie d'échange sera également déterminée dans le but précis de connaître la nature du processus de retournement d'aimantation, à savoir mouvement de parois ou procédé de retournement d'un monodomaine magnétique.

I.1.2.4. Energie d'anisotropie

On appelle énergie d'anisotropie, E_A , la différence entre les énergies nécessaires pour saturer le matériau dans des directions non colinéaires :

$$E_A = E_x - E_y \quad (\text{I-8})$$

où E_x et E_y désignent les énergies de saturation selon les direction x et y , respectivement.

Notons que l'énergie d'échange ne participe pas à l'anisotropie.

L'énergie E_x (de même pour E_y) s'exprime de la façon suivante :

$$E_x = E_{MC_x} + E_{DM_x} \quad (\text{I-9})$$

D'après les équations (I-6) et (I-7),

$$E_{MC_x} = K_0 + K_{u_1} \sin^2 \theta_x + K_{u_2} \sin^4 \theta_x + \dots$$

et quelle que soit la symétrie du système, l'expression de E_{DM_x} pour un matériau elliptique est conforme à l'équation (I-4).

$$E_{DM_x} = 2\pi(N_a - N_c)M_s^2 \sin^2 \theta'_\alpha + 2\pi N_c M_s^2$$

Si l'on considère le cas simple d'un matériau uniaxial de forme elliptique, ayant un axe magnétocristallin de facile aimantation confondu avec son axe z de révolution, l'angle entre $\vec{M}_s$ et l'axe $z = \theta = \theta'$.

Ainsi :

$$E_A = K_{u_1}(\sin^2 \theta_x - \sin^2 \theta_y) + K_{u_2}(\sin^4 \theta_x - \sin^4 \theta_y) + \dots + 2\pi(N_a - N_c)M_s^2(\sin^2 \theta_x - \sin^2 \theta_y) \quad (\text{I-10})$$

L'énergie d'anisotropie s'exprime simplement en fonction des facteurs démagnétisants et des constantes d'anisotropie magnétocristalline du matériau. Il est important de noter que la détermination des constantes d'anisotropie K_{u_1} et K_{u_2} nécessite la connaissance des énergies nécessaires pour saturer le matériau dans trois directions. Il est donc possible de connaître précisément les valeurs de ces constantes seulement dans le cas d'un matériau monocristallin. Si ce n'est pas le cas, il est impossible de distinguer une orientation d'une autre et donc impossible de déterminer les énergies E_x , E_y et E_z servant au calcul de K_0 , K_{u_1} et K_{u_2} .

I.2. Matériaux magnétiques de stockage d'information ; l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Aujourd'hui, environ 70% des supports de stockage d'information sont des matériaux magnétiques (disques durs, disquettes classiques ou zip, bandes magnétiques...). Le premier disque dur magnétique fut inventé par IBM en septembre 1956 : RAMAC (Random Access Method of Accounting and Control). Il permettait de stocker 5 mega-bits de données et avait la dimension d'un réfrigérateur (Le bit est la plus petite entité de stockage d'information. Dans le cadre de media magnétique, un bit d'information est constitué par une zone où tous les moments magnétiques sont alignés. La direction de cette aimantation permet le stockage de l'information par codage binaire : "0" ou "1"). Depuis plus de 40 ans, la densité d'information n'a cessé d'augmenter à une moyenne de 20 % par an. Cette progression s'est même accrue au cours de ces 10 dernières années et est passée à 60%. IBM a élaboré récemment un medium ayant une densité de stockage de l'ordre de Gigabits/in² (équivalent à 32 Gigabits /cm²)³.

L'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ possède d'intéressantes propriétés magnétiques qui font de lui un candidat intéressant pour de futurs media d'enregistrement. Afin de situer ce travail de thèse dans le champ de recherche actuel ainsi que pour mieux comprendre les potentielles applications de l'alliage, nous allons faire une brève description des media d'aujourd'hui, de leurs limites puis de la nécessité de trouver un autre procédé d'enregistrement nécessitant de nouveaux matériaux, tel le $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Nous verrons enfin à travers des références bibliographiques, les caractéristiques magnétiques du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ qui permettront de comprendre son intérêt.

I.2.1. Mode d'enregistrement longitudinal

Le mode d'enregistrement utilisé à l'heure actuelle est le mode d'enregistrement longitudinal. En autre terme, la direction d'aimantation est parallèle au support d'enregistrement. La figure I-7 montre schématiquement un médium d'enregistrement longitudinal ainsi que la tête de lecture et d'écriture.

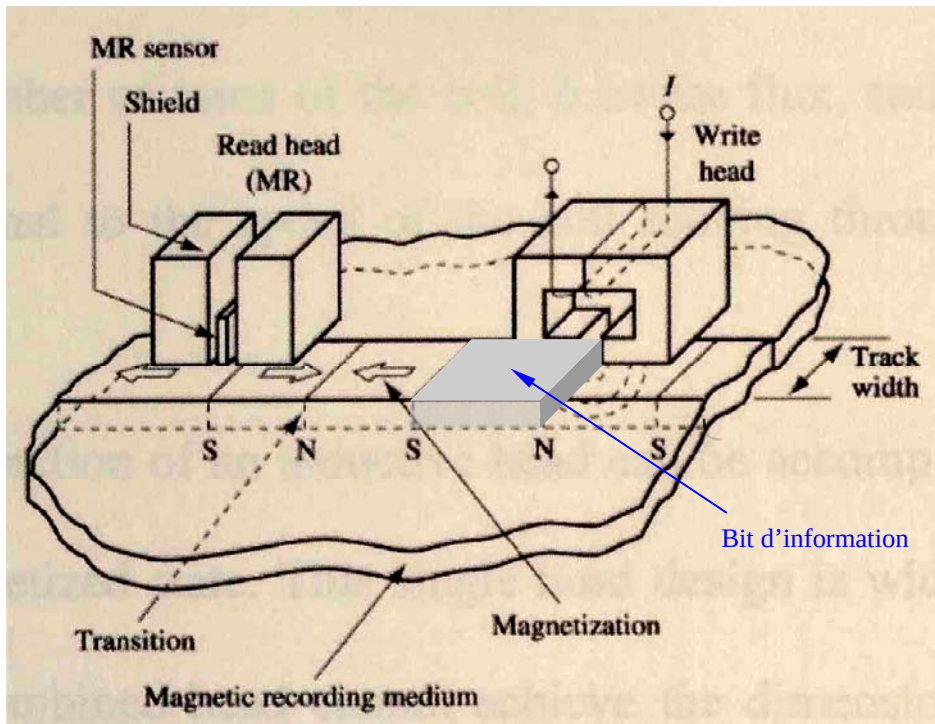


Figure I-7. Illustration schématique d'un medium magnétique d'enregistrement longitudinal, ainsi que des têtes de lecture et d'écriture

L'augmentation de la densité de stockage passe par la diminution de la taille des bits d'information. Cependant, S. H. Charap *et al.*⁴ ont prédit à l'aide de simulations de Monte-Carlo que le procédé d'enregistrement longitudinal ne permettrait pas de dépasser une densité de 36-40 Gigabits/in² (soit 230-260 Gigabits/cm²).

On peut alors se poser la question suivante : pour quelles raisons existe-t-il une limite à l'accroissement du stockage longitudinal ?

Une des raisons les plus importantes est la largeur de paroi. En effet, deux domaines adjacents d'aimantation opposés sont séparés par une paroi de largeur δ , à l'intérieur de laquelle s'effectue la transition d'aimantation (Figure I-8). La largeur de la paroi est définie par le coût le moins important d'un point de vue énergétique ; Elle s'exprime par,

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_{u_1}}} \quad (m \text{ ou } cm) \quad (I-11)$$

avec A la constante d'échange et K_{u_1} la constante d'anisotropie magnétocristalline au premier ordre. A et K_{u_1} sont des constantes propres au matériau considéré. Plus le rapport K_{u_1} / A est fort plus la largeur de paroi est étroite et plus la densité de bits par unité de surface est grande.

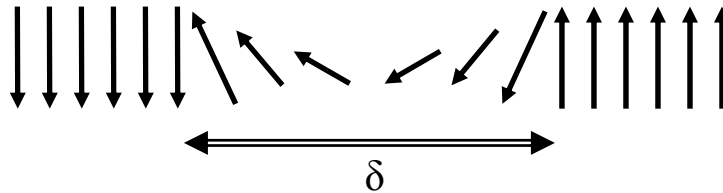


Figure I-8. Largeur de paroi séparant deux domaines d'aimantation opposée

Comment réduire cette largeur de paroi davantage afin d'accroître la densité de stockage?

I.2.2. Mode d'enregistrement perpendiculaire

Plusieurs équipes de recherche se penchent depuis quelques années sur un mode d'enregistrement perpendiculaire où le stockage de l'information se ferait par aimantation du medium perpendiculairement au substrat (Figure I-9).

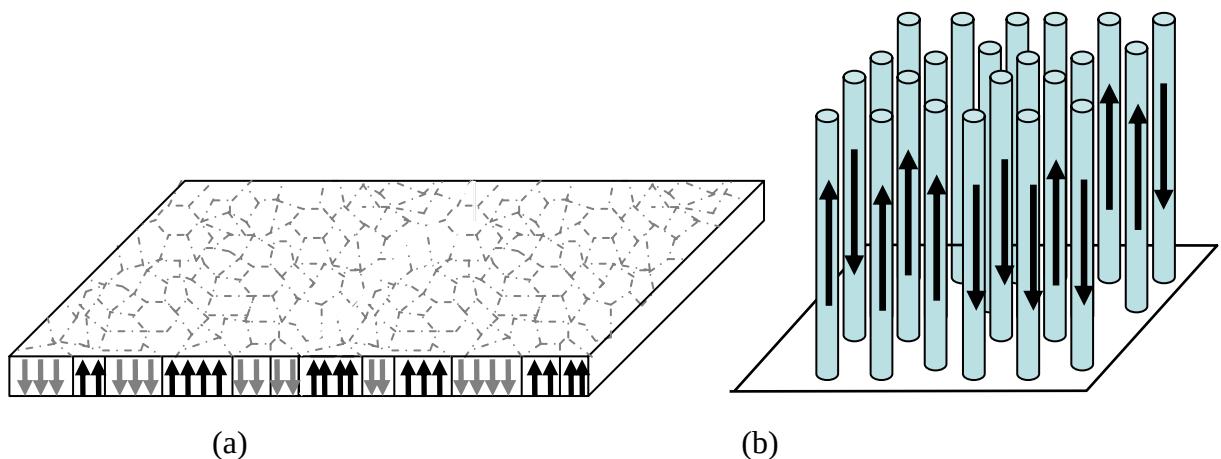


Figure I-9. Illustration des media d'enregistrement perpendiculaire : (a) couche mince (b) assemblage de nanofils

Il est important de souligner que les matériaux permettant une aimantation perpendiculaire au substrat doivent posséder une très forte anisotropie perpendiculaire. Par conséquent, leur

constante d'anisotropie K_{u_1} (à supposer que le matériau soit uniaxial) doit être très importante. Cela contribue à la diminution de δ et permet d'augmenter la densité de bits. De nouveaux matériaux possédant cette propriété font ainsi l'objet de nombreuses investigations depuis une dizaine d'années. Une forte constante d'anisotropie crée en outre une meilleure stabilité thermique⁵ car le critère de stabilité de stockage de l'information sur une durée de 10 ans est $K_{u_1}V \geq 60.k_B T$ (K_{u_1} ou K_1 est la constante d'anisotropie au premier ordre, V le volume de matière, k_B la constante de Boltzman et T la température). Tout cela fait de ce mode d'enregistrement perpendiculaire une bonne alternative pour augmenter la densité de stockage.

Il existe une autre alternative qui est certainement plus prometteuse et plus aboutie que l'enregistrement purement magnétique. Il s'agit de l'enregistrement magnéto-optique. Comme pour le procédé précédent, l'information est stockée sous forme de bits magnétiques perpendiculaires, mais la lecture et l'écriture se font à l'aide d'un processus optique. A température ambiante, il est difficile de modifier l'aimantation d'un bit magnétique ; en revanche lorsqu'il est chauffé rapidement à l'aide d'un laser de puissance au-dessus de sa température d'ordre magnétique, il suffit d'appliquer un champ de quelques centaines d'oersteds pour la modifier. Pour la lecture, la puissance du laser est baissée ; la rotation de la polarisation du laser réfléchi sur chaque bit, rend compte de son aimantation (effet Kerr).

Signalons enfin qu'à présent il n'existe pas encore de disques durs commerciaux utilisant l'enregistrement perpendiculaire, à cause du coût élevé d'élaboration de têtes de lecture et de réinscription utilisant cette technique de l'avenir.

I.2.3. Alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$: structure cristalline et propriétés magnétiques

I.2.3.1. Structure cristalline de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

L'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ est un alliage binaire composé de deux métaux de transition ; un élément ferromagnétique le cobalt (3d) et un élément, non magnétique, le platine (5d). Les principales caractéristiques de ces métaux sont résumées dans le tableau I-1. A l'état massif, Co et Pt purs présentent respectivement une structure hcp ($a_{\text{Co}} = 2.51 \text{ \AA}$ et $c_{\text{Co}} = 4.08 \text{ \AA}$) et cfc ($a_{\text{Pt}} = 3.92 \text{ \AA}$). Il est cependant possible d'obtenir du Co cfc sous certaines conditions de température et

de pression⁶ ou lors de son électrodéposition^{7,8}, ou encore à cause de contraintes engendrées par une croissance rapide⁹.

	Co	Pt
Masse Atomique	58.93 u.a.	195.08 u.a.
Configuration électronique	$3d^7 4s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
Densité à 293 K (g/cm³)	8.90	21.45
Structure cristallographique	Hexagonale compacte (hcp)	Cubique à faces centrées (cfc)
Point de fusion (°C)	1495.0	1773.4
Point d'ébullition (°C)	2927.0	3825.0

Tableau I-1. Propriétés des métaux de transition Co et Pt

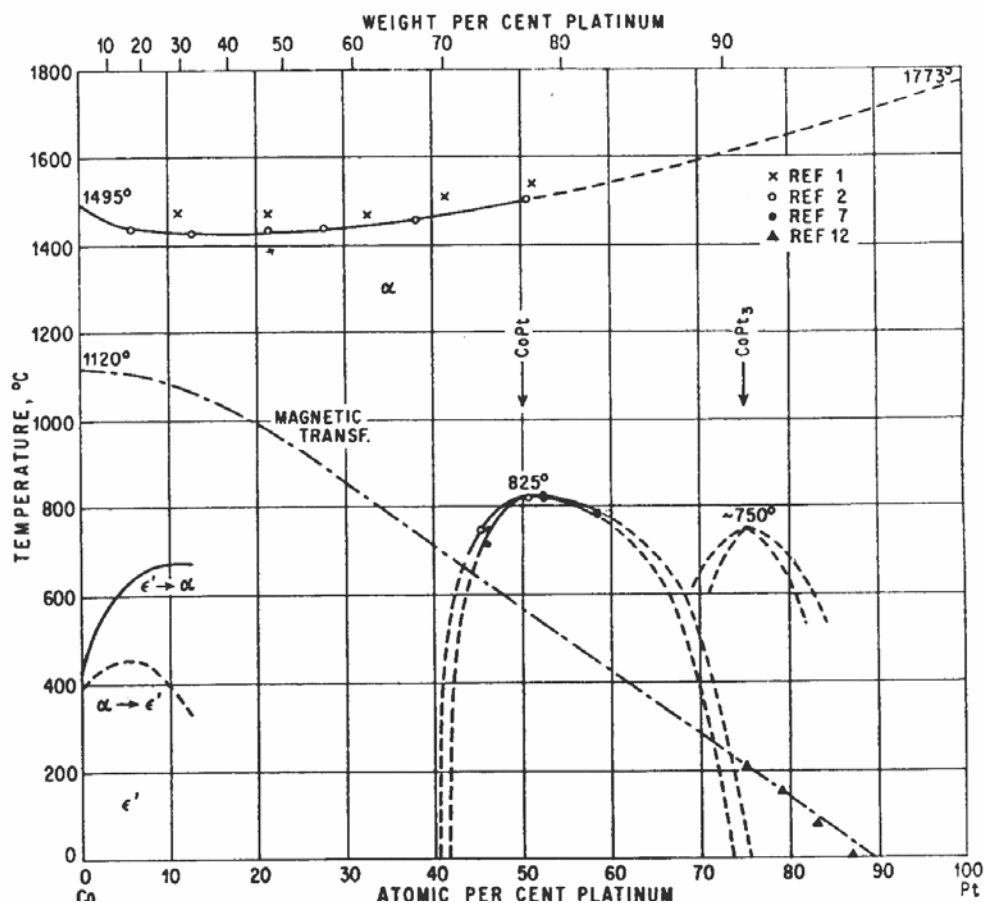


Figure I-10. Diagramme de phase du système binaire Co-Pt

Quant aux alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, d'après le diagramme de phase Co-Pt (Figure I-10) il existe une phase désordonnée cfc en solution solide α à haute température ($> \sim 750^\circ\text{C}$) quelle que soit la composition de l'alliage. Pour la composition $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ (ou CoPt), les données bibliographiques donnent un paramètre de maille de cette phase désordonnée de l'ordre de : $a \approx 3.75 \text{ \AA}$. En revanche, il existe plusieurs phases ordonnées de l'alliage à plus basses températures : une phase tétragonale compacte à faces centrées (fct) pour une stœchiométrie avoisinant CoPt (phase L_{10}) et une phase ordonnée cubique simple (cs) autour de la stœchiométrie CoPt_3 ou Co_3Pt (phase L_{12}).

Nous nous intéresserons, dans ce manuscrit, particulièrement à l'obtention de la phase L_{10} possédant des propriétés magnétiques fortes intéressantes et plus brièvement à la phase L_{12} . Historiquement, les phases ordonnées L_{10} et L_{12} ont d'abord été mises en évidence dans les alliages Au-Cu, dont les structures type sont AuCu (L_{10}) et AuCu_3 (L_{12}).

La phase L_{10} existe également pour d'autres alliages comme FePd, FePt, ou encore MnAl. Elle fut découverte pour l'alliage Co-Pt par Jellinghaus¹⁰ en 1936, sans qu'il ait pourtant pu la mettre en évidence. Ce sont les travaux de R. Hultgren *et al.*, J. B. Newkirk *et al.* et d'autres^{11,12,13} qui ont confirmé l'existence de cette phase. Les paramètres de la maille moyenne du composé CoPt L_{10} sont $a_{\text{fct}} \approx 3.803 \text{ \AA}$ et $c_{\text{fct}} \approx 3.701 \text{ \AA}$ ^{14,15}. Selon la direction [001] (l'axe *c*), cette structure est composée de monocouches atomiques successives de Co et de Pt. Un schéma de la maille élémentaire du composé CoPt en phase désordonnée cfc et en phase ordonnée L_{10} est représenté dans la figure I-11.

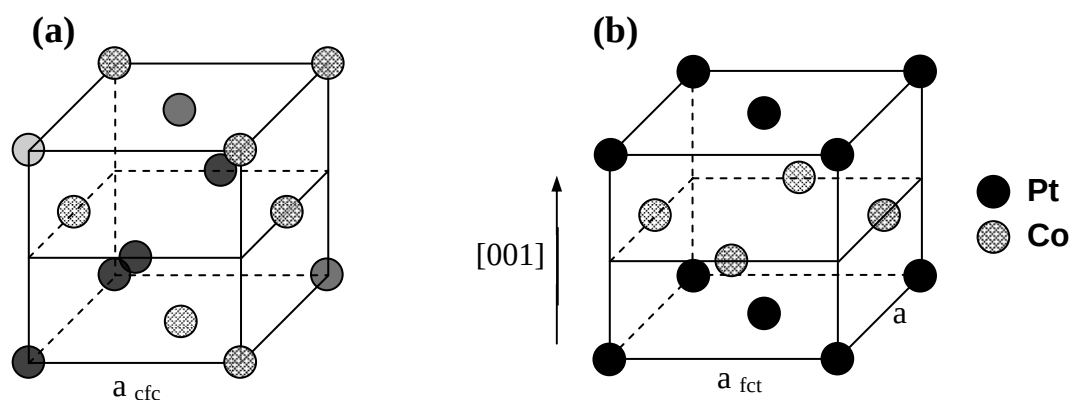


Figure I-11. Maille élémentaire du composé intermétallique CoPt :
(a) phase cfc désordonnée , (b) phase fct ordonnée (L_{10})

La phase ordonnée $L1_2$ de l'alliage pour la composition CoPt_3 fut mise en évidence en 1952 par Geisler and Martin ¹⁶. Elle est constituée suivant la direction $[001]$ d'un empilement de couches riches et pauvres en Pt, formant ainsi une structure cubique simple (cs) avec comme paramètre de maille $a = 3.8541 \text{ \AA}$ ¹⁷. La figure I-12 illustre la maille élémentaire de cette phase $L1_2$.

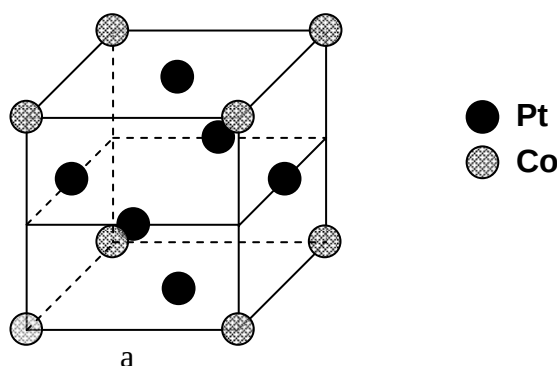


Figure I-12. Maille élémentaire de la phase $L1_2$ du CoPt_3

Plusieurs techniques permettent d'observer la présence des phases $L1_0$ ou $L1_2$. La méthode largement utilisée est la diffraction de rayons X (pour des grandes quantités de matière) ou la diffraction électronique (pour de faible quantité de matière). Les règles de sélection de la diffraction imposent la condition suivante pour un cristal cubique à faces centrées : seuls les plans cristallins ayant des indices de Miller tous pairs ou tous impairs diffractent. Or, un diffractogramme de l'alliage fct ou cs possède les mêmes raies fondamentales que le cfc (hkl de même parité), mais la différence de réseaux cristallins fait apparaître des raies témoignant d'une surstructure. Ainsi, la comparaison de diffractogrammes d'alliage désordonné $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc et d'alliages ordonnés fct ou cs met en évidence l'éventuel changement de phase (Figure I-13). Concrètement, l'apparition des raies (001) , (110) , interdites pour une structure cfc, est un signe fort de l'existence de phase(s) ordonnée(s) $L1_0$ ou $L1_2$; si de plus l'on observe un dédoublement de la raie (200) , indexées comme (200) et (002) , la structure sera certainement fct de symétrie réduite.

Au cours d'une transition de phase cfc désordonnée vers fct (ou cs) ordonnée, il est possible de quantifier la proportion de la phase $L1_0$ (ou $L1_2$) dans le matériau par rapport à la phase cfc. On utilise le paramètre d'ordre S , qui vaut 1 pour un matériau totalement ordonné et 0 dans le cas contraire (cf. chapitre V).

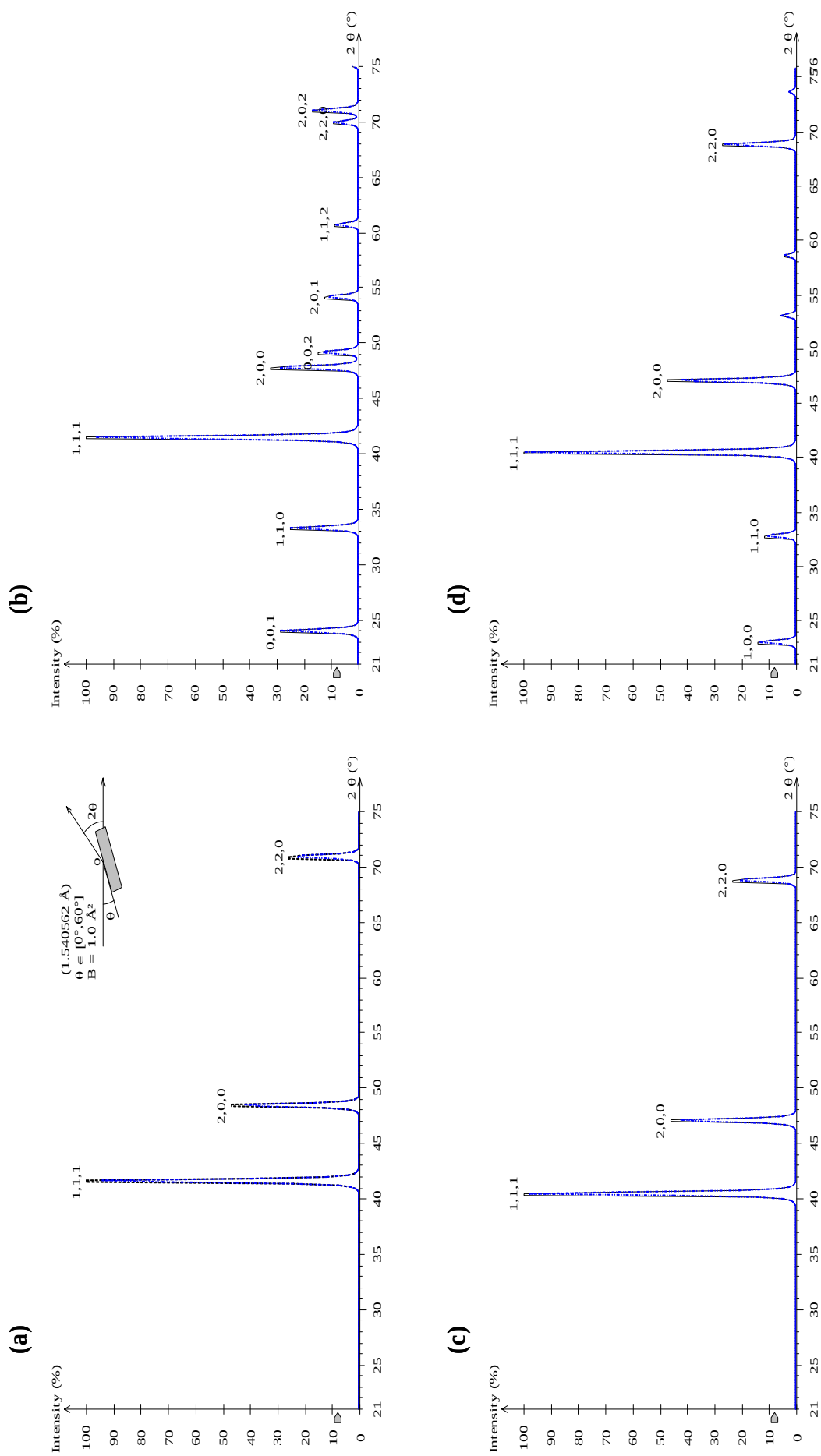


Figure I-13. Simulation de diffractogrammes de rayons X
 $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$: (a) phase cfc désordonnée ; (b) phase $L1_0$ ordonnée
 CoPt_3 : (c) phase cfc désordonnée ; (d) phase $L1_2$ ordonnée

I.2.3.2. Propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Les études de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ massif ont révélé un matériau ferromagnétique dur ayant une forte anisotropie magnétocristalline. Par ailleurs, l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ possède une température de Curie largement supérieur à l'ambiante (~ 800 K), un effet Kerr très important à faible longueur d'onde (400 à 800 nm), une forte résistance à l'oxydation et à la corrosion ainsi qu'une bonne stabilité chimique. Toutes ces propriétés font du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ l'un des plus prometteurs des futurs media magnétiques, notamment pour l'enregistrement magnéto-optique qui nécessite des matériaux de forte anisotropie perpendiculaire et fort effet Kerr.

L'origine de la forte anisotropie magnétocristalline de l'alliage a longtemps été attribuée à tort à la tétragonalisation de la structure du matériau et donc à l'abaissement de la symétrie lors du changement de phase $\text{cfc} \rightarrow \text{fct}$. Ce facteur "symétrie" n'a en réalité qu'un faible impact sur l'anisotropie ($< 20\%$ d'après S. S. A. Razee *et al.*¹⁸). L'accroissement de l'anisotropie lors du changement de phase $\text{cfc} \rightarrow \text{fct}$, est plutôt à rapprocher de la constitution de l'ordre atomique qui réalise un empilement de couches atomiques de Co et de Pt. Des travaux ont montré que :

- pour l'alliage CoPt, plus l'ordre est important ($S \rightarrow 1$), plus les propriétés magnétiques anisotropes de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ sont donc accentuées¹⁹. L'axe magnétocristallin de facile aimantation est alors l'axe [001].
- pour l'alliage CoPt_3 , une forte anisotropie magnétique est également observée lorsque la structure est localement ordonnée et non complètement ordonnée ($=L1_2$). La structure possédant un ordre local voit un empilement de couches riches et pauvres en Co suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Cela contribue à une augmentation de l'anisotropie selon cette direction²⁰.

Ainsi, alors que l'origine de cette forte anisotropie magnétocristalline était encore obscure il y a une petite dizaine d'années, plusieurs travaux de recherche récents, notamment *ab initio*, ont abouti à l'hypothèse suivante : l'anisotropie magnétique de l'alliage provient de l'alternance locale de couches ferromagnétiques (Co) et non magnétiques (Pt). En effet, le platine possède un important couplage spin-orbite qui est 8 fois supérieur à celui du Co (le Pt étant lourd, les effets relativistes sont par conséquent importants). Au contact du Co, il peut acquérir un moment induit²¹ ; une partie du couplage spin-orbite du Pt est ainsi transférée au Co. Cela renforce le moment orbital moyen et par la même l'anisotropie²². Il a également été montré

par W. Grange *et al.*, que les électrons 5d du platine avaient une contribution non négligeable dans l'anisotropie de l'alliage²³.

Notons que dans le cas d'alliage CoPt₃ seul l'épitaxie par jet moléculaire permet la réalisation de structure en favorisant au cours de la croissance une diffusion atomique surfacique amenant à un ordre local plutôt qu'une diffusion volumique amenant à la phase L1₂. Les valeurs des grandeurs magnétiques caractéristiques du CoPt₃ sont cependant nettement moins importantes que celle de la phase L1₀. L'alliage Co₃Pt présente quant à lui, une anisotropie magnétocristalline plus dure que celle du Co hcp résultant d'un ordre atomique local semblable à celui observé pour le CoPt₃²⁴. Les travaux de Weller *et al.*²⁵ ont montré autour de la composition Co₃Pt, que l'anisotropie magnétocristalline de leurs films minces dépassait l'anisotropie de forme. Cette propriété est certainement à rapprocher d'un ordre local de la structure.

Des valeurs expérimentales de quelques grandeurs magnétiques issues de la littérature^{5, 26, 27} pour le système Co_xPt_{1-x} sont reportées dans le tableau I-2. On y voit l'importance de la phase L1₀ par rapport aux autres phases qui possèdent cependant des propriétés magnétiques également intéressantes.

	Co hcp (* pour la phase cfc)	Co ₃ Pt cfc	Co ₃ Pt ordonné localement	CoPt L1 ₀
K_u (10⁷ erg.cm⁻³)	0.4	0.2	0.71 - 2	2.83 - 4.9
M_S (emu.cm⁻³)	1417*	850	1100	800
H_A=2K_u/M_S (kOe)	-	5	36	123
T_C (K)	1388*	-	-	840
Axe magnétocristallin de facile aimantation	[0001]	<111>	<111>	[001]

Tableau I-2. Valeurs expérimentales de quelques grandeurs magnétiques de l'alliage Co_xPt_{1-x} à température ambiante

I.3. Méthode d'élaboration

I.3.1. Techniques de dépôts sous vide

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées afin de réaliser des dépôts métalliques. Les techniques les plus courantes sont les techniques de dépôt sous vide poussé ou en phase vapeur. On distingue deux grandes catégories d'élaboration en phase vapeur :

- Le mode CVD (Chemical Vapor Deposition)

Le métal est déposé sur un substrat par l'intermédiaire d'une réaction chimique, laquelle s'effectue en phase gazeuse. Cette méthode d'élaboration nécessite de travailler à de fortes températures comprises entre 600 et 1400°C. Ce mode d'élaboration a l'avantage d'avoir un rendement élevé et de ne pas être limitatif ; il permet effectivement de réaliser tout type de matériaux avec cependant l'inconvénient principal d'utiliser des produits de réaction dangereux.

- Le mode PVD (Physical Vapor Deposition)

Ce mode regroupe plusieurs techniques de fabrication physique dont les plus utilisées sont :

- Dépôt par évaporation sous ultra-vide
- Epitaxie par jet moléculaire (MBE)
- Pulvérisation cathodique (sputtering)
- Dépôt par laser pulsé

Les méthodes physiques présentent l'avantage de pouvoir déposer des matériaux à des vitesses très faibles, favorisant ainsi l'épitaxie. Elles permettent en outre de travailler à des températures plus basses que les méthodes CVD. Certaines de ces méthodes, le dépôt par évaporation sous vide notamment, ne permettent cependant pas de déposer tout type de matériau.

Quoiqu'il en soit, ces méthodes de fabrication, CVD ou PVD, sont difficiles à mettre en place, car elles nécessitent des conditions de vide poussé. Ce sont des méthodes demeurant très onéreuses.

I.3.2. Electrodeposition, principe et généralités

Comme alternative aux techniques de préparation sous vide, il existe d'autres procédés nettement moins coûteux qui permettent d'obtenir de très bons résultats. L'électrodeposition en est un. Depuis plusieurs années, les méthodes de dépôt faisant appel à l'électrochimie sont en voie d'expansion dans le but de réaliser des m : moment magnétique (ponctuel) de l'échantillon. L'électrodeposition a pour avantages d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et formes). C'est ce mode d'élaboration que nous avons retenu pour réaliser les dépôts de couches minces et nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

I.3.2.1. Généralités

Lorsque l'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels M^{n+} , il se produit à l'interface électrode-électrolyte un échange électronique traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation (I-12) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{I-13})$$

où E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n , le nombre d'électrons mis en jeu,

F , la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol.L}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction (I-12) soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension η . Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IR_s \quad (I-14)$$

où E_I : le potentiel appliqué (V),

R_s : la résistance de solution (Ω),

I : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une Réduction (A).

Le terme IR_s représente le terme de chute ohmique. La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail_référence).

I.3.2.2. Electrocrystallisation

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (I-12) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocrystallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

● Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

La migration : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

La diffusion : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

● Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris^{28,29}. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure I-14 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

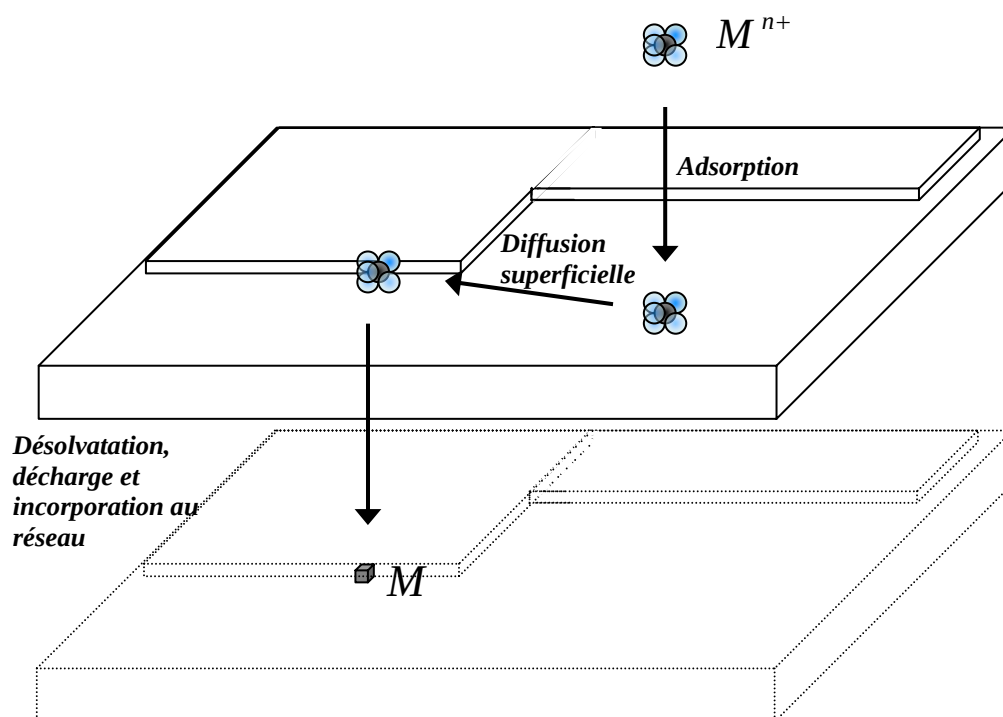


Figure I-14. Illustration des différentes étapes du transfert de charge

• Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux.

I.3.2.3. Courant Faradique et courbes $I=f(E)$

La polarisation de l'électrode de travail à un potentiel suffisant, par rapport au potentiel d'équilibre, engendre un courant d'électrolyse. C'est le courant associé au transfert électronique permettant la réduction de(s) ion(s) métallique(s) à la surface de la cathode. En régime stationnaire, ce courant électrolytique, dit courant Faradique, est composé d'un courant de migration (I_m), d'un courant de diffusion (I_d) et d'un courant de convection (I_c) qui coexistent.

$$I = I_F = I_c + I_m + I_d \quad (I-15)$$

Il est cependant possible de négliger le courant de convection par rapport aux deux autres, à condition de ne pas agiter la solution. Une convection naturelle demeure inexorablement mais sa contribution au passage du courant reste très faible.

Le courant de migration peut également être négligé pour un électrolyte suffisamment conducteur, contenant un "sel de fond". En présence d'un sel de fond, le courant de migration répondant au gradient de potentiel existant entre la cathode et l'électrode de référence, est ainsi assuré par d'autres espèces ioniques que l'espèce électroactive : I_m est alors négligeable. Par ailleurs une bonne conduction ionique indique une faible résistance de solution.

Dans ces conditions, on tient compte uniquement du courant de diffusion :

$$I = I_d$$

Nous nous considérerons dorénavant dans ce cas de figure. Les courbes intensité-potentiel $I=f(E)$, sont les courbes représentant le courant Faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode de travail. Elles peuvent être réalisées à l'aide d'un potentiostat

balayant le potentiel ou le courant et mesurant simultanément l'intensité ou le potentiel correspondant.

$$I_l = -\frac{nFADC^*}{\delta} \quad (\text{I-16})$$

où n : le nombre d'électrons échangés,

F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

A : l'aire de l'électrode de travail (cm^2),

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$),

C^* : la concentration de l'espèce électroactive ($\text{mol.L}^{-1} \equiv \text{mol.cm}^{-3}$)

δ : l'épaisseur de la couche de diffusion (cm).

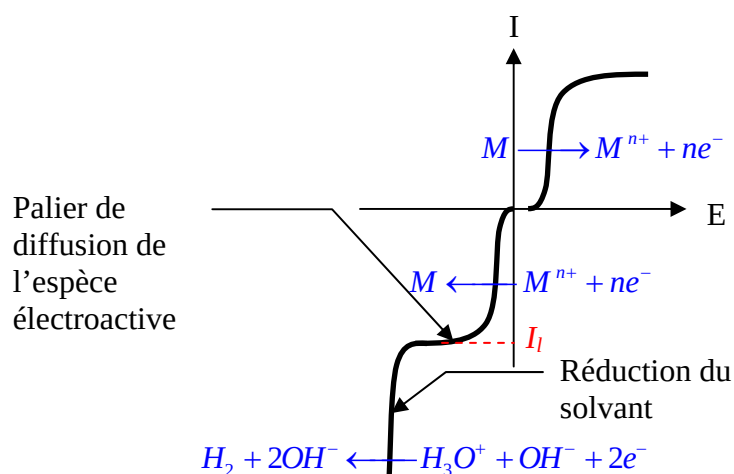


Figure I-15. Représentation schématique d'une courbe $I=f(E)$

Au-delà d'un certain potentiel, un courant limite I_l , également appelé palier de diffusion (dont l'expression est donnée par l'équation (I-16)), est atteint dans le cas où la réduction du solvant ne se produit pas avant (Figure I-15). Ce courant limite est dû à une limite de la diffusion de l'espèce électroactive. La concentration de cette espèce est nulle à l'électrode et vaut C^* (concentration en ions métalliques du bain) à une distance δ . Cette couche d'épaisseur δ indiquée sur la figure I-16 se nomme couche de diffusion. Toute espèce électroactive arrivant au voisinage de la cathode est immédiatement réduite.

I.3.3. Dépôts d'alliages par électrochimie et dispositif expérimental^{30, 32, et 33}

I.3.3.1. Electrodéposition d'alliages binaires

Considérons un électrolyte composé de deux espèces ioniques métalliques A et B. Supposons que les métaux considérés ne forment en toute rigueur ni combinaisons, ni solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode. Supposons aussi que A est le métal le plus noble, c'est-à-dire que $E_{eq,A} > E_{eq,B}$. D'un point de vue thermodynamique, la déposition de l'alliage binaire A/B nécessite l'application d'un potentiel inférieur à $E_{eq,B}$; si le potentiel est supérieur, seule l'espèce A est réduite.

Trois réactions peuvent prendre place à la cathode lors du dépôt d'un alliage binaire : la réduction des deux espèces électroactives et la réduction d'hydrogène. Ainsi le courant I mesuré à l'électrode de travail peut s'exprimer en fonction des courants partiels :

$$I = I_A + I_B + I_H \quad (I-17)$$

où I_A et I_B sont les courants partiels de réduction des espèces A et B, et I_H le courant partiel correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce (A et B) au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces courants partiels :

$$X_B = \frac{I_B/n_B}{I_A/n_A + I_B/n_B} \text{ (en pourcentage molaire de B)} \quad (I-18)$$

avec n_A et n_B les nombres d'oxydation des espèces A et B.

La figure I-16 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité.

Dans le cas (a), la codéposition des deux espèces est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.

Le courant limite I_{l_x} de chacune des espèces x est alors :

$$I_{l_x} = - \frac{n_x F A D_x C_x^*}{\delta_x}.$$

Dans le cas (b), la déposition de l'espèce A est régie par la diffusion, alors que celle de B est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre $E_{eq,A}$ et E_m l'alliage est

majoritairement composé de l'élément A, puis majoritairement composé de l'élément B pour des potentiels inférieurs.

Il est donc possible de déposer un alliage métallique binaire à partir d'un seul électrolyte et de contrôler sa composition en fonction du courant ou du potentiel imposé.

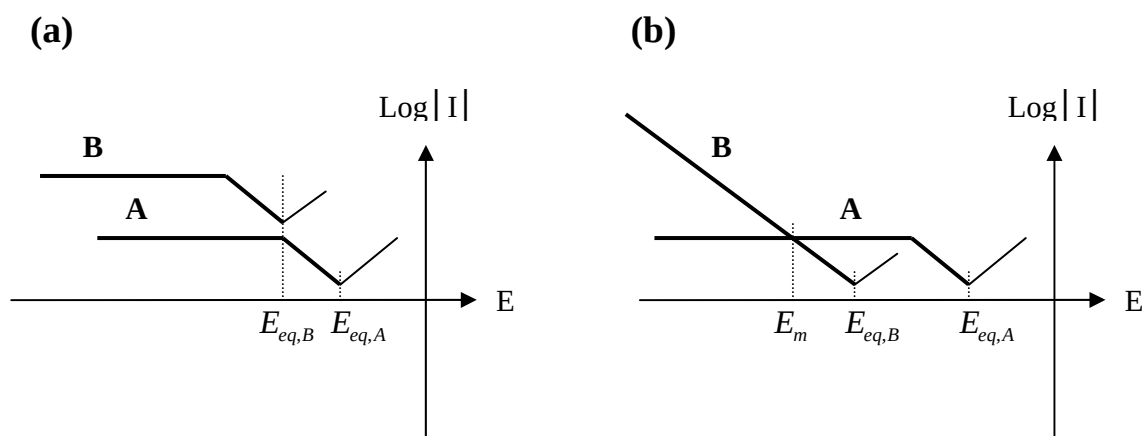


Figure I-16. Courbes $\log I = f(E)$ de deux espèces actives ioniques A et B, où A est plus noble que B

(a) la déposition des deux espèces est régie par la diffusion

(b) la déposition de A est régie par la diffusion, celle B par le transfert de charge

I.3.3.2. Dispositif expérimental

Les couches minces et nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été réalisées à l'aide d'un même dispositif classique à trois électrodes dont le schéma de principe est représenté sur la figure I-17. Ce dispositif est constitué d'une électrode auxiliaire de platine, d'une électrode de référence à l'argent (Ag/AgCl) et d'une électrode de travail. Cette dernière est le lieu de la réduction des ions métalliques et donc de la formation du dépôt de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Les différents types de substrats et de supports utilisés comme électrode de travail ont permis de réaliser soit des dépôts de couches minces, soit des nanofils. Dans un but de reproductibilité, les trois électrodes sont solidarisées grâce à un dispositif de bagues assurant un maintien de leur position respective au cours des expériences.

Les trois électrodes sont ainsi positionnées dans une cellule thermostatée en pyrex contenant l'électrolyte. Le potentiostat piloté par un micro-ordinateur permet, soit d'appliquer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, soit d'imposer

un courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Ce montage permet de réaliser des dépôts en mode intensostatique (courant imposé) ou potentiostatique (potentiel imposé). Le mode potentiostatique est le mode qui est majoritairement retenu dans ce manuscrit.

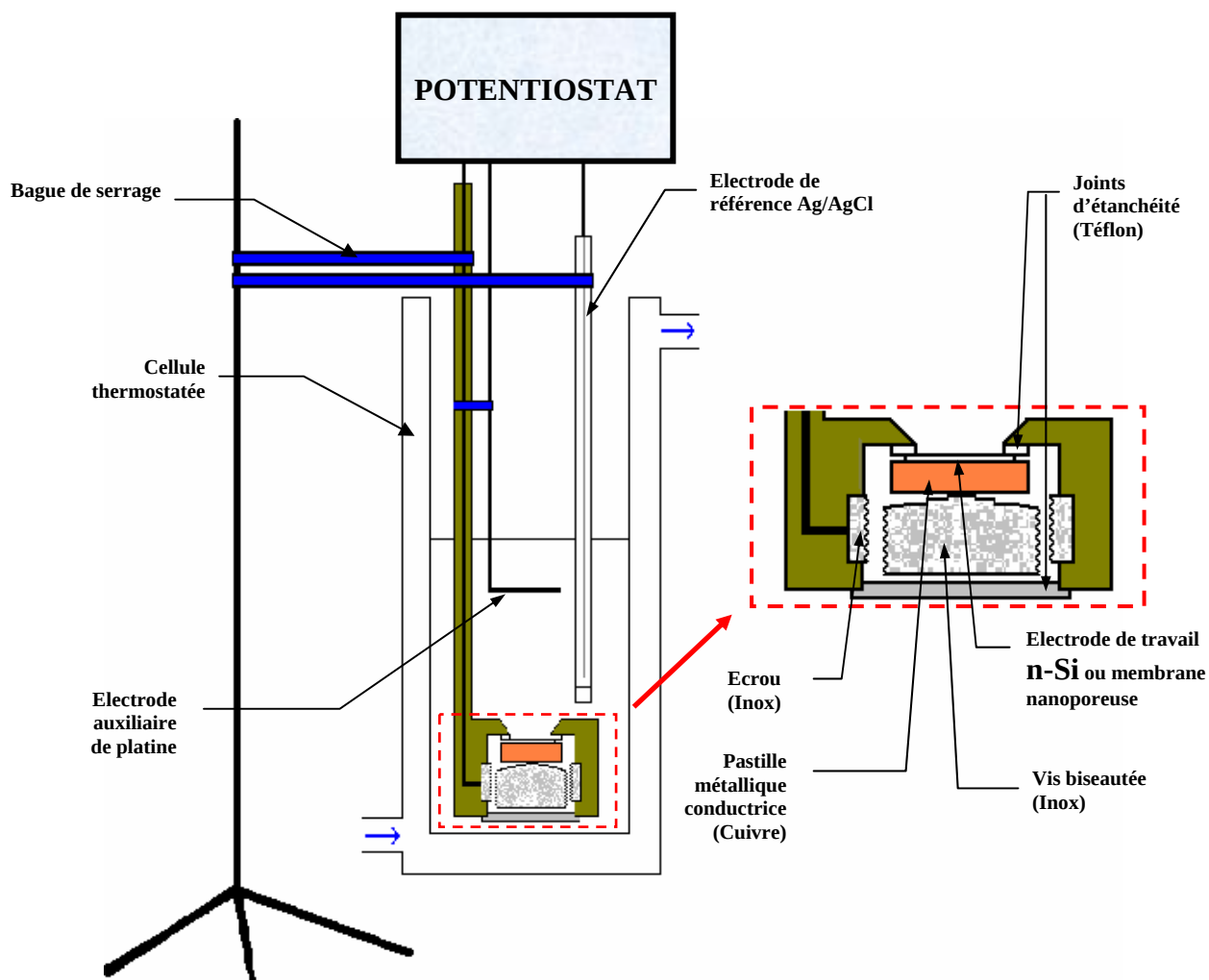


Figure I-17. Représentation du dispositif expérimental

I.4. Méthodes de caractérisation

I.4.1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale que nous avons utilisée pour l'étude des couches minces. Elle a également été utilisée pour les nanofils avec un temps d'acquisition de diffractogrammes prolongé, compte tenu de la faible quantité du matériau à étudier.

Les diffractomètres employés dans ce travail sont de deux types : Philips 3720 (à Johns Hopkins université) et Brüker D8 Advance (à l'université de Reims). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes sont enregistrés en mode réflexion $\theta/2\theta$ (Figure I-18). La surface de l'échantillon est irradiée de l'ordre de 1 cm^2 avec un faisceau de rayons X sous une incidence variable repérée par un angle θ correspondant à l'angle entre la surface de l'échantillon et l'axe du rayonnement incident. Un détecteur de rayons X dont l'axe fait un angle 2θ avec le faisceau incident reçoit une partie du faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon et mesure son intensité. Un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté puis traité à l'aide de programmes adaptés. Au cours de l'acquisition, l'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre avec une vitesse angulaire ω pendant que le détecteur effectue la même rotation à une vitesse angulaire 2ω .

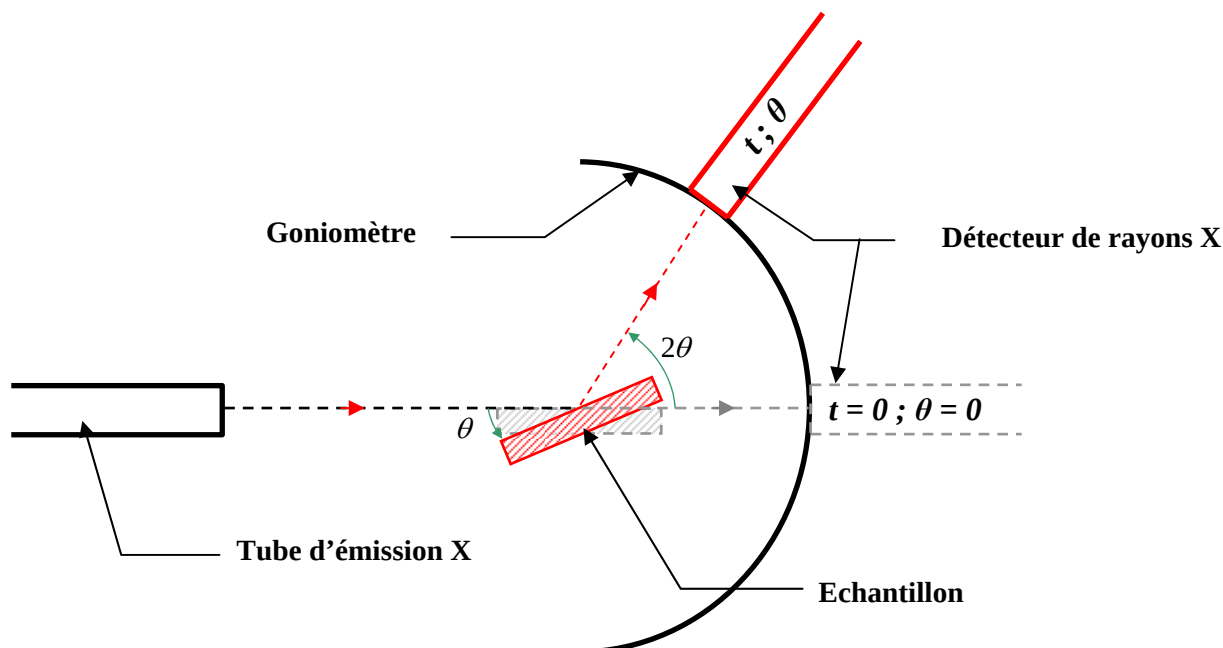


Figure I-18. Fonctionnement d'un diffractomètre en mode réflexion Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$)

La loi de Bragg impose une relation entre θ et λ pour les plans cristallographiques (hkl) diffractés :

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda \quad (\text{I-19})$$

où d_{hkl} : la distance interplanaires des plans (hkl) d'un réseau cristallin (m),
 θ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl) (°),
 k : le nombre entier appelé ordre de la réflexion ;
 λ : la longueur d'onde (m).

A chaque famille de plans (hkl) de l'échantillon correspond un pic de diffraction à l'angle θ . La série de pics obtenus constitue ainsi un diffractogramme relatif à la structure cristalline de l'échantillon (cf. Figure I-13). L'intensité des raies I nous renseigne sur l'échantillon analysé par l'expression suivante :

$$I = |F(hkl)|^2 \exp\left(-\frac{2B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) M \cdot A \cdot L \cdot P \quad (\text{I-20})$$

où $F(hkl)$: facteur de structure de l'échantillon,
 B : facteur de Debye-Waller relatif à l'influence de la température,
 M : correction de multiplicité,
 A : correction d'absorption ($A = \frac{1}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta_{hkl}}\right) \right]$, où μ est l'absorption linéaire du matériau et t l'épaisseur du dépôt),

$$L : \text{correction de Lorentz} = \frac{1}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

$$P : \text{correction de polarisation} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} \quad \text{où } \theta_m \text{ est une constante liée au}$$

monochromateur de l'appareil .

La largeur des raies nous renseigne sur la taille t des cristaux diffractants selon la loi de Scherrer :

$$t = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{I-21})$$

où β est donné par la relation de Warren $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$ avec β_m comme la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction du matériau étudié et β_s celle d'une raie de référence. On voit que cette largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la taille t des cristaux.

Par identification à l'aide de fiches de référence (Fiches JCPDS, par exemple voir annexes), on peut déterminer la nature cristallographique de l'échantillon : amorphe ou cristallisé. Dans le cas où l'échantillon est cristallisé, on peut en déduire le réseau de Bravais, la variation des paramètres du réseau ainsi que texture éventuelle, *etc.*

I.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique couramment utilisée pour l'étude de tout type de matériaux, notamment à cause de sa simplicité de manipulation et son mode d'analyse par la spectroscopie EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) à l'échelle micrométrique. Cependant, l'étude des *nano*-matériaux nécessite un microscope performant, à savoir un MEB équipé d'un canon à émission de champ appelé MEB-FEG, pour y gagner une meilleure résolution par rapport au MEB classique.

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé. La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans un microscope à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

- **Contraste d'inclinaison :** l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillants que leurs centres.
- **Contraste d'ombrage :** les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

I.4.3. Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission est un outil indispensable dans l'étude des matériaux. Grâce à sa très haute résolution (jusqu'à l'échelle atomique) et sa combinaison de plusieurs techniques de caractérisation, elle permet plus particulièrement l'étude des nanomatériaux. Un microscope électronique en transmission fonctionne selon trois modes différents : mode imagerie, mode diffraction et mode d'analyse chimique. Sa capacité d'agrandir une image s'étend de 800 à 1 000 000 fois supérieure à l'image d'origine.

Nous décrivons succinctement les principes de base du fonctionnement d'un TEM.

I.4.3.1. Mode image

Le mode image est lui-même constitué de deux modes différents qui sont le mode image en champ clair et en champ sombre. C'est la nature du faisceau sélectionné à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire qui différencie ces deux types d'image. S'il s'agit du faisceau directement transmis, on obtient une image en champ clair, mode le plus couramment utilisé pour l'observation morphologique de matériaux. Dans ce mode de fonctionnement, aucun des faisceaux diffractés ne participe à la formation de l'image projetée sur l'écran. Le contraste obtenu est donc constitué uniquement des faisceaux transmis. A l'opposé, une image dite en champ sombre est réalisée en sélectionnant l'un des faisceaux diffractés voulu. De ce fait, l'image éclairée en champ sombre est reliée directement au faisceau sélectionné, donc aux plans diffractés. Cette technique est souvent utilisée pour détecter ou mettre en évidence les détails d'une microstructure ciblée. Toutefois, l'obtention d'une image en champ sombre n'est pas chose facile, notamment quand la contribution à la diffraction électronique de la partie intéressante est d'intensité faible.

On utilise également un autre mode image qui est le mode image à haute résolution. Pour ce mode de fonctionnement, le diaphragme de sélection d'aire laisse passer le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Les interférences entre ces faisceaux donnent une alternance de franges (ou taches) sombres et de franges (ou taches) claires qui possèdent la même périodicité que les plans atomiques du matériau étudié. Ce mode image à haute résolution donne ainsi accès aux informations relatives au réseau cristallin direct de l'échantillon.

I.4.3.2. Mode diffraction

Le second mode très utilisé pour la caractérisation d'un matériau est le mode diffraction. Celui-ci révèle des informations sur la structure ainsi que la qualité cristalline de l'échantillon à l'échelle locale.

La loi qui régit le phénomène de diffraction électronique n'est guère différente de celle régissant la diffraction de rayons X, soit la loi de Bragg. Notons que la longueur d'onde des électrons accélérés sous une tension de 200 kV au TEM est environ 60 fois plus courte ($\lambda_e = 0.025 \text{ \AA}$) que la longueur d'onde du cuivre servant à la diffraction de rayons X. Par conséquent, l'application de la loi de Bragg à un diagramme de diffraction électronique (équivalent à un réseau réciproque bidimensionnel) se simplifie et devient :

$$r d_{hkl} = L\lambda_e \quad (\text{I-22})$$

où r est la distance mesurée sur la plaque photographique entre la tache centrale (faisceau transmis) et la tache associée au plan (hkl) (faisceau diffracté), et L la longueur de caméra (distance objet-écran ou objet-plaque). Le produit $L\lambda_e$ est appelé la constante du microscope. Elle varie en fonction de L employée lors de l'observation au TEM.

La symétrie et la forme d'un diagramme de diffraction électronique reflètent la nature de l'objet diffractant (Figure I-19). Si l'objet est monocristallin, le diagramme est un ensemble de taches ponctuelles régulièrement espacées ; chaque tache correspond à une famille de plans (hkl) diffractant (Figure I-19(a)). Si l'objet est polycristallin non texturé, les plans en position de Bragg sont orientés aléatoirement dans toutes les directions. Les taches forment alors un continuum qui fait apparaître un ensemble d'anneaux concentriques sur l'écran (Figure I-19(b)). Enfin si l'objet est amorphe, il n'y a plus de phénomène de diffraction. Les

électrons sont émis dans toutes les directions et l'on obtient un diagramme d'anneaux diffus et épais (Figure I-19(c)).

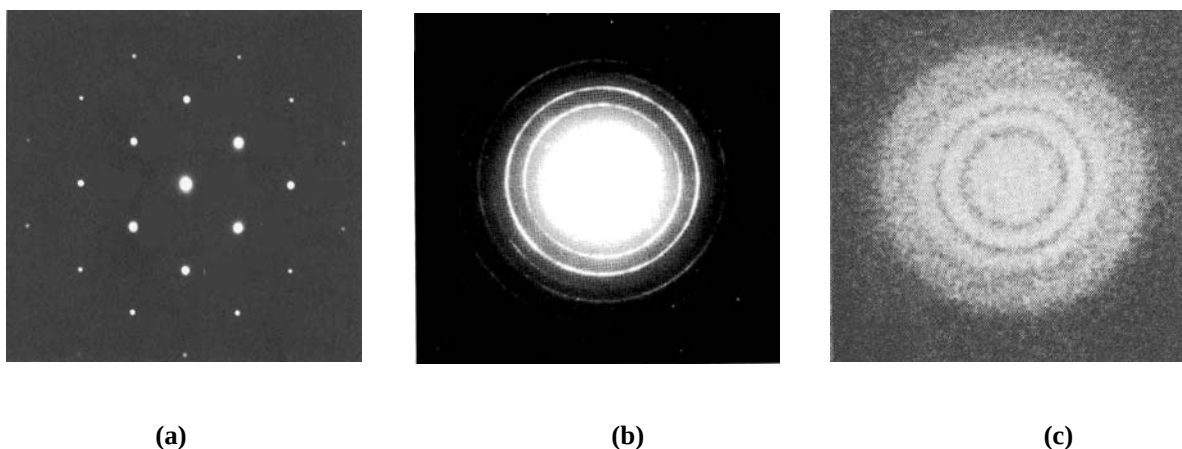


Figure I-19. Différents diagrammes de diffraction électronique selon la nature de l'échantillon observé

I.4.3.3. Mode Analyse

Il y a deux méthodes d'analyse chimique associées à un microscope électronique en transmission : EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) et EELS (electron energy loss spectroscopy). Dans nos études de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, nous avons principalement utilisé l'EDXS pour déterminer la composition d'alliage de chaque échantillon électrodéposé afin de la corrélérer avec les propriétés structurale et magnétique mesurées. Des tentatives d'analyse par EELS ont été effectuées pour détecter l'homogénéité de la composition d'alliage selon la longueur du fil. Malheureusement, étant donné la complexité de la technique notamment pour l'étude des éléments lourds comme le platine, nous n'avons pas approfondi l'investigation EELS des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

La spectroscopie EDX étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident. L'analyse par EDXS des éléments présents dans un échantillon est ainsi réalisable par le biais des deux types de microscopes évoqués précédemment (MEB et TEM). En effet, les atomes de l'échantillon sont ionisés sous l'incidence du faisceau d'électrons. L'état excité a une durée de vie courte, et l'atome revient dans un état moins énergétique par des transitions électroniques d'un niveau

externe vers un niveau interne. Ceci sous libération de la différence d'énergie, soit par émission d'un électron Auger, soit par émission d'un rayon X caractéristique. L'analyse de l'émission X peut être réalisée entre autres avec un détecteur à dispersion d'énergie (photodiode Si-Li). Le rapport des intensités des pics caractéristiques I_A et I_B permet d'effectuer une analyse semi-quantitative.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \omega_A R_A a_A A_B C_A}{\sigma_B \omega_B R_B a_B A_A C_B} \quad (\text{I-23})$$

où σ est la section efficace d'ionisation, ω le rendement de fluorescence, R la réponse du détecteur pour l'énergie correspondante, α la fraction de la raie d'émission pour la couche considérée (K_α ou K_β), A la masse atomique et C la concentration.

Cette relation s'écrit aussi sous la forme :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (\text{I-24})$$

où k_{AB} est appelé coefficient de Cliff-Lorimer.

I.4.4. Magnétométrie (VSM et SQUID)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est le principal outil de mesure magnétique utilisé dans ce travail. Le VSM (type ADE technologies, model 10 VSM, Johns Hopkins université) nous a permis de mesurer les cycles d'hystérésis des films minces et réseaux de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ à température ambiante. Le niveau de bruit de fond du 10 VSM est de l'ordre de 10^{-9} A.m^2 ($= 10^{-6} \text{ emu}$). Le champ applicable par les électroaimants est de 2.5 T ($= 25 \text{ kOe}$).

Le schéma de principe du fonctionnement d'un VSM est présenté sur la figure I-20. L'échantillon est déplacé verticalement (axe z) avec une fréquence $f = 77 \text{ Hz}$. L'amplitude de la vibration z_0 est inférieure au millimètre pour le modèle 10 VSM : $z = z_0 \sin \Omega t$ où $\Omega = 2\pi f$.

L'échantillon vibrant est soumis à un champ $\vec{H}$ appliqué par des électroaimants. Cela induit une différence de potentiel dans les bobinages de mesure³⁴ :

$$e = -E_0 \cos \Omega t \quad \text{avec} \quad E_0 = z_0 \Omega \vec{m} \cdot \frac{d(\vec{B}/I)}{dz}$$

où $\vec{m}$ est le moment magnétique (ponctuel) de l'échantillon et $\vec{B}$ l'induction magnétique créée par un courant I fictif circulant dans le bobinage de mesure.

La différence de potentiel mesurée par les bobinages de mesure donne un signal proportionnel à $m_x \frac{d(B_x/I)}{dz}$. La tension induite est mesurée avec un amplificateur et une détection synchrone permettant d'éliminer quasi totalement toutes fréquences différentes de la fréquence de mesure. L'intérêt primordial de la mesure par magnétomètre à échantillon vibrant est sa rapidité.

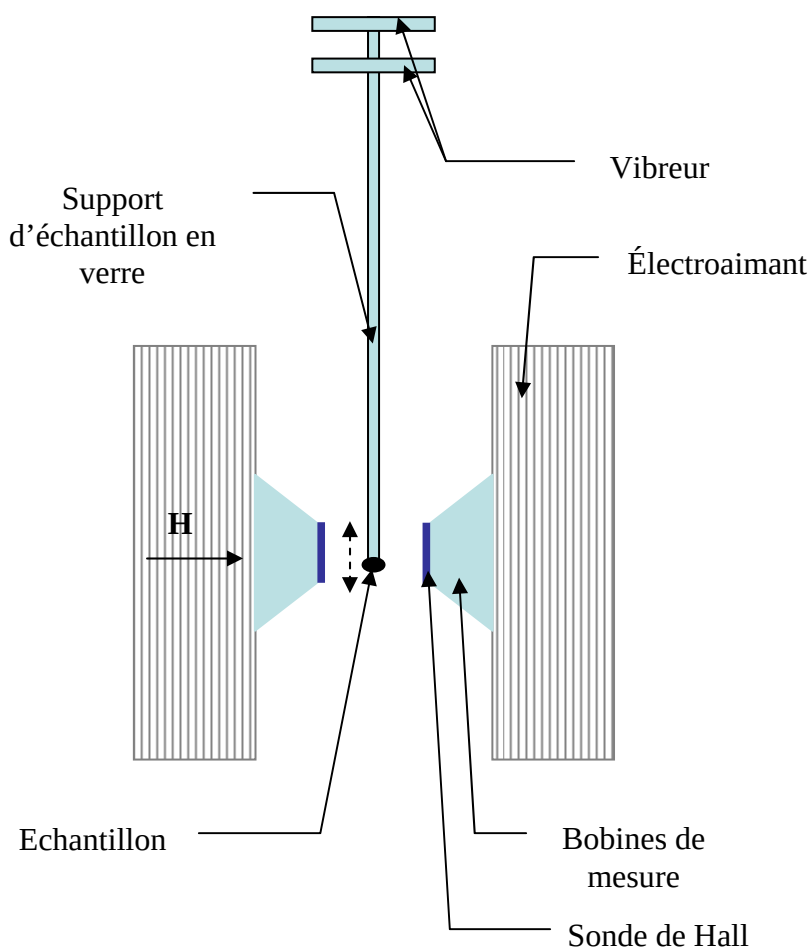


Figure I-20. Schéma de principe d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Les mesures magnétiques à basses températures ont été effectuées à l'Université catholique de Louvain aide d'un magnétomètre SQUID ("superconducting quantum interference device"). Le magnétomètre SQUID, basé sur un détecteur supraconducteur, est un détecteur de champ

magnétique très sensible qui s'impose depuis sa découverte, comme le magnétomètre le plus sensible actuellement disponible. Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones isolantes de faibles épaisseurs. Le principe de fonctionnement repose sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces jonctions isolantes. L'amplitude de ce courant est une fonction périodique du flux magnétique dans la jonction. Il est possible de mesurer des champs magnétiques d'une grandeur de 10^{-10} Oe en utilisant des bobines de détection de taille macroscopique. Les magnétomètres à SQUID ne mesurent pas en réalité un champ magnétique mais plutôt sa variation. L'inconvénient majeur du SQUID est sa lenteur de mesure, à chaque variation de champ magnétique appliqué.

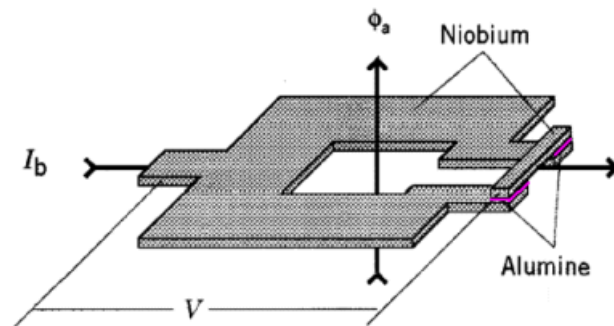


Figure I-21. Schéma de principe d'un SQUID

Références bibliographiques

- ¹ R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials : Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2000)
- ² R. A. McCurrie and P. Gaunt, (1968) {titre: The magnetic anisotropy of ordered equiatomic platinum cobalt}
- ³ www.ibm.com
- ⁴ S. H. Charap, Pu-Ling Lu, and Yanjun He, *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, 978 (1997)
- ⁵ D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele and M. F. Doerner, *IEEE Transactions on magnetics*, 36, 10 (2000)
- ⁶ 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2
- ⁷ Nakahara S, Mahajan S. *Journal of Electrochemical Society*, 127, 283 (1980)
- ⁸ Tochitskii TA, Boltushkin AV, Shadrov VG, Russian, *Journal of Electrochemistry*, 31, 178 (1995)
- ⁹ V. Scanari, B. Doudin, J. P. Ansermet, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 205, 241 (1999)
- ¹⁰ W. Jellinghaus, *Z. tech. Physik*, 17, 33 (1936)
- ¹¹ E. Gebhardt and W. Köster, *Zeitschrift für Metallkunde*, 32, 253 (1940)
- ¹² R. Hultgren and R. I. Jaffee, *Journal of Applied Physics*, 12, 501 (1941)
- ¹³ J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin and R. Smoluchowski, *Transactions AIME*, 188, 1249 (1950)
- ¹⁴ Arti Kashyap, K. B. Garg, A. K. Solanki, T. Nautiyal and S. Auluck, *Physical Review B*, 60, 2262 (1999)
- ¹⁵ 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2
- ¹⁶ A. H. Geisler and D. L. Martin, *Journal of Applied Physics*, 23, 375 (1952)
- ¹⁷ M. Li, Z.-H. Jiang, Z.-Q. Zou and D.-F. Shen, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 176, 331 (1997)
- ¹⁸ S. S. A. Razee, J. B. Staunton, B. Ginatempo, E. Bruno and F. J. Pinski, *Physical Review B*, 64, 014411 (2001)
- ¹⁹ W. Grange, Thèse de l’Université Louis Pasteur de Strasbourg, « Magnetocrystalline anisotropy of $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloy films studied by magnetic circular dichroism » (1999)
- ²⁰ M. Maret, M. C. Cadeville, R. Poinso, A. Herr, E. Beaurepaire, C. Monier, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 166, 45 (1997)
- ²¹ S. Ghosh, C. B. Chaudhuri, B. Sanyal, A. Mookerjee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 234, 100 (2001)
- ²² L. Uba, S. Uba, O. Horpynyuk, V. N. Antonov and A. N. Yaresko, *Journal of Applied Physics*, 91, 775 (2002)
- ²³ W. Grange, M. Maret, J.-P. Kappler, J. Vogel, A. Fontaine, F. Petroff, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, M. Finazzi and N. B. Brookes, *Physical Review B*, 58, 6298 (1998)
- ²⁴ C. Meneghini, M. Maret, V. Parasote, M. C. Cadeville, J. L. Hazemann, R. Cortes, and S. Colonna, *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics*, 7, 347 (1999)
- ²⁵ D. Weller, H. Brändle, G. Gorman, C.-J. Lin and H. Notarys, *Applied Physics Letters*, 61, 2726 (1992)
- ²⁶ V. Parasote, M. C. Cadeville, G. Garreau and E. Beaurepaire, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 198-199, 375 (1999)
- ²⁷ T. Aoyama, K. Uchiyama, T. Kagotani, K. Hattori, Y. Wada, S. Okawa, H. Hatate, H. Nishio and I. Sato, *IEEE Transactions on Magnetics*, 37, 1646 (2001)

-
- ²⁸ J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) p27.
- ²⁹ J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, 3 (1961) p340
- ³⁰ D. Landolt, *Electrochimica Acta* 39, 1075 (1994)
- ³² D. Landolt, *Plating and Surface Finishing* 88, 70 - 79 (2001)
- ³³ L. Wang, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, « Elaboration et caractérisation de multicouches Nickel-Cuivre électrodéposées » (1996)
- ³⁴ Magnétisme II- Matériaux et Applications, sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserie, EDP Sciences (2000)

Chapitre II

Etude de couches minces d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

II.1. Etude électrochimique du système Co-Pt

II.1.1. Mise au point de l'électrolyte

II.1.1.1. Electrodeposition du platine

Le diagramme de tension-pH du platine¹ est présenté sur la figure II-1. D'après ce diagramme dit de Pourbaix, il est évident que Pt est un métal très noble ; il n'existe d'ailleurs pas directement sous forme d'ions Pt^{2+} solvatés. On notera cependant parfois Pt^{2+} la forme doublement oxydée du Pt (à défaut de Pt(II)). Le platine est pratiquement non corrodable en solution aqueuse sur toute la gamme de pH. Il présente cependant une forte aptitude à la complexation. Le nombre de ses complexants est de plusieurs milliers.

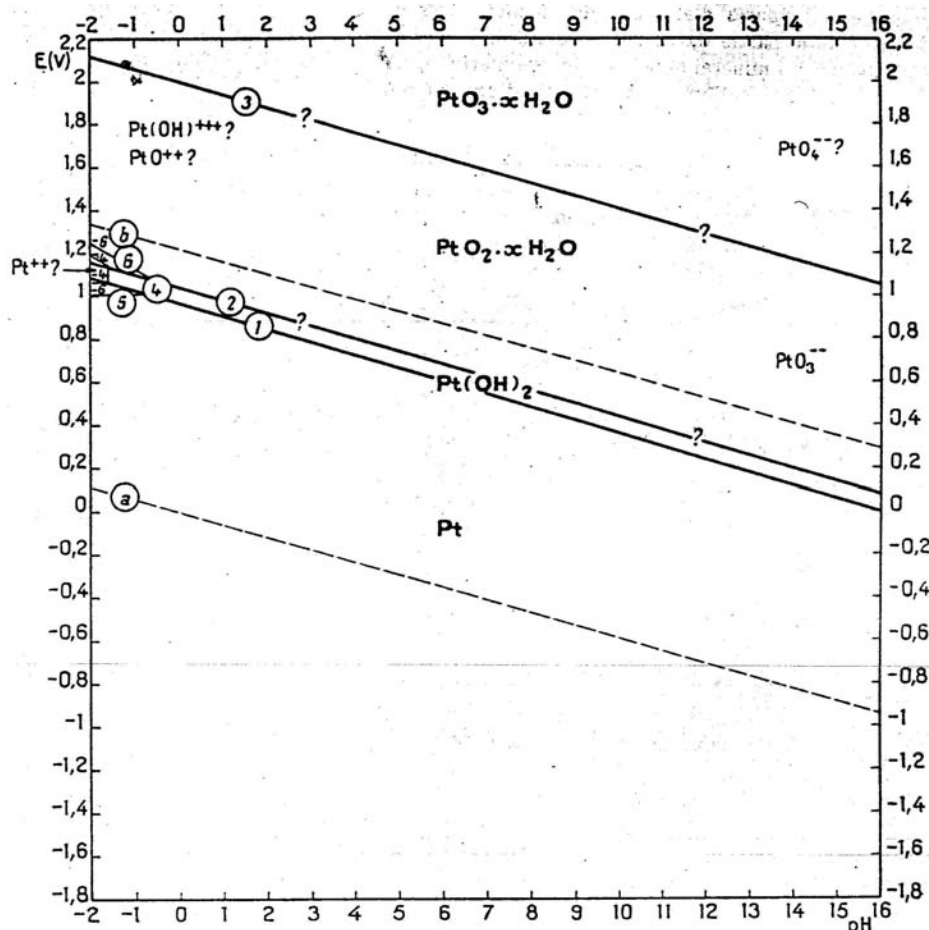


Figure II-1. Diagramme de Pourbaix du système Pt-H₂O à 25°C¹

Le dépôt de Pt, par voie électrolytique, est toujours accompagné d'un dégagement d'hydrogène ce qui conduit à un rendement Faradique bien inférieur à 100 %. On parle ainsi du rôle "catalyseur" du Pt dans la réduction d'ions H_3O^+ .

II.1.1.2. Electrodéposition du cobalt

Le cobalt est quant à lui nettement moins noble que le platine. Son potentiel d'équilibre vaut $E_{eq} = -0.277 + 0.0295 \log([Co^{2+}])$. La stabilité thermodynamique du Co avec l'eau s'étend sur une gamme de pH allant de 0 à 6.3 pour une solution molaire en Co^{2+} (Figure II-2). Pour une surtension suffisante par rapport au potentiel d'équilibre, la réduction $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$ est possible sur toute cette gamme.

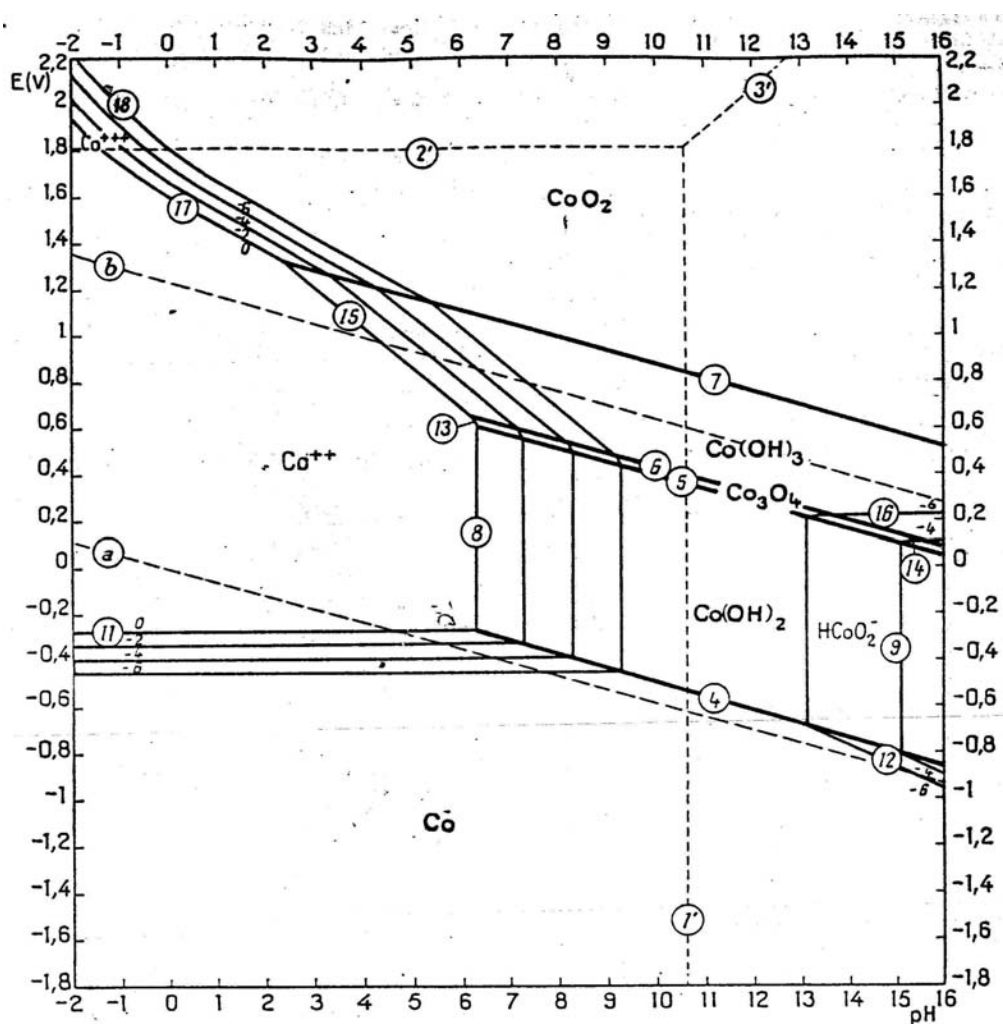


Figure II-2. Diagramme de Pourbaix du système Co-H₂O à 25°C¹

Il faut toutefois noter qu'un dépôt en solution acide a un rendement inférieur à l'unité à cause d'un codégagement d'hydrogène, mais qu'à pH neutre l'obtention d'un meilleur rendement est contrebalancé par un risque de précipitation de Co(OH)_2 . Il est également important de souligner que les dépôts de Co se font généralement à une température supérieure à l'ambiante car l'augmentation de la température tend à diminuer l'évolution d'hydrogène et donc à améliorer le rendement¹.

II.1.1.3. Electrodeposition de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Les propriétés électrolytiques du Pt et du Co purs imposent plusieurs conditions quant à la stabilité d'un bain contenant les deux espèces actives ioniques cobalt et platine, ainsi qu'une information quant au rendement Faradique de déposition. Sans complexation de l'ion Co^{2+} , l'électrolyte unique contenant les deux espèces électroactives permettant le dépôt d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ne peut pas être stable à un pH supérieur à 7.3. En outre, les dépôts électrochimiques de Pt et de Co s'accompagnent tous deux d'un codégagement d'hydrogène, ce qui suggère que l'électrodeposition de l'alliage se fait avec un rendement nettement inférieur à l'unité.

Le dépôt électrochimique de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ n'a pas été l'objet de nombreuses recherches par le passé, cependant depuis une dizaine d'années son électrodeposition s'est vue accrue à cause de son attrait en tant que nouveau matériau de stockage. On peut répertorier dans la littérature, deux bains classiques dont les compositions sont les suivantes :

- H_2PtCl_6 ou K_2PtCl_6 , CoSO_4 avec addition de surfactant et sels de fond^{2, 3, 4}
- $\text{Pt(NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$, CoSO_4 ou $\text{Co(NH}_2\text{SO}_3)$ avec addition de surfactant et sels de fond^{5, 6, 7}

Les dépôts d'alliages à base de métaux du groupe du Pt (comme le palladium) avec un métal du groupe du fer (comme le Co) ont fait l'objet de plusieurs brevets. Afin de répertorier les points forts de chaque électrolyte, nous les avons rapidement passés en revue. La différence majeure des électrolytes se situe sur le choix du sel de platine. D'après les brevets Atkinson⁸ et Galva⁹, c'est une solution de nitrite d'ammonium qui semble la plus favorable à des dépôts uniformes créant "peu" de contraintes. Notre choix s'est ainsi porté sur le sel de platine suivant : diamminédinitrite de platine ($\text{Pt(NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$). Le sel de cobalt retenu est le sulfate de cobalt (CoSO_4), comme pour la plupart des dépôts électrochimiques de cobalt.

Les constituants de l'électrolyte utilisés pour l'élaboration de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ sont les suivants : Sulfate de cobalt (CoSO_4), diamminédinitrite de platine ($\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$), acetate de sodium (NaCH_3COO), carbonate de sodium (Na_2CO_3), triéthanolamine ($\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$). L'acide sulfurique (H_2SO_4) a été ajouté afin d'ajuster le pH de la solution. Le tableau II-1 récapitule les concentrations des différentes espèces en solution. La concentration en ions Co^{2+} est modifiée en fonction de l'alliage désiré.

	CoSO_4	$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	NaCH_3COO	Na_2CO_3	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$
Concentration (mol L ⁻¹)	1.7 ^E -03 à 1 ^E -01	1 ^E -02	8.5 ^E -01	9.4 ^E -01	5.2 ^E -01

Tableau II-1. Concentration des différents constituants de l'électrolyte pour le dépôt de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Les dépôts de films minces d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été réalisés sur des substrats de Si dopé recouverts successivement d'une couche de Cr (quelques nm) et d'une couche d'Au (une centaine de nanomètre). Cr et Au ont été déposés par pulvérisation cathodique ou évaporation sous vide. L'aire de déposition est comprise entre 0.15 à 1.00 cm². Le rôle de la couche de Cr est de renforcer l'adhérence de l'Au sur le Si.

II.1.2. Etude par voltampérométrie cyclique

De façon générale, l'étude de courbes de voltampérométrie cyclique constitue la première étape importante du dépôt par électrolyse. Elle fournit des renseignements sur les conditions de déposition : palier de diffusion des espèces électroactives, potentiel de réduction du solvant, résistance de solution, etc. Dans le cas de déposition d'alliage binaire, la composition de l'alliage, est contrôlée par les courants partiels de chacune des deux espèces ioniques (*cf.* chapitre I, page 30). Il est alors intéressant de faire une étude des courbes de voltampérométrie cyclique réalisées à l'aide d'un électrolyte ne comportant qu'une seule des deux espèces actives à la fois. Ces courbes sont représentées sur la figure II-3 (a) et (b). La courbe voltampérométrie cyclique (c) a été réalisée avec les deux espèces en solution. Pour toutes les courbes, la vitesse de balayage est de 30 mV s⁻¹ et les concentrations en Pt et/ou Co sont de 0.01 mol.L⁻¹. Le pH des différents électrolytes a été fixé à 6 et 8. Un pH élevé donné permet de diminuer considérablement le codégagement d'hydrogène. Il met ainsi en évidence

les paliers de diffusion de chacune des deux espèces, sachant cependant qu'à pH=8 la stabilité du bain est de courte durée. Au-delà d'un à deux jours, l'hydroxyde de Co(II) se forme.

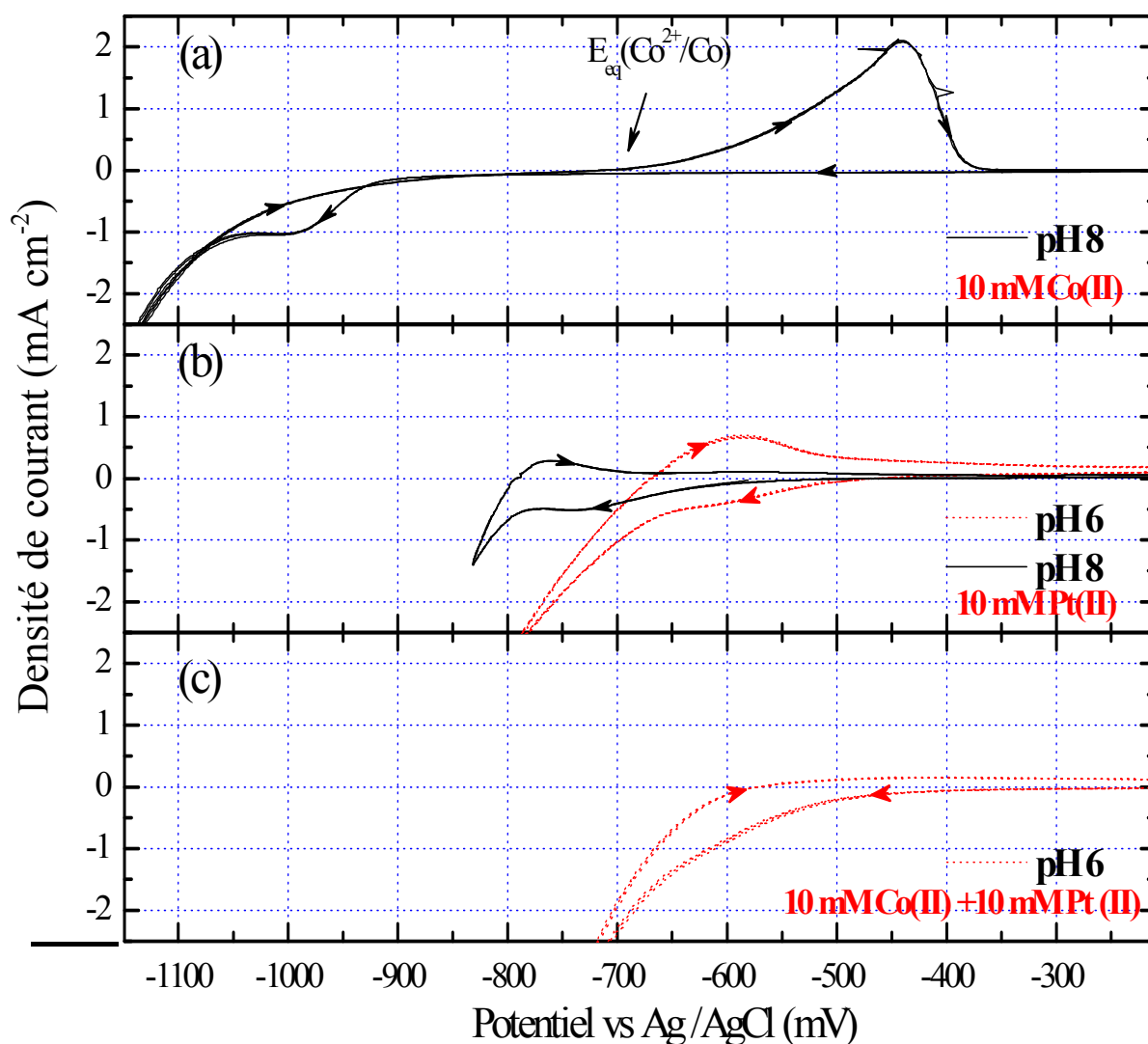
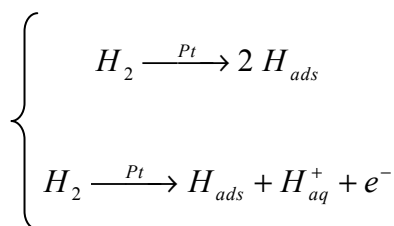


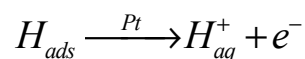
Figure II-3. Courbes de voltampérométrie cyclique effectuées à une vitesse de balayage de 30 mV s^{-1} pour un électrolyte contenant l'espèce active Co (a), l'espèce active Pt (b) et les deux espèces actives (c)

La courbe de voltampérométrie cyclique de la figure II-3(a) correspond au système cobalt-eau. On observe le palier de limite de diffusion du Co entre -970 mV et -1050 mV (vs Ag/AgCl). Au retour de balayage, le pic d'oxydation est lié au passage du Co métallique en solution. On relève ainsi le potentiel d'équilibre Co^{2+}/Co aux environs de -700 mV (vs Ag/AgCl).

Les courbes de voltampérométrie cyclique de la figure II-3(b) correspondent au système platine-eau. Le palier de diffusion du Pt apparaît sur la courbe réalisée avec un électrolyte de pH 8 et se situe entre -680 mV et -755 mV (vs Ag/AgCl). Il est à peine discernable lors de l'utilisation d'un bain de pH 6 à cause du dégagement d'hydrogène. Au retour de balayage, les pics d'oxydation de chacune des deux courbes de voltampérométrie cyclique ne correspondent pas à une quelconque oxydation du Pt métallique électrodéposé, mais à la désorption d'hydrogène. Ceci est classique des dépôts de Pt. Un second pic de plus faible intensité est également observable. Ces pics sont reliés aux réactions (1) et (2) suivantes ¹⁰:



(1)



(2)

où H_{ads} représente un atome d'hydrogène adsorbé.

Par comparaison des courbes de voltampérométrie cyclique du Co et du Pt, on constate que l'évolution d' H_2 apparaît à des potentiels différents au même pH, en l'occurrence 8. Le Pt est responsable de cette différence ; en effet la réaction de réduction $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ est rapide en présence de Pt et lente en présence de Co, ce qui décale le potentiel de réduction de H^+ . Ainsi, lorsque les deux espèces électrochimiques Co et Pt sont en solution (Figure II-3-c), le palier de diffusion du Co est systématiquement masqué par le dégagement d' H_2 , et ce, quel que soit la valeur de pH. Les cycles réalisés à pH 6 pour les systèmes Pt et Co_xPt_{1-x} soulignent l'importance que joue le pH pour le dépôt de l'alliage Co_xPt_{1-x} . A un tel pH, le dégagement d' H_2 masque également le palier de diffusion du Pt.

En conclusion, la codéposition de Co lors du dépôt de l'alliage ne se fait en aucun cas sous un régime de diffusion, alors que celle du Pt peut l'être si le pH est suffisamment basique.

II.1.3. Rendement Faradique de déposition

La formule de Faraday (II-1) permet de déterminer la quantité de charge théorique $Q_{calculée}$ nécessaire pour déposer une masse m d'alliage, en supposant un rendement Faradique de 100 %.

$$Q_{calculée} = \frac{nFm}{M} = \frac{nF\rho Se}{M} \quad (II-1)$$

où n est le nombre d'oxydation ;

F , la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons);

M , la masse molaire ($g.mol^{-1}$);

m , la masse déposée (g);

ρ , la masse volumique ($g.cm^{-3}$) ;

S , l'aire de déposition (cm^2);

e , l'épaisseur du dépôt (cm).

La charge réelle $Q_{réelle}$ ayant servi au dépôt est déterminée en intégrant le courant sur la période de dépôt.

$$Q_{réelle} = \int_0^{t_f} I dt \quad (II-2)$$

On calcul le rendement $\mathcal{R}$ par :

$$\mathcal{R} = 100 * \frac{Q_{calculée}}{Q_{réelle}} \quad (II-3)$$

La valeur semi théorique $Q_{calculée}$ (II-1) a été calculée de deux façons : une mesure directe de la masse m du dépôt, au moyen d'une balance de précision 10^{-5} g ($Q_{calculée} = \frac{nFm}{M}$) et une mesure via son épaisseur e , issue d'observations au MEB en vue transverse ($Q_{calculée} = \frac{nF\rho Se}{M}$).

La masse molaire M et la masse volumique ρ ont été estimées en considérant leurs valeurs linéairement proportionnelles à la composition de l'alliage.

Cette approximation ne s'avère cependant pas tout à fait exacte pour la masse volumique ρ qui est liée à la structure de l'alliage. La structure pouvant changer en fonction de la composition, cela contribue alors à une légère erreur dans le calcul de $Q_{calculée}$. La

détermination de la composition de l'alliage est très importante, elle sera traitée dans II-3, page 58.

Les différences constatées dans le calcul de $\mathcal{R}$ par les deux méthodes sont de l'ordre de quelques pour cent seulement.

Le rendement Faradique des dépôts de films minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ a été déterminé pour certaines conditions d'élaboration : température de 60°C, concentration de 0.01 mol.L⁻¹ en Pt(II) et Co(II), et potentiels appliqués compris entre -600 mV et -850 mV (vs Ag/AgCl). Dans ces conditions, le rendement est compris entre 13 % et 20 %. Ces faibles valeurs sont typiques des dépôts électrochimiques de Pt ainsi que de ses alliages. Il faut toutefois noter que le calcul de $\mathcal{R}$ a été déterminé dans des conditions d'élaboration bien définies. La variation de certains paramètres comme le pH, la température ou la densité de courant joue un rôle non négligeable sur le dégagement d'hydrogène et donc sur le rendement (voir paragraphes suivants).

II.2. Etude des différents paramètres de synthèse

II.2.1. Potentiel et densité de courant de déposition

Il est préférable en électrochimie de travailler à potentiel imposé plutôt qu'à courant imposé, et ce d'autant plus lorsque la réduction du solvant vient perturber l'électrodéposition de l'élément étudié. En effet, la réduction des ions H^+ forme des bulles d'hydrogène à la surface de la cathode et crée ainsi des zones isolantes ; l'imposition d'un courant tend alors à accroître la densité de courant en dehors de ces zones, ce qui peut modifier fondamentalement les caractéristiques du dépôt. Ce problème est évité par application d'un potentiel.

Le mode potentiostatique a donc été privilégié pour la majeure partie des dépôts effectués lors de ce travail de thèse.

II.2.1.1. Influence du potentiel

Dans le cadre général d'un dépôt d'alliage binaire, l'application d'un potentiel de plus en plus négatif entre les paliers de diffusion des deux espèces électroactives, tend à accroître la teneur du métal le moins noble dans le dépôt. La difficulté du système Co_xPt_{1-x} réside encore une fois dans le codégagement d'hydrogène. En effet, ce dernier masque en fonction du pH de l'électrolyte, les paliers de diffusion d'une ou des deux espèces actives.

La figure II-4 présente les variations de la teneur en Co de l'alliage en fonction du potentiel appliqué pour deux électrolytes très différents, et ce afin de faire apparaître le comportement électrochimique, dit *anomal* du Co_xPt_{1-x} . Lors d'un dépôt d'alliage, Landolt ¹¹ distingue différents modes de codéposition des espèces actives. Il différencie notamment :

- une codéposition non interactive, pour laquelle la composition de l'alliage peut être prédite à partir des cinétiques des métaux purs ; on parle de mode de déposition d'alliage classique,
- une codéposition couplée par transfert de charge pour laquelle les courants partiels ne sont pas indépendants. Dans ce cas, la cinétique de déposition d'un élément de l'alliage peut être inhibée ou accrue ; on parle alors de mode anomal de déposition.

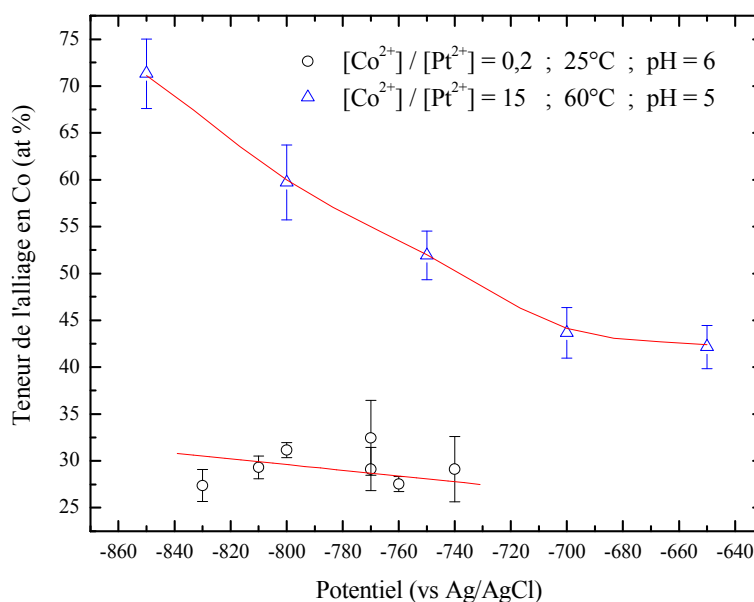


Figure II-4. Variation de la teneur en Co dans le dépôt, en fonction du potentiel appliqué, pour deux électrolytes différents.
(Les courbes liant les points expérimentaux servent simplement de guide pour les yeux)

Sur la figure II-4, le premier électrolyte ($[\text{Co}^{2+}] / [\text{Pt}^{2+}] = 0,2$) est de faible concentration en ions Co^{2+} et les dépôts sont réalisés à température ambiante. Dans ce cas, la teneur en Co de l'alliage déposé est relativement basse, soit 30 % atomique en moyenne. Par ailleurs, la variation du potentiel appliqué n'a qu'une faible influence sur la composition. Cela n'a rien de commun sur une si large gamme de potentiel. En effet, d'un point de vue purement thermodynamique, l'obtention d'une même composition d'alliage n'est possible que si les potentiels appliqués se trouvent, soit dans la zone de limite de diffusion des deux espèces actives, soit dans la zone de limite de transfert de charge des deux espèces actives (à supposer que la limite de transfert de charge soit la même pour les deux espèces)¹¹. Or les potentiels appliqués ici sont en deçà du palier de diffusion du Co, et au-delà de celui du Pt. Signalons que ce comportement inhabituel a cependant déjà été observé par Baumgärtner *et al.*⁷.

Le second électrolyte est de teneur bien plus élevée en ions Co^{2+} et les dépôts sont réalisés à la température de 60°C. La proportion atomique de Co dans l'alliage est alors nettement plus élevée (de 45 à 70 % atomique) et l'augmentation du potentiel (en valeur absolue) tend cette fois à accroître considérablement la teneur de Co dans l'alliage. On se retrouve dans un cas de figure qui semble ici plus caractéristique des dépôts électrochimiques classiques d'alliages binaires. En augmentant le potentiel, le régime de codéposition de l'espèce la moins noble

(Co) passe d'un régime limité par le transfert de charge à un régime de diffusion, alors que l'espèce noble (Pt) demeure sous contrôle de la diffusion. De ce fait, le courant partiel de dépôt de l'espèce la moins noble (Co) croît par rapport à l'espèce la plus noble, ce qui contribue à augmenter sa proportion au sein de l'alliage. Il faut cependant noter qu'à des potentiels supérieurs à E_{eq} (> -700 mV vs Ag/AgCl), la composition de l'alliage demeure supérieure à 40 % atomique de Co. Cela explique que la dépôt de Pt catalyse la codépôt de Co.

II.2.1.2. Influence de la densité de courant

Des dépôts en mode potentiostatique ont également été réalisés à 60°C avec un rapport

$\left[\frac{Co^{2+}}{Pt^{2+}} \right] = 5$ pour différents pH (Figure II-5.). Les mêmes résultats qu'en mode

potentiostatique ont été obtenus, à savoir que l'augmentation de la densité de courant (en valeur absolue) tend à augmenter la proportion de Co de l'alliage, et ce, quel que soit le pH. On observe cependant une variation de concentration de l'ordre de 10 à 20 % en fonction du pH de l'électrolyte.

Notons que de meilleurs rendements en courant, de l'ordre de 20 %, ont été obtenus pour des densités de courant ou des potentiels correspondant à des densités de courant de l'ordre de 15 mA.cm^{-2} .

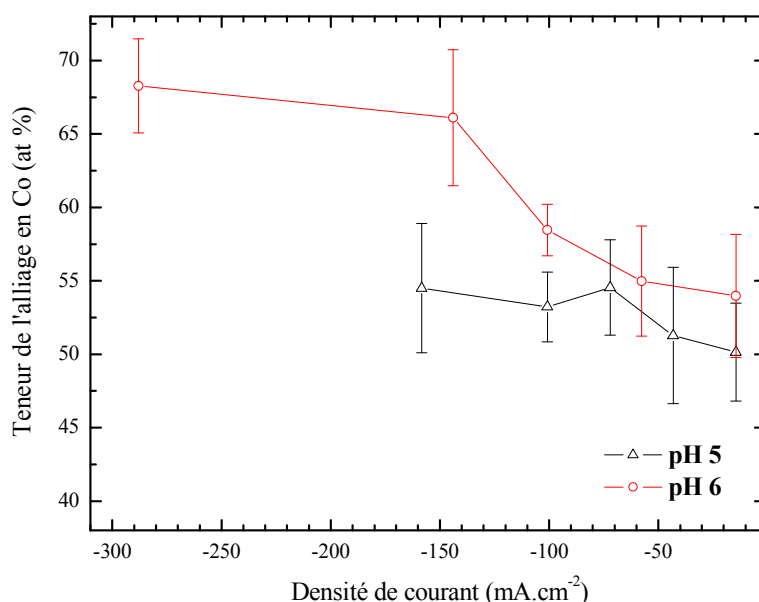


Figure II-5. Variation de la teneur en Co de l'alliage en fonction de la densité de courant appliquée pour deux électrolytes
(Le tracé reliant les différents points expérimentaux sert simplement de guide pour les yeux)

II.2.2. Température de déposition

La température de déposition joue un rôle non négligeable sur le rendement Faradique et les contraintes dans le dépôt. Plus la température est élevée plus le rendement est important et plus les contraintes sont absorbées¹. En revanche, elles n'ont pas une grande influence sur la composition de l'alliage. Nous avons par conséquent opté pour une température de déposition de 60°C plutôt que la température ambiante.

II.2.3. Concentration des espèces actives en solution

La figure II-6 présente la variation de la teneur en Co dans le dépôt en fonction du rapport de concentration ionique $[Co^{2+}] / [Pt^{2+}]$. La concentration en Pt^{2+} est fixée à 0.01 mol.L⁻¹. On constate que plus la concentration en ions Co^{2+} est forte, plus le rapport $[Co^{2+}] / [Pt^{2+}]$ est grand et plus la proportion de Co dans le dépôt est importante. On remarque cependant que des concentrations très faibles en Co contribuent à une composition quasi constante, quelle que soit la variation d'autres paramètres de déposition comme la température ou le potentiel. Cela est à rapprocher du rôle catalyseur de la déposition de Pt dans la codéposition du Co. Il est en effet raisonnable de penser que de faibles variations de $[Co^{2+}]$ devant $[Pt^{2+}]$ n'affectent pas, ou peu, la proportion de Co dans l'alliage.

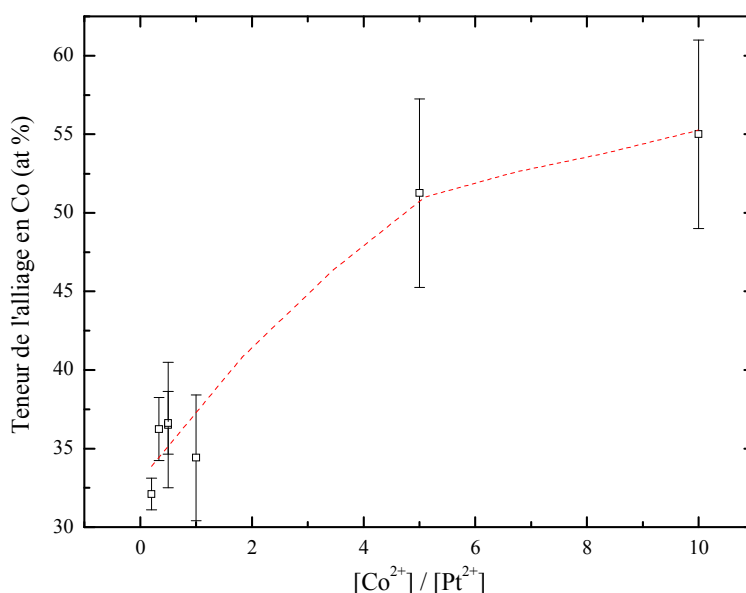


Figure II-6. Variations du pourcentage atomique de Co dans le dépôt en fonction du rapport de concentration ionique $[Co^{2+}] / [Pt^{2+}]$
Potentiel appliqué : - 770 mV vs Ag/AgCl ; Température de dépôt : 60 °C
(La courbe pointillée sert simplement de guide pour les yeux)

Cette étude montre que les concentrations des espèces actives jouent un rôle important dans la composition de l'alliage. Néanmoins, elle ne permet pas d'affirmer quel est le facteur déterminant : la concentration en ions Co^{2+} ou le rapport des concentrations $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Pt}^{2+}]$? Il y a de fortes chances pour que les deux facteurs jouent un rôle identique car c'est le transfert de charge qui limite la cinétique du dépôt du Co. Autrement dit, la densité de courant partiel correspondant à la codéposition de Co sera d'autant plus grande que la concentration en Co^{2+} est grande et que le rapport $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Pt}^{2+}]$ est grand (c'est-à-dire qu'il y a plus d'ions Co^{2+} voisins de la cathode que d'ions Pt^{2+}).

II.2.4. pH de l'électrolyte

La variation de la composition de films minces $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ en fonction du pH a été étudiée pour deux électrolytes différents (Figure II-7). Les mêmes tendances de variation sont constatées dans les deux cas : une augmentation de la teneur en Co dans l'alliage est observée à mesure que le pH tend vers des valeurs de plus en plus basiques, puis une chute brutale en Co dans l'alliage lorsque la valeur du pH dépasse 9.

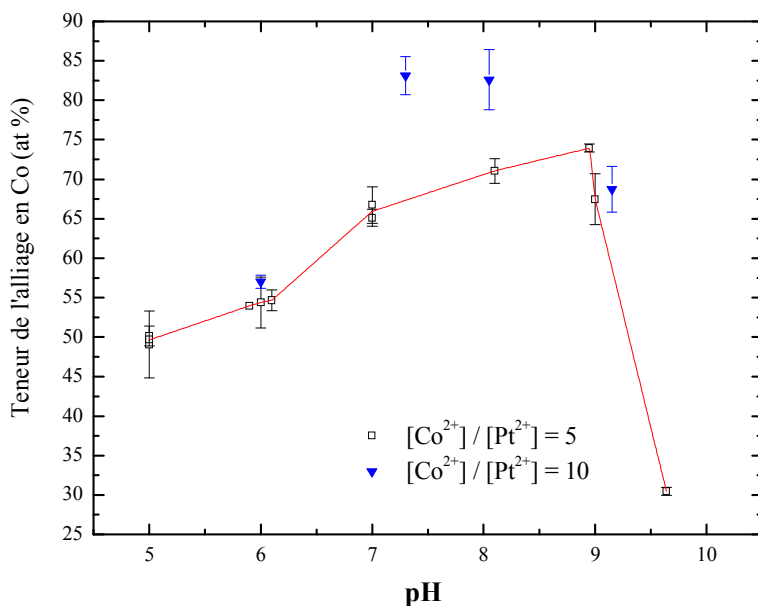


Figure II-7. : Variations de la teneur en Co dans le dépôt en fonction du pH
 (Densité de courant appliquée = 14.4 mA.cm^{-2})
 $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Pt}^{2+}] = 5$; Température de dépôt = 60°C)

(La courbe reliant les différents points expérimentaux sert simplement de guide pour les yeux)

L'accroissement du pH correspond à une diminution du potentiel électrochimique de réduction des ions H_3O^+ . Par conséquent, plus le pH est élevé, plus le potentiel correspondant au codégagement d'hydrogène se rapproche du palier de diffusion du Co, et plus la codéposition de Co tend vers un régime de diffusion. A l'opposé, un pH acide provoque un fort dégagement d'hydrogène qui gêne le dépôt du Co et abaisse sa cinétique de déposition.

Même sans application d'un potentiel ou d'une densité de courant, les électrolytes de pH supérieur à 8 ne sont pas stables au-delà de quelques jours à cause de la formation des cristaux d'hydroxyde de Co(II). Ce précipité tend fortement à diminuer la concentration en ions Co^{2+} . La forte décroissance de la teneur en Co de l'alliage à des pH supérieurs à 9 peut s'expliquer par ce même phénomène.

En résumé, l'étude des principaux facteurs électrochimiques permet le contrôle de la composition de l'alliage Co_xPt_{1-x} . Le pH de l'électrolyte et les concentrations des espèces actives en sont les deux plus importants. A noter que le potentiel de déposition ne joue un rôle conséquent qu'en fonction des concentrations ioniques de Co et Pt.

Le rôle de catalyseur de la déposition du Pt dans la codéposition du Co traduit un comportement électrochimique tout à fait *anomal*. Ce comportement est davantage mis en

évidence que le rapport $\frac{[Co^{2+}]}{[Pt^{2+}]}$ est faible. Lorsque ce rapport devient important, la déposition de l'alliage se rapproche du modèle thermodynamique pour les alliages binaires.

Tenant compte de toutes ces considérations, l'élaboration de films minces de Co_xPt_{1-x} peut se réaliser sur une large gamme de composition allant de 25 à 80 % atomique de Co.

II.3. Caractérisations structurales et magnétiques des couches minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

La morphologie de croissance et la structure cristalline des films minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ électrodéposés ont été étudiées par microscopie électronique à balayage et par diffraction de rayons X. A noter que les images et investigations suivantes ont été réalisées sur des films élaborés à 60°C, à l'aide d'un électrolyte constitué de 0.05 mol.L⁻¹ de Co^{2+} et 0.01 mol.L⁻¹ de Pt^{2+} . Potentiel appliqué et pH de l'électrolyte ont été ajustés suivant la composition de l'alliage désirée.

II.3.1. Détermination de la composition d'alliage

Le contrôle de la composition de l'alliage synthétisé est une étape incontournable dans l'étude de matériaux (même dans le cas d'élaboration de matériaux purs, il est toujours nécessaire de vérifier si le dépôt ne comporte pas d'impuretés). Dans notre travail, la composition des films $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ a été déterminée à l'aide de la technique d'acquisition EDXS et de la méthode de quantification ZAF à l'aide d'un MEB de type Amray 1810 équipé d'un détecteur Kevex. La quantification est réalisée avec les pics d'émission X les plus intenses, à savoir les pics $\text{Pt } M_\alpha$ et $\text{Co } K_\alpha$. Un spectre EDX caractéristique d'un film mince d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ est présenté sur la figure II-8 (a).

La composition des films $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ a été vérifiée par spectroscopie Auger (AES) avec profil en profondeur allant de la surface du dépôt jusqu'à l'interface dépôt-substrat. Ces mesures ont été effectuées sur un appareil de type Perkin Elmer PHI 610. La figure II-8 (b) présente un spectre AES d'un autre film mince électrodéposé. La proportion de chaque élément est déterminée à l'aide des pics Pt_2 (168 eV) et Co_1 (775 eV). Le dépôt analysé a la composition $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$. Afin de dégager une valeur moyenne, les profils ont été réalisés systématiquement en trois emplacements différents.

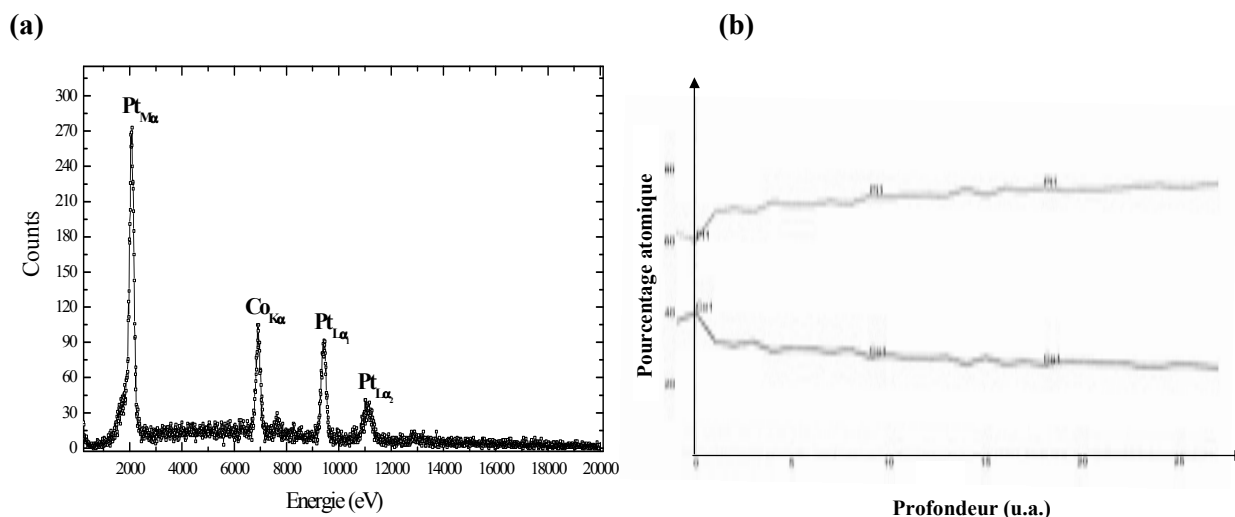


Figure II-8. Spectre EDX d'un film mince indiquant une composition $Co_{50}Pt_{50}$ (a), Profil en profondeur AES d'un film révélant une composition de $Co_{30}Pt_{70}$ (b)

II.3.2. Caractérisations structurales

II.3.2.1. Phase de cristallisation et texture

La structure cristalline des films déposés a été caractérisée par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type Philips 3720.

La figure II-9 représente un diffractogramme obtenu sur un film mince de composition $Co_{32}Pt_{68}$, après déposition. Les pics d'Au et de Si proviennent du substrat. Les droites verticales pointillées donnent les positions des pics de diffraction des éléments Pt et Co purs dans leur phase cfc¹². Les pics situés à 41.3° et 81.7° (en 2θ) peuvent être indexés comme les pics (111) et (222) d'un alliage Co_xPt_{1-x} de structure cfc, avec un paramètre de maille $a = 3.78 \text{ \AA}$. Le fait que seuls les pics multiples de (111) soient observables témoigne d'une forte texture suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Cette texture préférentielle a été signalée par la plupart des équipes travaillant sur les dépôts d'alliage Co_xPt_{1-x} par voie physique¹³. Ceci est sans doute lié à la texture $\langle 111 \rangle$ de la couche d'Au sur laquelle le dépôt électrochimique a été effectué. Les films minces de Co_xPt_{1-x} ont donc une structure cfc fortement texturée suivant la direction $\langle 111 \rangle$ et ce, quel que soit x.

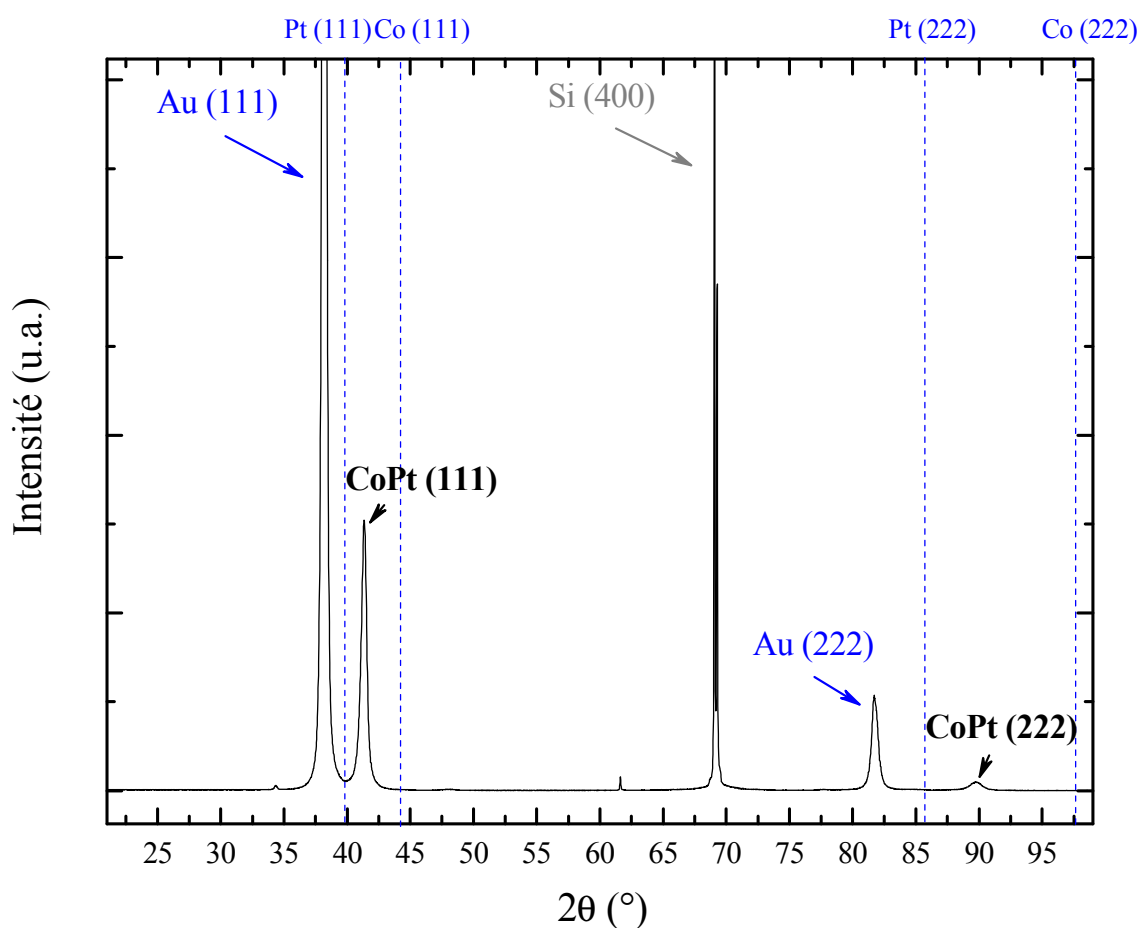


Figure II-9. Diffractogramme X d'un film de $\text{Co}_{32}\text{Pt}_{68}$ d'épaisseur $2\ \mu\text{m}$.

En règle générale, le potentiel appliqué a une influence sur la texture des dépôts électrochimiques¹⁴. La texture $\langle 111 \rangle$ des films de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ reste cependant inchangée quelles que soient les valeurs de potentiel appliqué.

Par ailleurs, nous constatons que les paramètres de déposition n'ont pas d'influences directes sur la texture du dépôt. En revanche la structure cristalline est modifiée pour des alliages à forte teneur en Co. Ainsi, à partir d'une certaine teneur en Co, l'alliage est biphasé et constitué d'une solution solide $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc classique et d'une phase hcp riche en Co.

La Figure II-10 montre l'évolution de la structure de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ monophasé cfc vers un système biphasé au fur et à mesure que la teneur en Co augmente. Tous les films ont été élaborés par application d'une densité de courant de $14.4\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; le pH a été ajusté afin d'obtenir différentes compositions.

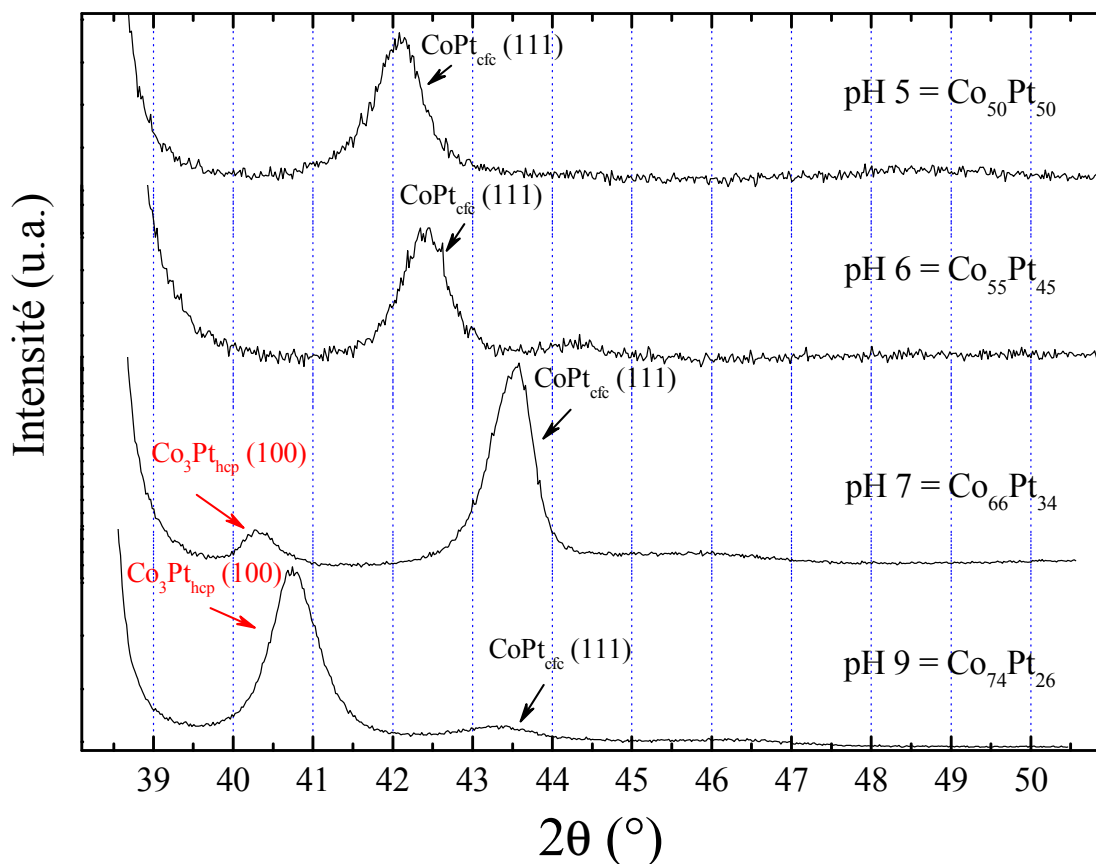


Figure II-10. Diffractogrammes X de films minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ élaborés à 14.4 mA. cm^{-2} et 60°C, avec des électrolytes de pH variable

Sur cette figure, les échantillons $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ et $\text{Co}_{55}\text{Pt}_{45}$ présentent une seule phase cfc texturée $\langle 111 \rangle$. Le pic (111) se décale vers les grands angles à mesure que la teneur en Co dans le film augmente. Dès lors que la teneur en Co atteint 66 % atomique, un léger pic correspondant au Co_3Pt (100) hexagonal apparaît, alors que l'échantillon reste majoritairement cfc. A plus forte concentration en Co (74 % sur la figure) les films sont de structure majoritairement hexagonale. Le même changement de phase est observé pour d'autres alliages à base de Co, comme le Co-Fe¹⁵.

Notons que le même phénomène de changement de structure a été observé pour des films électrodéposés en mode intensiostatique. La phase hexagonale apparaît néanmoins pour des concentrations de Co plus faibles, environ 60 % atomique. Nous pensons que le changement de structure est donc bien à associer à la composition de l'alliage et pas aux variations des paramètres de déposition.

Le changement de structure en fonction de la composition des films est résumé dans le tableau suivant :

Films $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (en %)	$20 \leq x \leq 60 \sim 65$	$60 \sim 65 \leq x \leq 70$	$x \geq 70$
Structure	monophasé cfc	biphasé cfc + hcp mais majoritairement cfc	biphasé cfc + hcp mais majoritairement hcp

Tableau II-2. Récapitulatif des phases présentes dans l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ en fonction de la composition

II.3.2.2. Paramètre de maille

L'analyse des diffractogrammes X de plusieurs échantillons nous a permis de déterminer la variation du paramètre de maille 'a' de la structure cfc en fonction de la composition de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (Figure II-11). On y observe une légère déviation par rapport à la loi de Vegard indiquée par une droite pointillée. Notons que cette faible déviation a déjà été observée par d'autre groupe de recherche sur des films minces élaborés par voie physique^{16,17}.

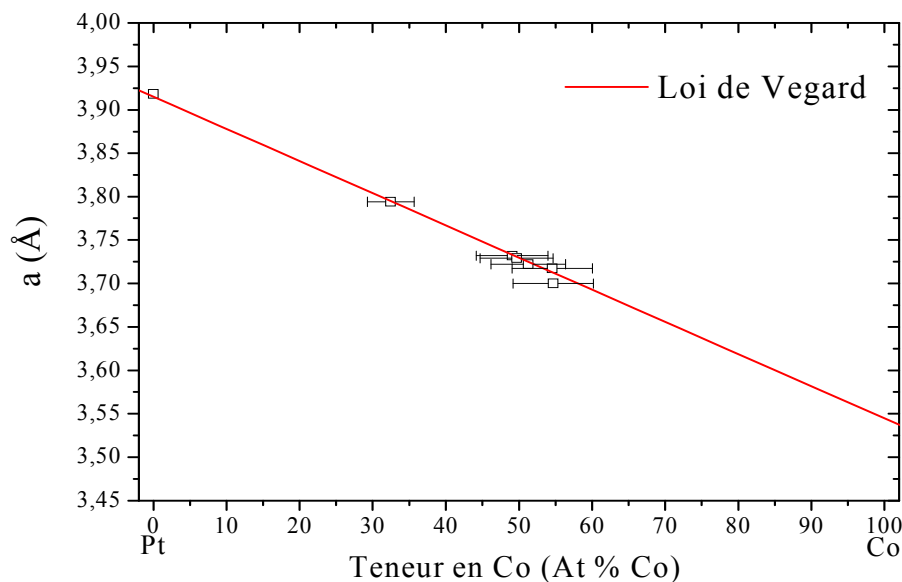


Figure II-11. Variation du paramètre de maille cfc en fonction de la composition des films minces $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

II.3.3. Morphologie de croissance

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer la morphologie de croissance et la présence de fortes contraintes dans les dépôts. Les images de la figure II-12 présentent des films minces d'épaisseur 1 μm et de compositions respectives $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ (a) et $\text{Co}_{60}\text{Pt}_{40}$ (b).

D'après ces observations, la surface des films apparaît relativement lisse. En revanche, on constate des boursouflures en certains endroits du dépôt (Figure II-12 (b)). L'existence de ces gonflements peut-être liée à la formation de bulles d'hydrogène au cours de la déposition. L'aspect morphologique de nos films électrodéposés semble commun au dépôt électrochimique de couches minces de CoPt^{18} .

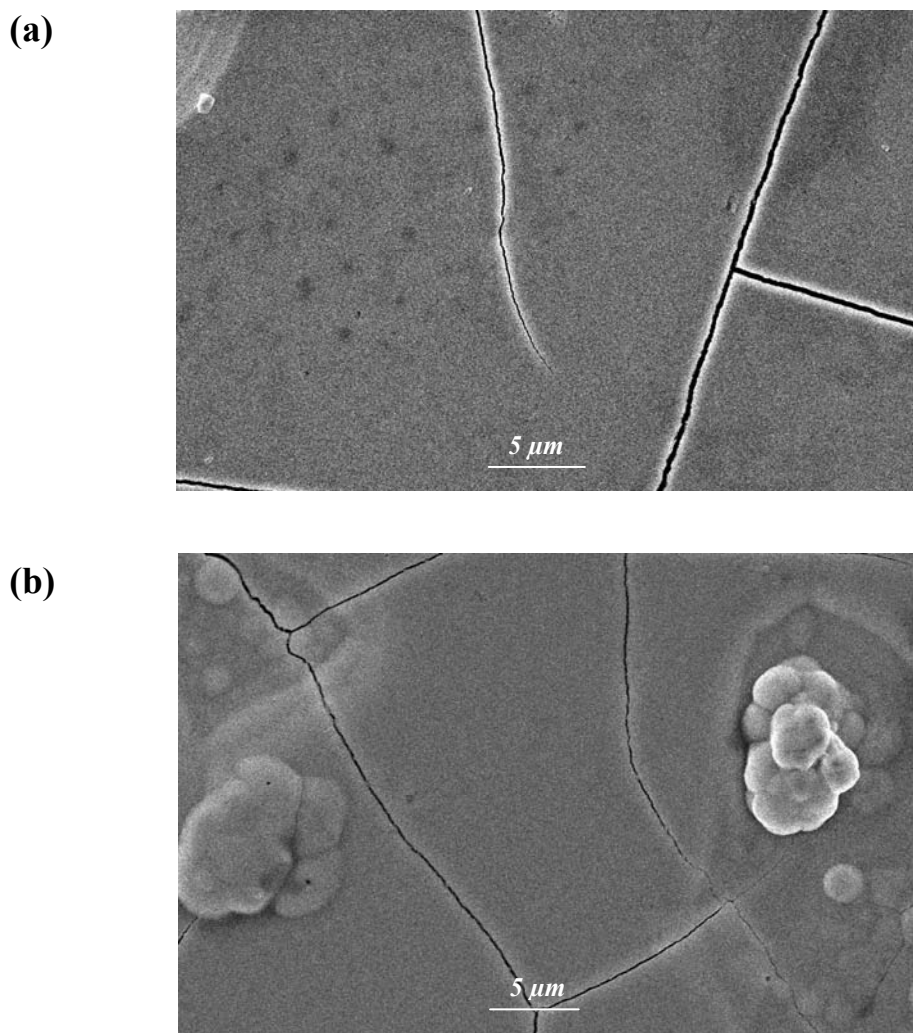


Figure II-12. Images MEB de films minces élaborés à 60°C et à -850 mV (vs Ag/AgCl) (a); - 800 mV (vs Ag/AgCl) (b)

Des fissures très prononcées existent pour tous les films, quelles que soient les conditions de déposition. Notons cependant que la largeur des fissures varie suivant les conditions d'élaboration. Une faible température de déposition ou encore la coexistence des deux phases cfc et hcp accroissent considérablement ces fissures. Les deux images de la figure II- 12 ont été prises sur des échantillons élaborés à la même température mais à des potentiels de déposition différents. Le film (a) présente des fissures plus larges que le film (b). Or, d'après l'analyse X précédente, le film (a) de composition $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ est biphasé cfc+hcp et le film (b) $\text{Co}_{60}\text{Pt}_{30}$ est monophasé cfc. On peut ainsi en déduire que l'existence de deux phases au sein des films accroît les contraintes.

II.3.4. Mesure des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des films minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ électrodéposés de structure cfc ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant. Les cycles d'hystérésis ont été mesurés à température ambiante en appliquant successivement un champ extérieur parallèle puis perpendiculaire au plan du film. La figure II-13 montre les cycles d'échantillons de composition $\text{Co}_{54}\text{Pt}_{46}$, $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ et Co pur, dont les valeurs des principales grandeurs magnétiques sont résumées dans le tableau II-3.

On constate qu'une forte anisotropie existe entre les directions parallèle et perpendiculaire et ce, quelle que soit la teneur en Co de l'alliage. Chaque film étant d'une épaisseur inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$, la direction de facile aimantation se trouve toujours dans le plan. Seul le film de plus faible teneur en Co ($\text{Co}_{54}\text{Pt}_{46}$) atteint l'aimantation à saturation dans la direction perpendiculaire, pour un champ appliqué de l'ordre de 10 kOe.

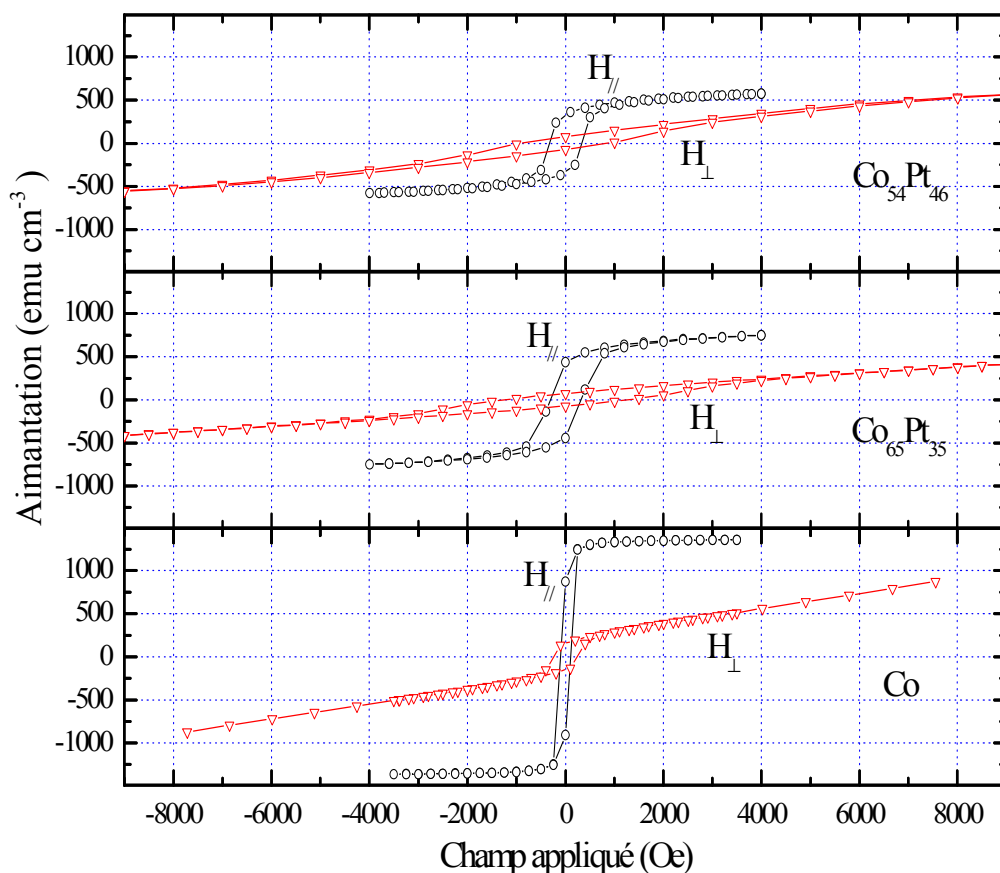


Figure II-13. Cycles d'hystérésis de films minces de $\text{Co}_{54}\text{Pt}_{46}$, $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ et Co pur mesurés à température ambiante, suivant les directions parallèle et perpendiculaire au plan du film

	M_S (emu.cm^{-3})	$H_{c//}$ (Oe)	$H_{c\perp}$ (Oe)
$\text{Co}_{54}\text{Pt}_{46}$	603	333	880
$\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$	750	309	1233
Co	1358	103	237

Tableau II-3. Récapitulatif des principales grandeurs magnétiques issues des cycles d'hystérésis de la figure II-13

La valeur de M_S de 1358 emu.cm^{-3} obtenue pour le film électrodéposé de Co pur est en bon accord avec la valeur "théorique" de 1417 emu.cm^{-3} ¹⁹. La diminution de M_S avec la diminution de la concentration de Co est en accord avec le caractère ferromagnétique du Co (le Pt n'étant pas ferromagnétique). De nombreux travaux sur les alliages magnétiques à base de matériaux de transition confirment cette tendance²⁰. En revanche, les valeurs d'aimantation à saturation des couches minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ obtenues dans ce travail sont légèrement

inférieures aux résultats obtenus par Weller et al sur des films réalisés par pulvérisation cathodique ²¹.

On remarque par ailleurs que les échantillons d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ révèlent un fort champ coercitif dans la direction perpendiculaire, alors que le champ coercitif du Co pur est du même ordre de grandeur dans les deux directions. Ce phénomène a déjà été observé par d'autres groupes de recherche ^{7,22}. Une explication possible de ces mesures est la suivante : l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, et plus spécialement Co_3Pt , possède une forte anisotropie magnétocristalline suivant la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au plan des films électrodéposés. La compétition entre l'anisotropie de forme, facilitant une aimantation dans le plan des films, et l'anisotropie magnétocristalline, facilitant une aimantation perpendiculairement à ce plan, peut contribuer à la formation des domaines dans la direction perpendiculaire au film ²³. En négligeant la contribution des défauts cristallins existant dans les dépôts, ceci peut alors accroître la valeur du champ coercitif suivant la direction perpendiculaire au plan des films.

Références bibliographiques

- ¹ M. Pourbaix, “Atlas d’équilibres électrochimiques”, Gauthier-Villard, Paris (1963), p.378 pour le Pt et p. 322 pour le Co
- ² Y. Jyoko, W. Schwarzacher, *Electrochimica Acta* 47, 371 (2001)
- ³ V. Georgescu, V. Mazur and O. Cheloglu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 156, 27 (1996)
- ⁴ V. Georgescu, V. Mazur and B. Pushcashu, *Materials Science and Engineering B*, 68, 131 (2000)
- ⁵ L. Callegaro, E. Puppini, P. L. Cavallotti and G. Zangari, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 155, 190 (1996)
- ⁶ S. Franz, M. Bestetti, M. Consonni, P. L. Cavallotti, *Microelectronic Engineering*, 64, 487, (2002)
- ⁷ M. E. Baumgärtner, C. J. Raub, P. L. Cavallotti and G. Turrilli, *Metalloberfläche* 41, 559 (1987).
- ⁸ R.H. Atkinson, *Electrodeposition of metals*, U. S. Patent 1,981,715 (1934)
- ⁹ S. A. Galva, alloys of nickel, an electrolytic process for their production, Swiss Patent 237,817 (1945)
- ¹⁰ Yu Cai and A. B. Anderson, Understanding the mechanism of hydrogen evolution reaction, Research showcase 2004
- ¹¹ D. Landolt, *Electrochim. Acta* 39, 1075(1994) et D. Landolt, *Plating and Surface Finishing* 88, 70 - 79 (2001)
- ¹² 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2
- ¹³ S. Jeong Y.-N. Hsu, M. E. McHenry, and D. E. Laughlin, *Journal of Applied Physics* 87, 6950 (2000)
- ¹⁴ P. Fricoteaux, J. Douglade, *Journal of Material Science Letters*, 21, 1485 (2002)
- ¹⁵ P. S. Fodor, G. M. Tsoi, and L. E. Wenger, *Journal of Applied Physics*, 91, 8186 (2002)
- ¹⁶ D. Weller, H. Brändle, G. Gorman, C.-J. Lin and H. Notarys, *Applied Physics Letters*, 61, 2726 (1992)
- ¹⁷ A. S. Darling, Cobalt-Platinum Alloys, Research Laboratories, Johnson Matthey & Co Limited
- ¹⁸ S. Franz, M. Bestetti, M. Consonni, P.L. Cavallotti, *Microelectronic Engineering*, 64, 487 (2002)
- ¹⁹ C. Kittel, *Physique de l’état solide*, 7ème edition, Dunod
- ²⁰ S. Ghosh, C. B. Chaudhuri, B. Sanyal, A. Mookerjee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 234, 100 (2001)
- ²¹ D. Weller, H. Brändle, G. Gorman, C.-J. Lin and H. Notarys, *Applied Physics Letters*, 61, 2726 (1992)
- ²² F. M. F. Rhen, J. M. D. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, To be published (2004)
- ²³ A. Fert et L. Piraux, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200, 338 (1999)

Chapitre III

Etude de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

III.1. Méthode “template” d'électrodéposition

III.1.1. Généralités

La méthode de fabrication des nanofils retenue dans ce travail est la méthode “template”. Cette technique met à profit un des avantages majeurs de l'électrodéposition qui est la possibilité d'utiliser de nombreux types de substrats différents. La méthode “template” consiste à contraindre l'électrodéposition du matériau choisi à l'intérieur de nanopores d'un substrat isolant. En restreignant la croissance du matériau à l'intérieur de ces pores, on réalise des nanofils.

Les supports servant aux dépôts sont des membranes nanoporeuses. L'épaisseur, la taille, la densité des pores, ainsi que le matériau constituant ces membranes sont variables. Les principaux supports utilisés sont le polycarbonate et l'alumine, mais il existe d'autres matériaux comme le PTFE, le polyester¹ ou encore le mica². Pour la réalisation des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, des membranes de polycarbonate et d'alumine ont été utilisées. Les différentes raisons de l'utilisation de ces deux types de support seront évoquées au paragraphe III.1.2.2.

Les procédés de fabrication des nanopores dans les membranes sont différents suivant le type de membrane considérée.

- Dans le cas des membranes de polycarbonate^{3,4}, une feuille de polycarbonate est bombardée par des particules fortement énergétiques (5 à 12 MeV par nucléon). Ces particules sont des ions lourds comme Au^{2+} , Pb^{2+} ou Ar^{9+} . Ils percent de part en part la membrane, créant ainsi des pores de très faibles dimensions. L'élargissement des pores est réalisé en plongeant la feuille de polycarbonate irradiée dans une solution de NaOH et de méthanol à 70°C. L'élargissement des pores est contrôlé par le temps d'exposition de la feuille à la solution. Le contrôle de la porosité (aire des pores/ aire de membrane) se fait par le contrôle du faisceau d'ions incidents sur la membrane (de 10^6 à 10^9 ions.cm⁻²).

- Dans le cas des membranes d'alumine, les pores sont fabriqués d'une façon totalement différente. Ils sont créés par anodisation de l'aluminium. Il est en effet possible par anodisation de créer des oxydes poreux de plusieurs métaux comme l'aluminium ou encore le titane. Cette fabrication de pores résulte d'un compromis entre la formation de l'oxyde électrochimique et son attaque chimique par l'électrolyte. L'alumine ainsi formée par électrochimie n'est pas ou peu cristallisée. La porosité et la taille des pores sont essentiellement contrôlées par la différence de potentiel d'anodisation. Il est possible après fabrication, d'élargir les pores en plongeant la membrane dans une solution fortement basique ou acide. Le temps d'exposition de la membrane à la solution permet de contrôler l'élargissement des pores de 20 nm à des dimensions supérieures à 200 nm.

Afin de réaliser la fabrication des nanofils, une des faces de la membrane servant de support doit être couverte par un matériau conducteur, qui obstrue alors totalement les pores de cette face (Figure III-1.). Cette couche conductrice joue le rôle de cathode lors de l'électrodéposition.

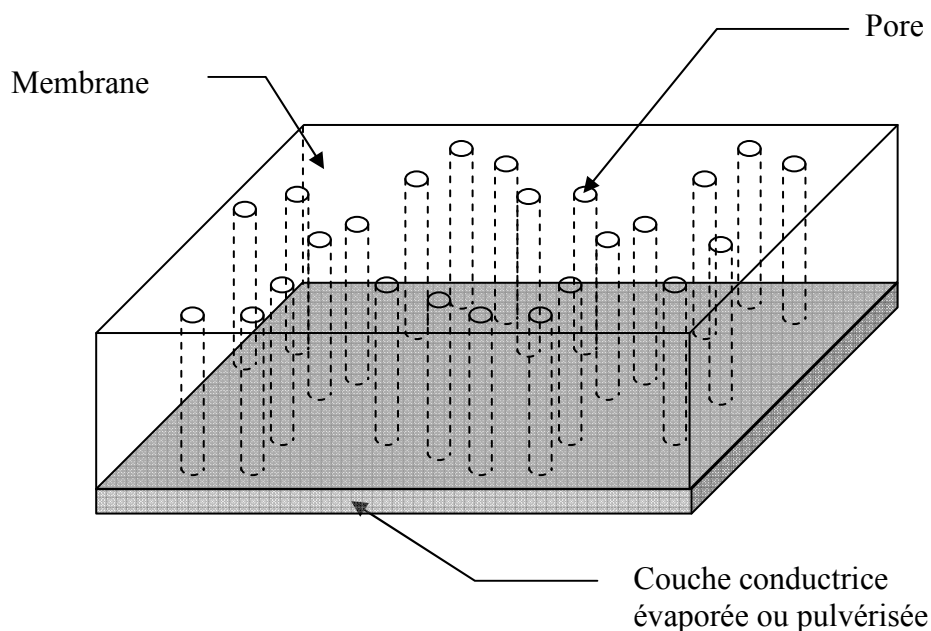


Figure III-1. Illustration d'une membrane nanoporeuse couverte d'une couche conductrice

III.1.2. Caractéristiques des membranes nanoporeuses

III.1.2.1. Membranes de polycarbonate

Les membranes de polycarbonate utilisées lors de ce travail de thèse nous ont été soit gracieusement fournies par la Société Whatman à Louvain La Neuve (Belgique), soit achetées auprès de la société Osmonics (Etats-Unis). Ces membranes, commercialisées comme support de filtration^{1,5}, sont toutes hydrophiles et ne résistent pas aux produits hydrocarbonés et halogénés. Un solvant, tel le chloroforme, peut ainsi être utilisé pour dissoudre les membranes après électrodéposition, afin de caractériser les nanofils libérés de leur support. Les caractéristiques nominales des membranes sont répertoriées dans le tableau III-1. Ces données sont cruciales dans la réalisation des nanofils, notamment pour le calcul du rendement Faradique. Elles sont également importantes pour l'étude magnétique a posteriori, étant donné que nos mesures magnétiques (comme la plupart des mesures magnétiques actuelles portant sur les nanofils) sont effectuées sur des nanofils enchevêtrés dans leur support de fabrication. Les mesures magnétiques d'un unique nanofil sont difficiles à mettre en place⁶.

D'après les travaux précédemment effectués dans notre équipe de recherche, il existe un écart entre les données nominales et les données mesurées des nanopores⁷. Il était donc nécessaire de vérifier expérimentalement la porosité et le diamètre moyen des pores des membranes utilisées dans l'étude des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

Les valeurs des mesures expérimentales figurant dans le tableau III-1, ont été obtenues à l'aide d'observations au microscope électronique à balayage. La figure III-2 montre l'aspect morphologique d'une membrane nanoporeuse du type M 50 (a) ainsi que l'image de nanofils déposés dans le même type de membrane (b). Les données expérimentales ont été obtenues par traitement des images à l'aide du logiciel SCION⁸. Afin de minimiser l'erreur, les valeurs expérimentales ont été évaluées de deux façons : mesure du diamètre des pores de la membrane (Figure III-2 (a)) et mesure du diamètre des nanofils après dissolution de la membrane (*cf.* figure III-2 (b)). Les incertitudes liées à la mesure du diamètre des pores sont l'erreur de mesure liée à la pixellisation, plus une erreur engendrée par les pores accolés (Figure III-2 (a)). Les incertitudes liées à la mesure du diamètre des nanofils sont le faible nombre de diamètres mesurés (de 50 à 100) et la pixellisation de l'image qui est d'autant plus importante que les diamètres sont faibles.

Société de production	Whatman *		Osmonics	Whatman	Whatman	Osmonics	Whatman	Osmonics
	M 400		M 200	M 90	M 60	M 50	M 30	M 10
Diamètre nominal $d_{nom} (nm)$	400	400	200	90	60	50	30	10
Diamètre expérimental $d_{exp} (nm)$	≈ 500	≈ 500	300	120	75	95	50	25
Ecart en %	25	25	50	35	25	90	60	170
Densité nominale $\rho_{nom} (pores.cm^{-2})$	$1.5.10^8$	2.10^6	3.10^8	1.10^9	2.10^9	6.10^8	2.10^9	1.10^8
Densité expérimentale $\rho_{exp} (pores.cm^{-2})$	–	–	$2.21.10^8$	–	–	$6.04.10^8$	–	–
Ecart en %	–	–	26	–	–	0.7	–	–
Epaisseur nominale $e (\mu m)$	20	20	10	16	16	6	16	6
Porosité, $P = \frac{\pi * d_{exp}^2}{4} * \rho_{exp}$	25 %	0.4 %	16 %	12 %	8 %	4 %	3.5 %	0.05 %
d _{centre-centre} (nm)	920	7900	760	360	260	460	250	460

* Il existe deux types différents de membrane M 400 : faible et forte porosité

Tableau III-1. Caractéristiques nominales et expérimentales des membranes nanoporeuses de polycarbonate

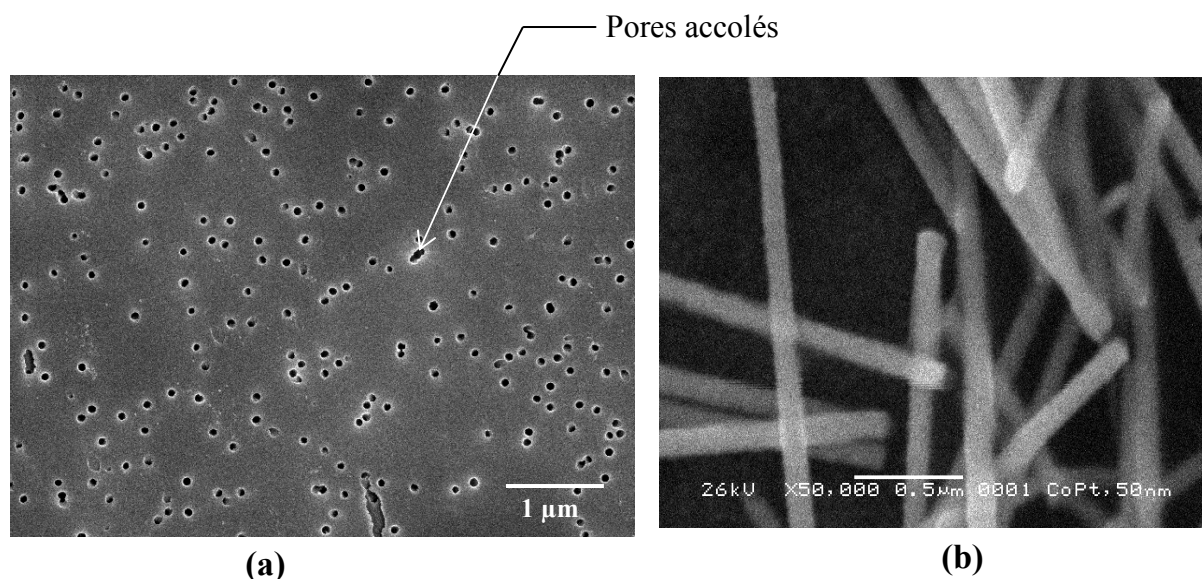


Figure III-2. Images MEB d'une membrane de polycarbonate de type M 50 (a), et de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ électrodéposés à l'aide de cette même membrane (b)
(a) : $d_{\text{pores}} = (92 \pm 22) \text{ nm}$; (b) : $d_{\text{fils}} = (96 \pm 15) \text{ nm}$

III.1.2.2. Membranes d'alumine

Les pores des membranes commerciales d'alumine sont variables de 20 à 200 nm et leur épaisseur est d'environ 60 μm . L'alumine anodisée est chimiquement moins inerte que le polycarbonate. Elle est attaquée en milieu fortement basique ou acide et ne peut donc pas être utilisée comme support d'électrodéposition de nanofils sur une aussi large gamme de conditions que le polycarbonate (pH, température...).

L'intérêt de l'alumine réside donc, non pas dans ses caractéristiques chimiques, mais dans son point de fusion très élevé qui se trouve à 2040°C. Elle permet d'effectuer des traitements thermiques après dépôt à de hautes températures, ce qui n'est pas le cas des membranes de polycarbonate dont la température maximum d'utilisation est de 140°C⁵. Un autre avantage du support d'alumine est son procédé de fabrication qui ne nécessite pas d'appareillage sophistiqué tel un accélérateur de particules comme dans le cas des membranes de polycarbonate. Il faut cependant noter que contrairement au polycarbonate, la densité de pores de la membrane d'alumine est directement liée au diamètre : plus le diamètre est faible plus la densité est importante. La marge de manœuvre est très étroite. La porosité des membranes d'alumine est comprise entre 30 et 50 %, valeur qui est nettement plus élevée que celle des membranes de polycarbonate. Les caractéristiques des supports d'alumine utilisés dans ce travail seront présentées au chapitre V. Ces membranes ont surtout été mises à profit dans l'étude de la phase ordonnée L1_0 du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ obtenue par traitements thermiques des nanofils.

III.2. Synthèse des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été synthétisés sur une large gamme de diamètre en utilisant les différents types de membranes de polycarbonate dont nous disposons. Ils ont tous été élaborés en mode potentiostatique avec un potentiel appliqué variant de -800 mV à -900 mV (vs Ag/AgCl). Les concentrations des deux espèces actives dans l'électrolyte ont été fixées à 0.01 M, sauf spécification contraire.

Grâce au caractère très inerte des membranes de polycarbonate, des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été élaborés sur un large éventail de valeurs de pH, comprises entre 4 et 8.5. Cela a permis de modifier la composition de l'alliage sur une grande échelle. La température de déposition a été fixée à 60°C pour tous les dépôts afin de réduire les contraintes au sein des nanofils ainsi que pour augmenter le rendement de déposition. L'optimisation des conditions de déposition ainsi que l'influence des paramètres de synthèse sur la structure cristalline des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, ont été étudiées à l'aide de ces membranes de polycarbonate. Les résultats présentés dans les paragraphes suivants sont cependant généralisables à l'alumine ou tout autre type de membrane nanoporeuse.

III.2.1. Imprégnation des pores

Avant l'électrodéposition de nanofils, il est indispensable de laisser un temps d'imprégnation suffisamment long afin que l'électrolyte ait le temps de pénétrer dans les pores de taille nanométrique. Il existe des interactions entre l'électrolyte et la membrane qui peuvent gêner la pénétration de la solution. Cette gêne est d'autant plus importante que la taille des pores est faible.

Un moyen simple de vérifier si l'électrolyte pénètre la majeure partie des pores ou pas, est la mesure du potentiel d'équilibre avant la déposition. Ce potentiel est caractéristique d'un équilibre entre les espèces ioniques présentes en solution et l'électrode. Tant que l'équilibre n'est pas atteint, le potentiel fluctue. Si un potentiel ou un courant est appliqué avant que l'équilibre ne soit atteint, la synthèse ne prend part que dans les pores mouillés par l'électrolyte, puis dans les autres pores à mesure que la solution pénètre. Cela conduit à de fortes inégalités de croissance ; en outre dans le cas d'un courant imposé, cela génère dans les premiers pores imprégnés, une forte densité de courant qui diminue à mesure que les pores se

remplissent. Dans les deux cas, ces gènes rendent difficile la corrélation entre les conditions de dépôt et les propriétés structurales ou magnétiques.

La figure III-4 présente les résultats de l'étude de l'évolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps, et ceci pour deux types de membranes de polycarbonate, M 50 et M 10. Pour les M 50, le potentiel libre est stable au bout d'une dizaine de minutes, alors qu'il ne se stabilise qu'au bout de 50 *min* pour des pores de M 10. L'importance du temps d'imprégnation en fonction du diamètre des pores est nettement mise en évidence. Ainsi, par précaution et souci de reproductibilité, un contrôle du potentiel libre a systématiquement été effectué avant chaque début de synthèse.

Il est également à noter que la valeur du potentiel d'équilibre atteint est la même pour tous les types de membranes considérés, à condition que l'électrolyte et le matériau conducteur servant de cathode (il s'agit ici d'une couche d'or) soient identiques.

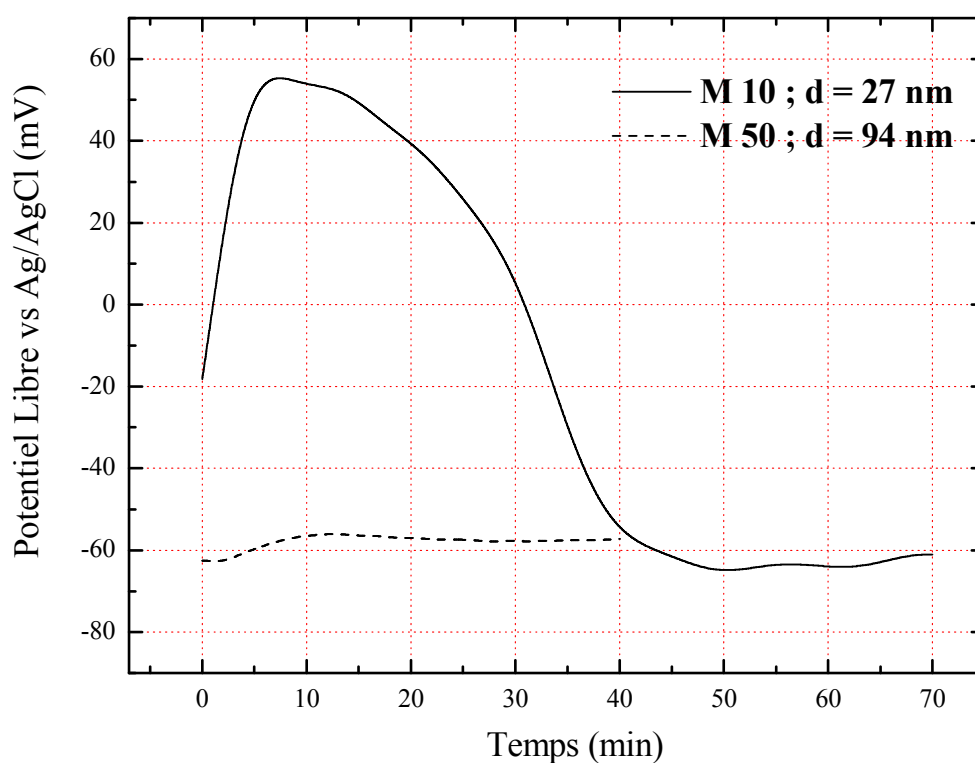


Figure III-4. Evolution du potentiel libre avant dépôt en fonction du temps, pour des membranes nanoporeuses de polycarbonate de type M 50 et M 10

III.2.2. Etude par voltampérométrie cyclique

Une étude des courbes courant-tension a été effectuée avec les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ afin de les comparer avec les résultats obtenus précédemment sur les films minces. Les courbes de voltampérométrie cyclique, présentées sur la figure III-5, ont été réalisées avec des membranes M 30 et des électrolytes contenant respectivement l'espèce active Co(II) (a), Pt(II) (b), et les deux espèces Co(II) et Pt(II) (c). La concentration de chaque espèce a été fixée à 0.01 M, et le pH à 5.7. La température du bain a été contrôlée à 60°C durant les cycles réalisés à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} . On constate que les courbes des nanofils sont très similaires à celles des films minces (*cf.* Figure II-3). Les plateaux de diffusion du Co et du Pt pour les nanofils, sont néanmoins légèrement décalés vers des potentiels plus négatifs.

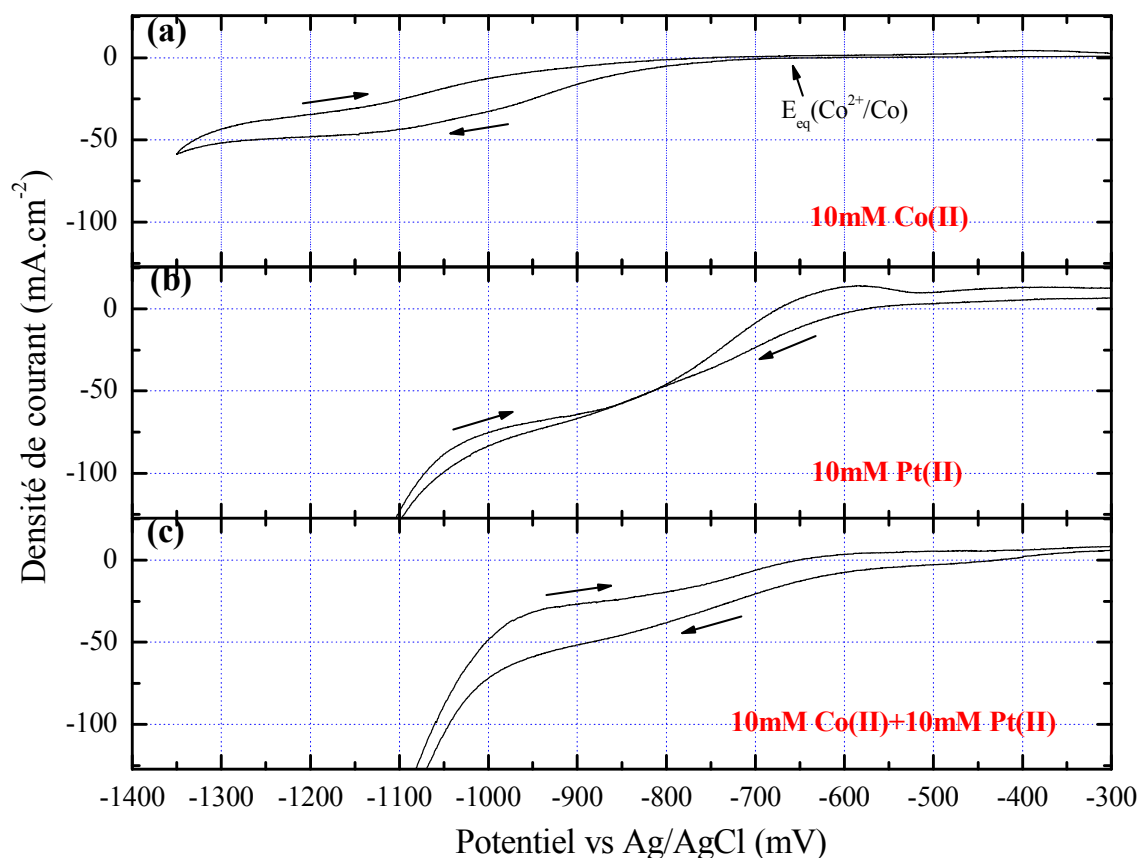


Figure III-5. Courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} pour un électrolyte contenant l'espèce active Co (a), l'espèce active Pt (b) et les deux espèces actives (c)

Il faut également noter que la densité de courant pour les nanofils est au moins 50 fois plus importante que celle obtenue lors de la synthèse de couches minces. Cette forte augmentation de la densité de courant a déjà fait l'objet de plusieurs travaux^{7,9} et semble expliquée par la dimension de la couche de diffusion relative à la déposition de nanofils. Rappelons que l'ordre de grandeur de la couche de diffusion d'un dépôt plan est de 100 à 200 μm . Lors de la déposition de nanofils, il est possible que celle-ci soit circonscrite à l'intérieure des pores, et donc inférieure à 20 μm ⁷. En effet, l'électrolyte situé à l'extérieur de la membrane agit de manière analogue à un immense réservoir compensant aisément la consommation d'espèces actives à l'intérieur des nanopores. L'intensité étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de diffusion, cela explique la différence de densités de courant observée entre les dépôts plans et la synthèse de nanofils. Cette augmentation de la densité de courant est la raison pour laquelle, les mêmes paramètres de déposition donnent des compositions différentes suivant que l'on synthétise des couches minces ou des nanofils.

L'électrodéposition de l'alliage Co_xPt_{1-x} n'est pas totalement régie par la diffusion. Il est vrai que la codéposition du Pt se fait sous un régime de diffusion mais ce n'est pas le cas du Co. Ainsi, les considérations précédentes s'appliquent uniquement à la réduction de Pt(II). Néanmoins, la codéposition de Co est catalysée par celle du Pt (*cf.* chapitre II, page 54). Cela implique que l'accroissement du courant partiel de réduction de l'espèce Pt(II) accroît également le courant partiel de déposition de Co(II). Ce raisonnement explique l'ordre de grandeur de la densité de courant obtenue pour la déposition de nanofils de Co_xPt_{1-x} en comparaison avec les dépôts de couches minces. Cet accroissement de la densité de courant explique aussi le décalage des plateaux de diffusion vers les potentiels négatifs dans le cas des nanofils.

III.2.3. Dépôt en mode potentiostatique

Les dépôts de nanofils de Co_xPt_{1-x} ont été effectués à potentiel imposé. L'évolution de la densité de courant au cours de la déposition est présentée sur la figure III-6. Ceci est typique de l'électrodéposition de nanofils par la méthode "template". Dans les premiers instants de la synthèse, la mise en place de la couche de diffusion contribue à une diminution de la densité de courant. Une fois la couche de diffusion formée, la croissance des fils s'effectue à l'intérieur des pores de la membrane. La densité de courant est alors quasi constante pendant le remplissage des pores. Dès lors que les fils atteignent la face extérieure de la membrane

(t_{fin}), il se forme des têtes de débordement. Cela engendre une augmentation rapide de la surface de dépôt et par la même de la densité de courant.

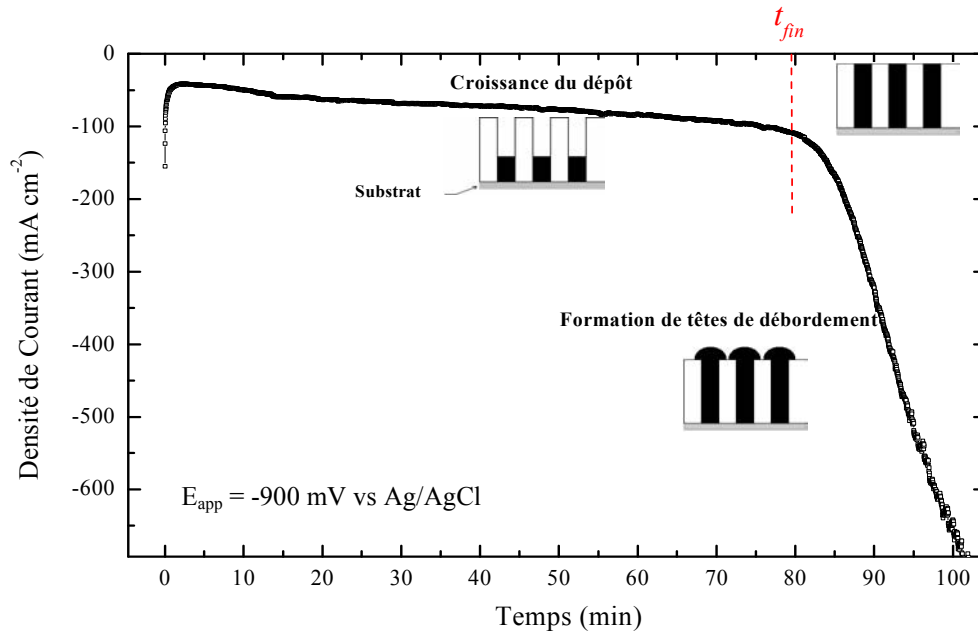


Figure III-6. Evolution de la densité de courant en fonction du temps lors l'électrodéposition de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ dans une membrane de type M 30 potentiel appliqué : -900 mV vs Ag/AgCl

III.2.4. Rendement Faradique et taux de remplissage

L'augmentation brutale de la densité de courant après t_{fin} correspond au remplissage total des pores. Connaissant l'épaisseur de chacune des membranes utilisées, il est possible d'appliquer la loi de Faraday pour déterminer le rendement du dépôt des nanofils. Le tableau III-3 présente les résultats de ce rendement calculé pour différents types de membrane de polycarbonate. Le rendement est déterminé de la façon suivante :

$$\mathcal{R} = \frac{Q_{calculée}}{Q_{réelle}} = \frac{nF \rho_{\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}} Se}{M_{\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}}} * \frac{1}{\int_0^{t_f} I dt} \quad (\text{III-1})$$

Membranes de polycarbonate de type	M 400	M 200	M 50	M 30
Diamètre réel des pores (nm)	500	300	95	50
Rendement Faradique (%)	2.8 ± 0.5	4.8 ± 1.4	3.9 ± 1.5	10.6 ± 2.1

Tableau III-3. Rendement Faradique moyen calculé pour l'électrodéposition de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ dans quatre types de membrane de polycarbonate

La valeur moyenne de rendement est inférieure à 4 % pour les membranes ayant des pores de fort diamètre (100 à 500 nm). Ce rendement est bien plus faible que les rendements obtenus avec les couches minces (13 ~ 20 %), à l'exception de celui obtenu avec les membranes de type M 30 où $\mathcal{R}$ est de 10.6 %. Le calcul de $\mathcal{R}$ pour les membranes de type M 30 et pour les membranes ayant des pores encore plus faibles, est en réalité entaché d'erreurs donnant lieu à une surestimation de $\mathcal{R}$.

Il existe tout d'abord une part d'erreur non négligeable provenant de l'évaluation de la surface de dépôt, mais elle ne suffit pas à expliquer la forte valeur de rendement estimé. En revanche, lorsque les pores sont de très faible dimension, certains ne sont pas imprégnés de l'électrolyte même si le temps de mouillage est infiniment long. Cela est dû à l'encombrement des ions, à leurs mutuelles interactions ainsi qu'à leurs interactions avec la membrane, sans oublier par ailleurs l'effet de la viscosité du complexant triéthanolamine qui est loin d'être négligeable dans le cas de pores de taille nanométrique.

Dans le cas de la fabrication de nanofils par la méthode "template", il est nécessaire de définir un taux de remplissage (T_r). Il correspond au pourcentage de pores imprégnés par rapport à l'aire totale des pores exposée à l'électrolyte. Des travaux précédemment effectués dans notre groupe de recherche⁷ ont permis de déterminer un taux de remplissage de 95 % pour les membranes de type M 400 et de seulement 30 % pour les membranes de type M 30. Or, si la charge réelle correspond à une surface réelle plus faible (cf. taux de remplissage), le rendement est lui aussi plus faible d'un facteur T_r . Si nous prenons en compte les valeurs de des taux de remplissage précédent, le rendement réel de déposition de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ dans ces membranes devient :

$$\underline{\text{M 400}} \quad \mathcal{R}' = 2.8 * 95 \% = 2.7 \%$$

$$\underline{\text{M 30}} \quad \mathcal{R}' = 10.6 * 30 \% = 3.2 \%$$

Ces résultats corrigés donnent un rendement moyen aux environs de 3 % pour toutes les membranes sans exception. Ces très faibles valeurs de rendement contribuent à des temps d'électrodéposition très longs. Le temps nécessaire au remplissage d'une membrane est compris entre 90 et 240 min, suivant l'épaisseur de la membrane utilisée.

III.3. Caractérisation structurale des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ électrodéposés ont été principalement caractérisés par diffraction de rayons X et microscopie électronique en transmission, afin de prendre connaissance de leur structure cristalline, de leur qualité de dépôt, ainsi que de leur composition. Une étude structurale approfondie s'avère nécessaire à la bonne compréhension et interprétation des mesures magnétiques du matériau. L'étude ci-après est centrée sur la corrélation des modes et paramètres de déposition avec la structure des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

III.3.1. Etude par diffraction de rayons X

III.3.1.1. Structure cristalline et texture

La diffraction de rayons X nous a permis en mode classique Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, de caractériser la structure cristalline des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ avec une résolution satisfaisante (sans avoir recours à l'incidence rasante). Afin d'obtenir suffisamment de signal, les mesures ont été effectuées sur le réseau de nanofils enchevêtrés dans la membrane de polycarbonate avec des vitesses d'acquisition relativement lentes (20 secondes par pas de 0.02°).

Un diffractogramme complet réalisé sur des nanofils enchevêtrés dans une membrane de type M 60 est présenté sur la figure III-7. La structure de la membrane de polycarbonate étant amorphe, un large pic est mesuré aux faibles angles, inférieurs à 35° . Ce pic ne présente aucun intérêt pour notre étude. En revanche, pour des valeurs de 2θ comprises entre 30° et 90° , on observe les pics correspondant à la fois à la couche conductrice d'Au et au dépôt. Cette couche d'Au étant préférentiellement texturée suivant la direction $\langle 111 \rangle$, le pic (111) est le seul pic visible des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc. Les nanofils semblent préférentiellement texturés suivant la direction $\langle 111 \rangle$.

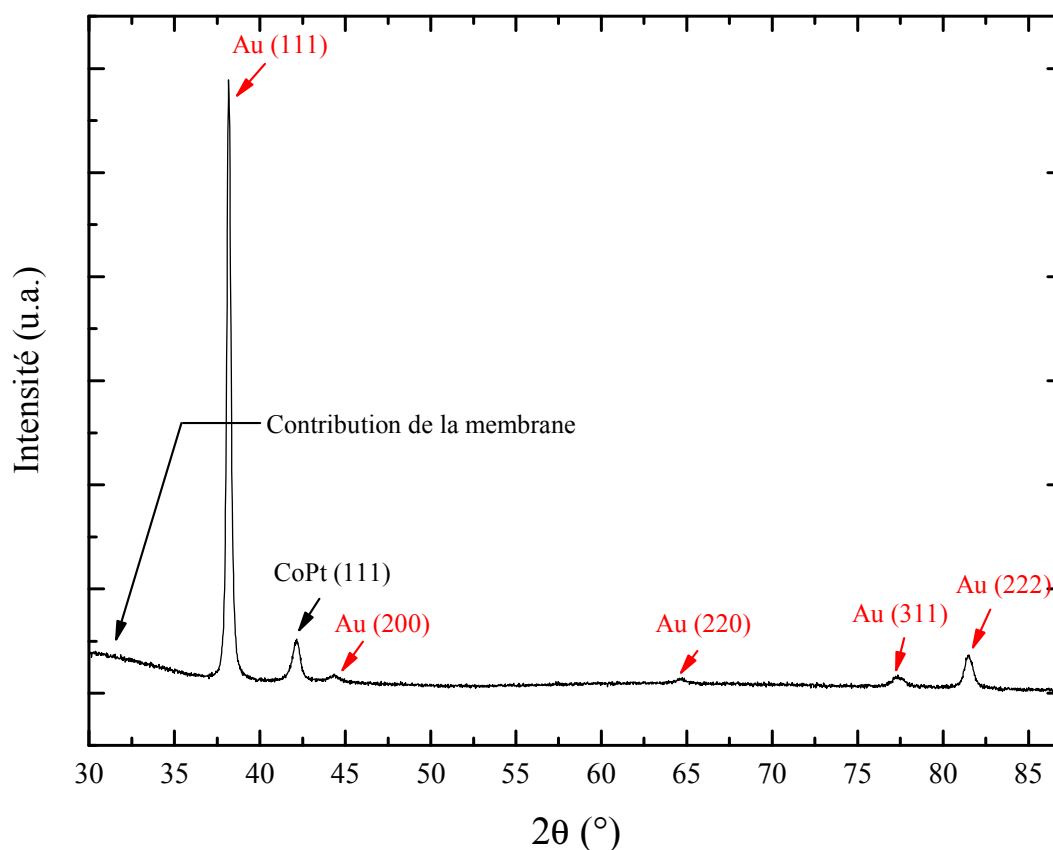


Figure III-7. Diffractogramme d'un réseau de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ élaborés dans une membrane de type M 60

La figure III-8 montre une partie des diffractogrammes enregistrés sur des réseaux de nanofils de différents diamètres, pour des valeurs de 2θ comprises entre 38° et 49° . La présence du pic correspondant au $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ (111) cfc est repérée à 42.3° pour tous les nanofils, quel que soit leur diamètre. Un deuxième pic est présent aux environs de 44.3° . La position de ce pic se trouve très proche de la position du pic (111) cfc du Co pur, $2\theta = 44.216^\circ$ ¹⁰, indiqué par une droite verticale pointillée sur la figure III-8. Cette position coïncide également avec la position (200) de l'Au cfc ($= 44.392^\circ$ ¹¹). Il est donc important de s'assurer de la nature de cette réflexion voisine 44.3° afin de pouvoir assumer l'obtention d'une phase unique du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

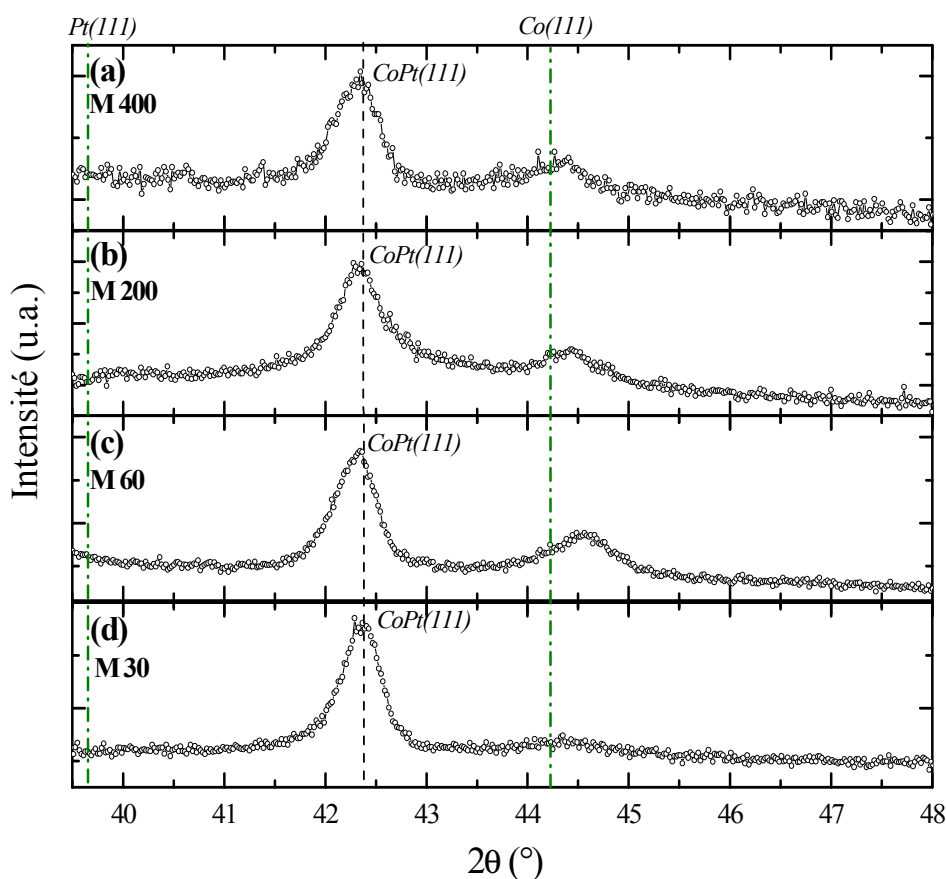


Figure III-8. Diffractogrammes de réseaux de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ élaborés dans des membranes de type M 400 (a), M 200 (b), M 60 (c), M 30 (d)

$$E_{app} = -850 \text{ mV (vs Ag/AgCl)}$$

Pour cela, la couche d'au du substrat a été extraite par amalgamation avec du mercure. Des diffractogrammes de nanofils enchevêtrés dans une membrane de type M 60, avant et après extraction de la couche d'au, sont présentés sur la figure III-9. Le diffractogramme avec le substrat d'or de la figure III-9 (a), correspond au diffractogramme (c) de la figure III-8. Les diffractogrammes de la figure III-9 (b) correspondent à des nanofils de composition $\text{Co}_{57}\text{Pt}_{43}$. Pour les deux réseaux de nanofils de composition différente, un fois la couche d'or éliminée, seul le pic (111) du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc des nanofils demeure. Le pic situé à 44.3° correspond donc au substrat Au (200).

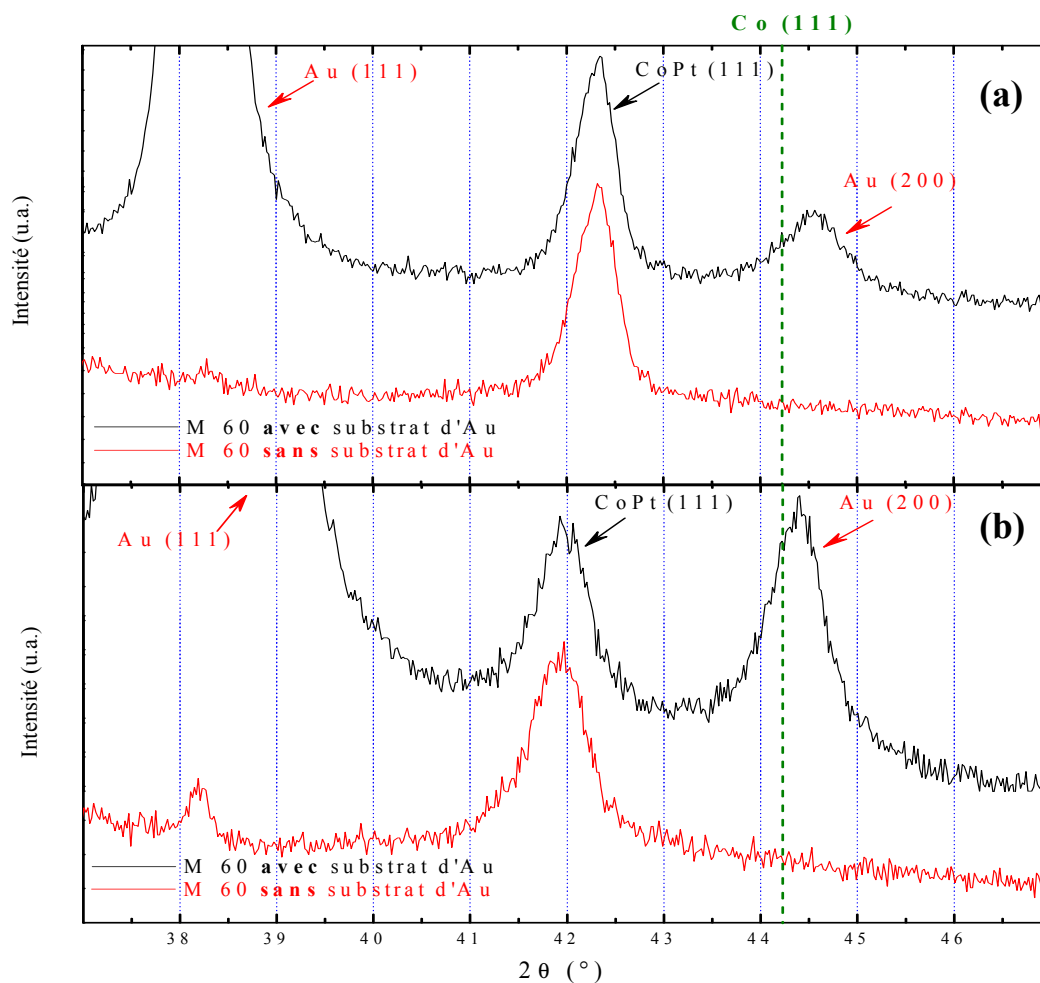


Figure III-9. Diffractogrammes X, avant et après substitution du substrat d'Au, de réseaux de nanofils élaborés dans des membranes de type M 60 $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ (a) et $\text{Co}_{57}\text{Pt}_{43}$ (b)

III.3.1.2. Variation de la composition de l'alliage et changement du paramètre du réseau cristallin

Suite aux résultats de dissociation de phase pour de forte teneur en Co de l'alliage pour les couches minces, l'influence de la composition sur la structure a également été étudiée pour les nanofils. Afin de modifier la composition des nanofils, des électrolytes de pH variables ont été préparés (Tableau III-4). Les autres paramètres de déposition ont été fixés comme suit :

- Concentration en espèce active : 0.01 M de Co(II) et Pt (II)
- Potentiel appliqué : -850 mV (vs Ag/AgCl)
- Température de déposition : 60°C

Nous avons fait varier les valeurs de pH entre 4 et 8 afin de maintenir un électrolyte relativement stable dans le temps. De même que pour les films minces, un pH relativement basique contribue à une forte teneur en Co de l'alliage alors qu'un pH acide tend à la diminuer.

pH de l'électrolyte	Pourcentage atomique de Co
4.8	57 ± 3
5.7	70 ± 5
7.5	81 ± 4

Tableau III-4. Composition des nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ suivant les différentes valeurs de pH utilisées

Les diffractogrammes correspondant à cette variation de pH sont présentés sur la figure III-10. Aucune formation de biphasé cfc + hcp, même pour des alliages dépassant les 80 % atomique de Co n'est observée. Quelle que soit la composition, les nanofils restent cristallisés dans une unique phase cfc, contrairement aux dépôts de couches minces. Ceci peut s'expliquer par l'effet de taille des nanostructures.

D'après ces diffractogrammes, il y a un changement de position du pic (111) en fonction du pH : plus le pH est acide plus le pic tend vers les petits angles. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas des films minces. On en déduit alors une variation du paramètre de maille du réseau cfc de l'alliage selon la loi de Vegard, mais déviée de celle-ci. Notons que les résultats obtenus avec les nanofils sont légèrement différents de ceux des films minces. Pour une composition donnée, le paramètre de maille des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ est légèrement supérieur à celui donné par la loi de Vegard (Figure III-10), alors que celui des couches minces est légèrement inférieur. L'explication de ce phénomène est encore relativement floue. Notons cependant que la température de fusion d'un matériau à 2 dimensions (film mince) est plus élevée que celle d'un matériau à 1 dimension (nanofil). L'explication de cette variation est l'énergie de cohésion atomique au sein du cristal qui est plus forte dans le cadre de films minces que dans celui de nanofils. D'après ces résultats il semble logique que pour une même composition le paramètre de maille des couches minces soit inférieur à celui des nanofils. En revanche la loi de Vegard s'applique aux matériaux massifs, et les valeurs de paramètres qui en sont issus se trouvent entre les valeurs des films et celles des nanofils. Ceci conduit à supposer que l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ne suit donc pas cette loi.

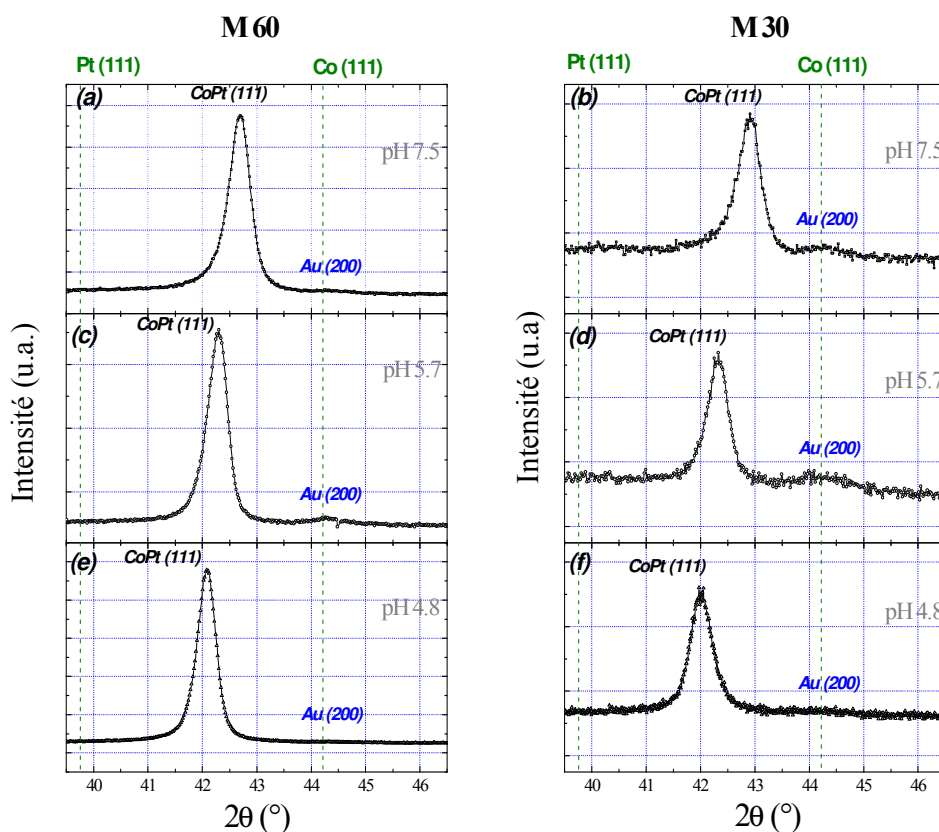


Figure III-10. Diffractogrammes de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ élaborés dans des membranes de type M 60 (a, c, e) et M 30 (b, d, f), à différents pH : 7.5 (a, b), 5.7 (c, d) et 4.8 (e, f)

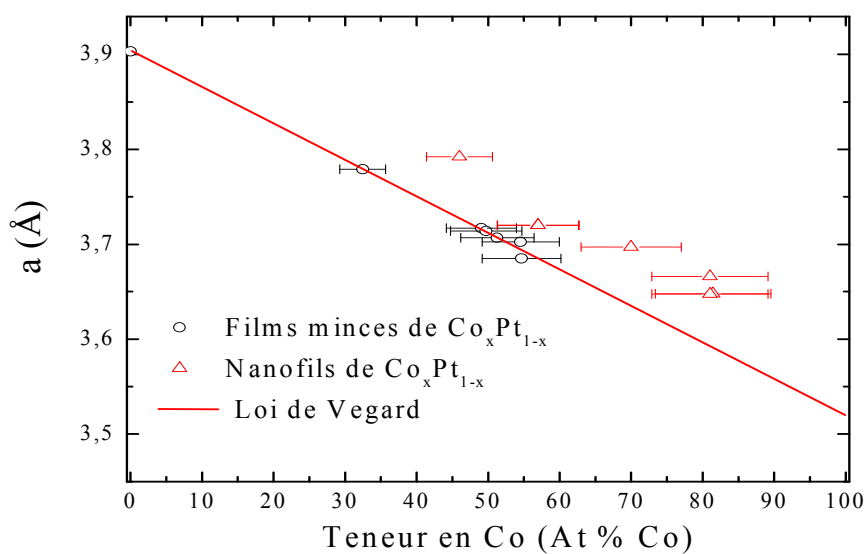


Figure III-11. Variation du paramètre de maille des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc en fonction de la composition

III.3.1.3. Cas particulier de la membrane de type M 200

L'étude précédente de l'électrodéposition des nanofils dans différents types de membranes, a révélé l'existence d'une seule phase cfc pour tous les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ quel que soit x . Concernant leur texture, la direction de croissance privilégiée $\langle 111 \rangle$ a été observée dans des membranes de type M 30, M 50, M 60, M 90 et M 400. Ce résultat est similaire à celui obtenu sur les films minces.

Cependant, les diffractogrammes réalisés sur des nanofils élaborés dans les membranes de type M 200 révèlent en outre les pics de diffraction (220) et (311) du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc, sauf (200). L'absence du pic (200) est pour le moment inexpliquée. La figure III-12 compare des diffractogrammes de deux types de nanofils (M 60 et M 200). Pour les nanofils de plus faible diamètre, dans la zone 70° - 90° seuls les pics du substrat sont observables ; alors que pour ceux de plus fort diamètre (M 200), on distingue clairement les pics (220) et (311) du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

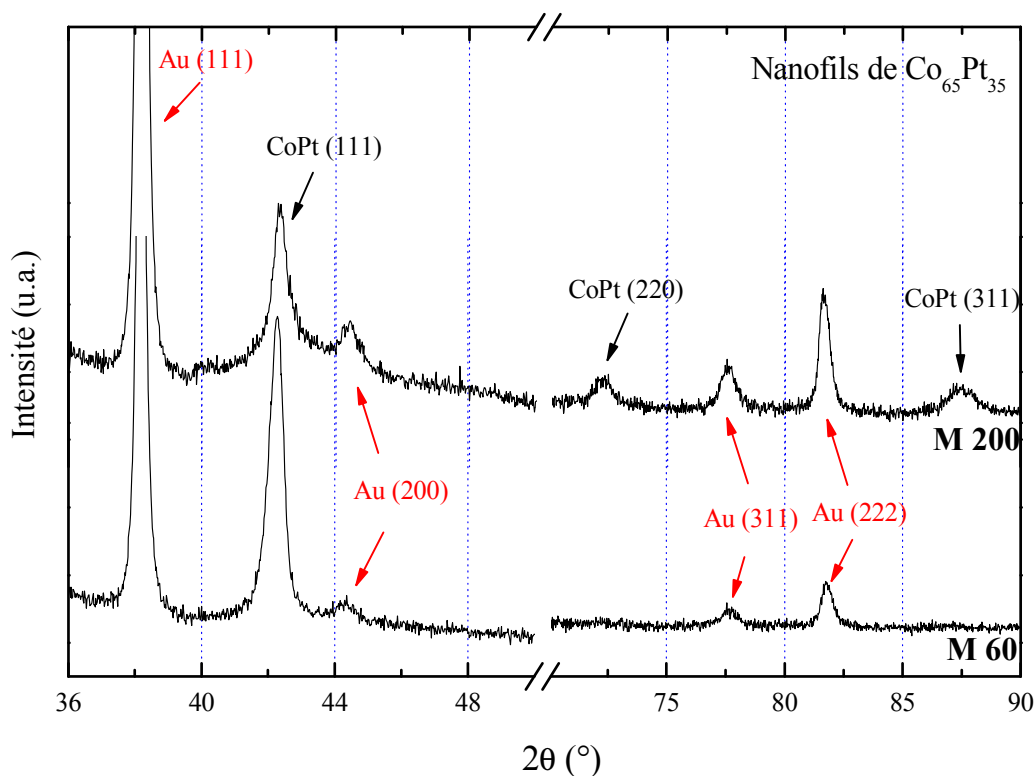


Figure III-12. Diffractogrammes X de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ élaborés dans des membranes de type M 60 et M 200

En prenant pour référence l'intensité de diffraction obtenue avec une poudre polycristalline, il est possible d'après les travaux de Muresan *et al.*¹², de déterminer l'orientation préférentielle des différents grains de matière constituant le matériau électrodéposé. Ce pourcentage T_C de grains orientés préférentiellement est défini de la façon suivante :

$$T_C = \frac{Q_N}{\sum Q_N} * 100 \quad (\text{III-2})$$

avec, $Q_N = \frac{Q}{Q_{\text{maximum}}}$ (l'intensité relative normée), $Q = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl \text{ de référence}}}$ (l'intensité relative), et

$$I_{hkl} = \frac{I_{hkl \text{ du diffractogramme}}}{I_{\text{maximum du diffractogramme}}} \text{ (norme de l'intensité de la réflexion hkl)}$$

Ainsi, pour les nanofils élaborés dans des membranes de polycarbonate M 200, T_C vaut :

Pics de diffraction	(111)	(220)	(311)
Taux de grains orientés	31 %	37 %	32 %

Tableau III-5. Taux de grains orientés des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ élaborés dans des membranes de type M 200

Les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ élaborés dans les membranes de type M 200 ne possèdent donc aucune texture.

III.3.2. Etude par microscopie électronique en transmission

Bien que l'observation MEB-FEG permette déjà l'obtention d'informations sur l'aspect morphologique de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, comme le montre la figure III-13, la technique de microscopie électronique à balayage est limitée pour fournir des détails structuraux du matériau étudié.

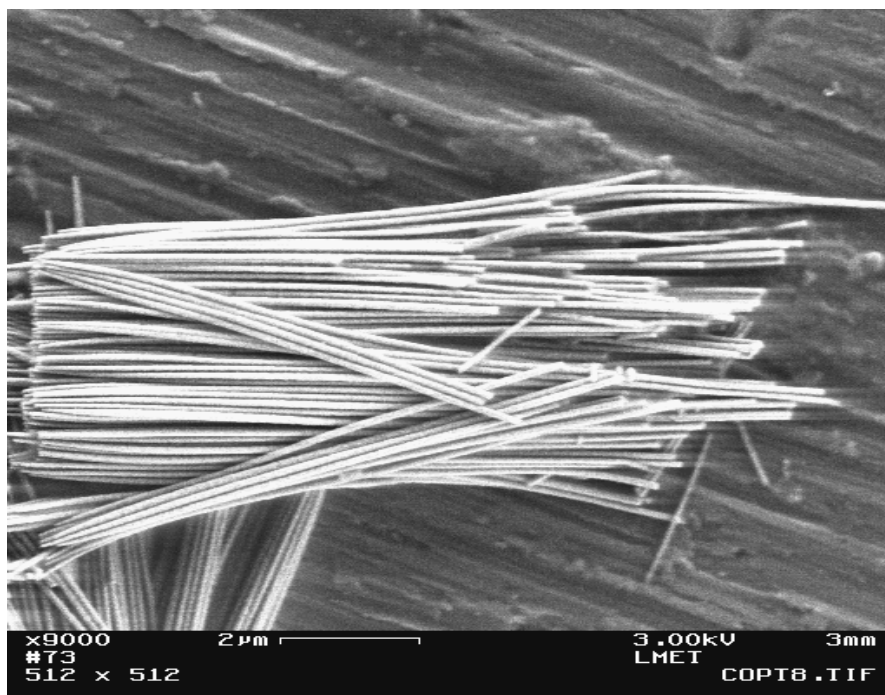


Figure III-13. Image prise au MEB-FEG montrant l'aspect morphologique des nanofils magnétiques de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

En revanche, la microscopie électronique en transmission est un outil très performant pour étudier de façon cohérente à la fois la microstructure, la structure cristalline et l'analyse chimique. On peut aisément relier une microstructure d'intérêt (observée en mode image) à sa structure cristalline locale (obtenue en mode diffraction électronique) et à sa composition chimique correspondante (obtenue mode analyse).

La figure III-14 présente quatre images TEM prises à faible agrandissement d'un échantillon de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Elle montre une vue générale des nanofils élaborés dans une membrane de type M 30, et permet aussi d'effectuer des mesures statistiques du diamètre moyen des nanofils électrodéposés (dont les résultats ont été rassemblés dans le tableau III-1, page 71). Sur la figure III-14, on repère également une caractéristique particulière des nanofils magnétiques, à savoir que les fils déformés ou brisés (à cause de la préparation spécifique des échantillons TEM ⁷) forment entre eux un certain angle dont la plupart se trouve entre 110° et 130° (Figure III-15).

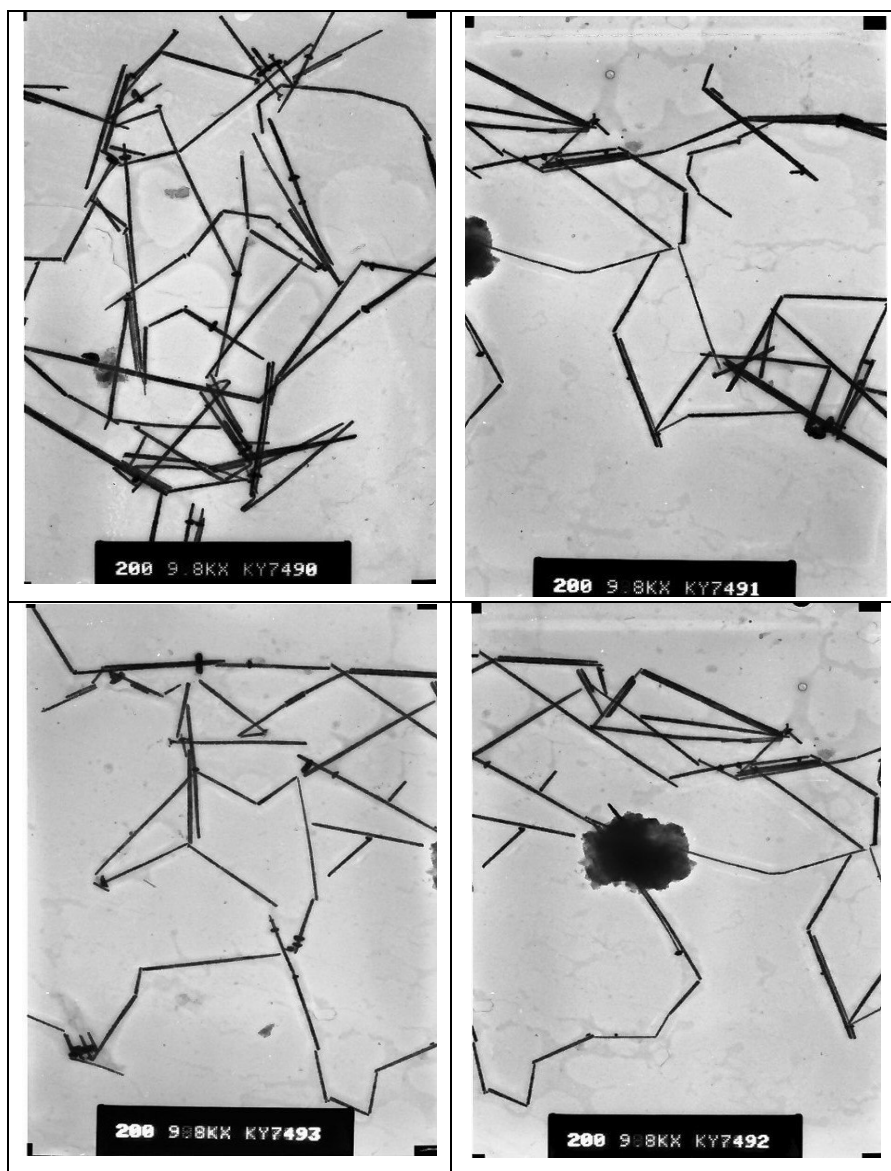


Figure III-14. Images TEM montrant une vue générale de la morphologie des nanofils magnétiques de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

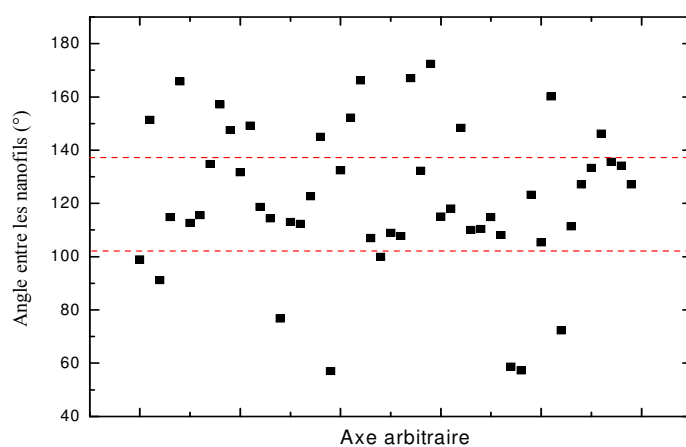


Figure III-15. Mesure des angles formés entre les nanofils magnétiques de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

Les images prises à plus fort grandissement donnent l'accès à certains détails structuraux des nanofils électrodéposés. Sur la figure III-16(a), on observe non seulement des fils individuels, de diamètre variant légèrement de l'un à l'autre à cause de l'inégalité des pores des membranes, mais aussi des fils accolés indiqués par des cercles. La bonne qualité cristallinité des nanofils est mise en évidence par l'image en champ sombre (Figure III-16(b)) prise avec la réflexion (111) encerclée sur le diagramme de diffraction électronique (Figure III-16(c)). La nature des nanofils est plutôt polycristalline, comprenant néanmoins des monocristaux de longueur de $\sim 1 \mu\text{m}$ et de diamètre de $\sim 50 \text{ nm}$ (rapport $L/d = 20$).

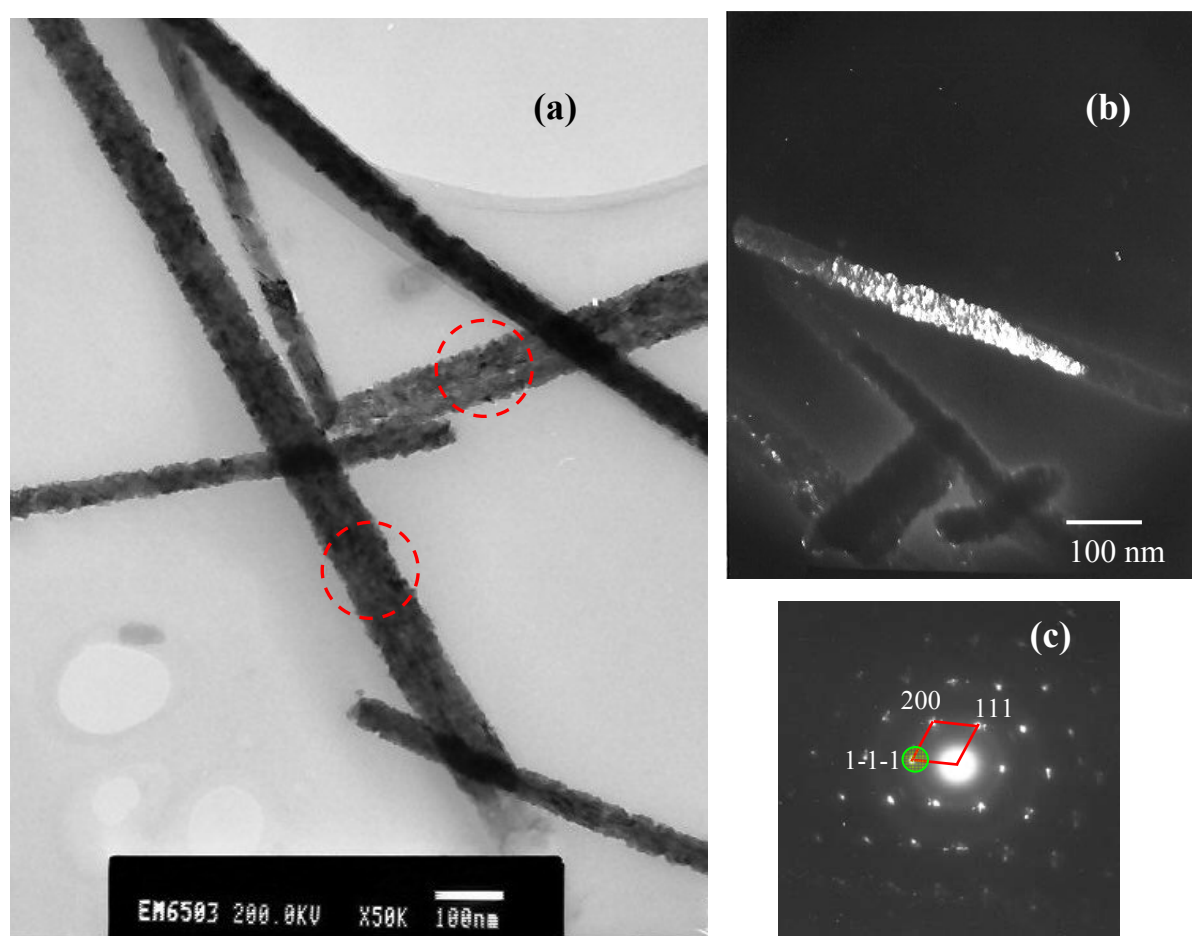


Figure III-16. Images TEM prises en champ clair (a) ; en champ sombre (b) et le diagramme de diffraction électronique correspondant (c) des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ type M 30

Une des microstructures marquantes du système Co-Pt cfc électrodéposé est l'existence abondante des défauts cristallins fréquemment observés au sein des nanofils. Ces défauts cristallins existent soit sous forme de micro- voire nano- « twins » (Figures III-17) soit sous forme de défauts d'empilement bidimensionnel (Figures III-18). Ils sont tous associés à une direction de croissance privilégiée $\langle 111 \rangle$.

Les figures III-17 (a) et (b) sont des images en champ clair prises sur des nanofils individuels d'environ 45 ~ 50 nm, au sein desquels on voit l'apparition de macles (a) et de défauts d'empilement (b) dont la normale forme un angle aigu de 40° avec l'axe du fil ; cette présence importante de défauts d'empilement est conjointement mise en évidence par l'analyse du diagramme de diffraction électronique du même fil (Figure III-17 (c)). L'apparition de « streaks » sur un diagramme de diffraction de base (*cf.* la figure III-16 (c)) indique l'existence de défauts bidimensionnels ou de précipités plans. Selon la définition du réseau réciproque, la direction des streaks est perpendiculaire aux défauts ou précipités plans – cas vérifié par notre analyse.

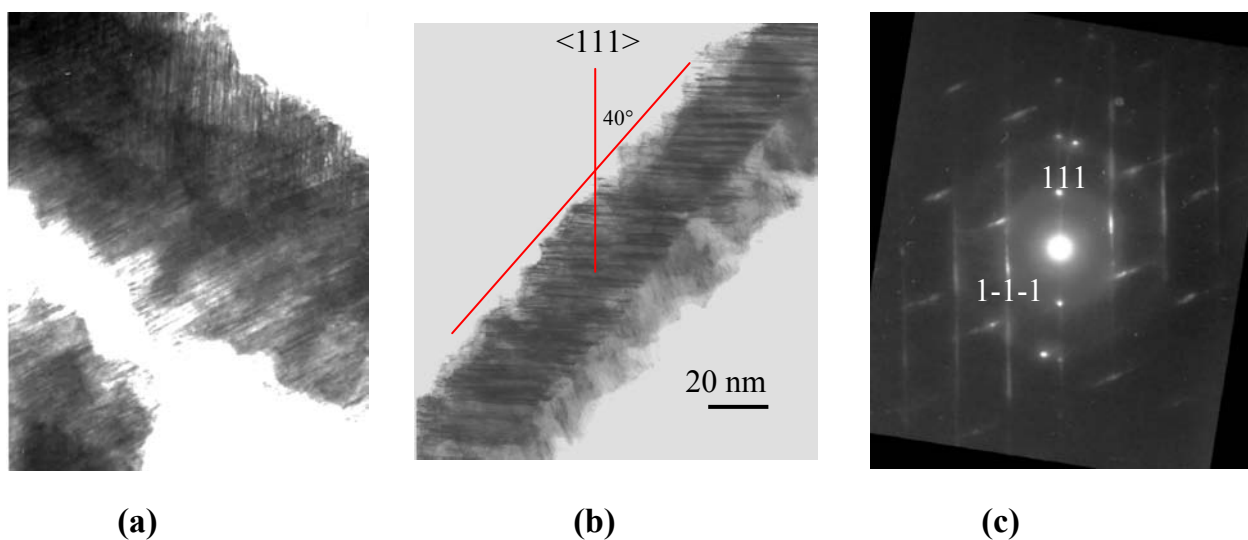


Figure III-17. Image TEM prise à moyen agrandissement sur un seul nanofil de type M 30 montrant en champ clair l'existence des défauts d'empilement (a). Le diagramme de diffraction électronique correspondant (b)

La figure III-18 montre une série d'images TEM à une l'échelle de plus en plus amplifiée, ainsi que le diagramme de diffraction correspondant. Sur ce dernier (Figure III-18 (a)), les « streaks » apparaissent suivant une seule direction dominante, $\langle 111 \rangle$, qui coïncide avec l'axe

du fil. Ce résultat est en excellent accord avec l'observation des défauts d'empilement omniprésents tout au long du nanofil de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. La normale aux défauts plans étant bien parallèle à l'axe du fil (Figure III-18 (b)). Deux points issus de ces observations TEM méritent d'être soulignés : i) la plupart des nanofils étudiés individuellement sont orientés de la même façon, signifiant que les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ électrodéposés possèdent une forte texture selon $\langle 111 \rangle_{\text{cfc}}$; ii) la forte rugosité à la surface des fils, indiquée par des flèches dans (b) et (c), est en grande partie liée au phénomène de dégagement d' H_2 lors du dépôt de l'alliage Co-Pt.

La figure III-18 (c) montre l'image TEM à haute résolution, relative aux figures III-18 (a) et (b) ; la figure (d) étant une partie amplifiée de la figure (c) (*cf.* la zone encadrée). L'analyse minutieuse de ces images à l'échelle atomique permet d'obtenir davantage d'informations sur les défauts cristallins dans des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, ce qui aidera l'interprétation des propriétés magnétiques.

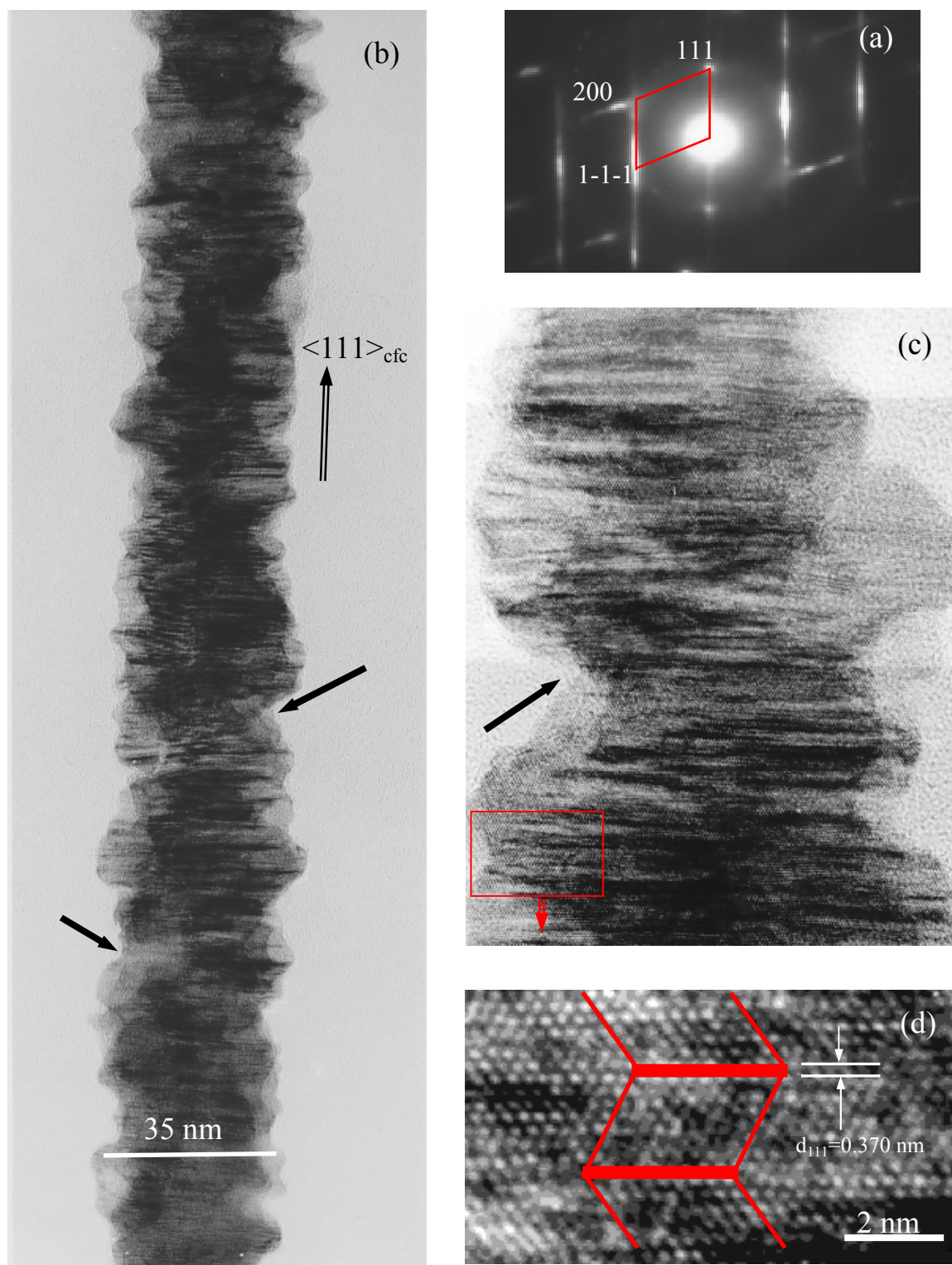


Figure III-18.

- (a) Diagramme de diffraction électronique relatif aux images présentées ;
- (b) Image TEM prise à moyen agrandissement sur un unique nanofil de type M 30 montrant l'existence des défauts. Les plans de ces derniers sont orientés $\langle 111 \rangle$ suivant l'axe de fil ;
- (c) Image TEM à haute résolution (HRTEM) montrant plus de détails des défauts à l'échelle atomique ;
- (d) Une partie de (c) amplifiée pour faciliter l'observation des colonnes atomiques au sein du nanofil ainsi que pour mettre en évidence les « twins » de taille nanométrique.

Références bibliographiques

-
- ¹ <http://www.whatman.com>
 - ² L. Sun, a Johns Hopkins University dissertation, “ Fabrication, Characterization, Manipulation and Application of Magnetic Nanostructures ” (November 2002)
 - ³ E. Ferain and R. Legras, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 131, 97 (1997)
 - ⁴ M. E. Toimil Molaes, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, C. Trautmann, J. Vetter, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 185, 192 (2001)
 - ⁵ <http://www.osmolabstore.com>
 - ⁶ W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Mailly, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas, G. Suran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140-144, 389 (1995)
 - ⁷ E. Roy, thèse de l’Université de Marne-La-Vallée, “ Elaboration Electrochimique et Caractérisation de Nanofils d’Antimoine et d’Or ” (Juillet 2002)
 - ⁸ <http://www.scioncorp.com>
 - ⁹ X. Shao, a Johns Hopkins University dissertation, “ Synthesis and Characterization of Soft Magnetic Thin Films, Nanocomposites and Nanowires by Electrodeposition ” (June 2002)
 - ¹⁰ 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2, fiche 15-0806
 - ¹¹ 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2, fiche 04-0784
 - ¹² L. Muresan, L. Oniciu, M. Froment, G. Maurin, Electrochimica Acta, 37, 2249 (1992)

Chapitre IV

Propriétés magnétiques des nanofils $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ de structure cfc

Les travaux de C. Meneghini *et al.*¹, ont montré que l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ dans sa phase cfc métastable est un matériau ferromagnétique plus dur que le cobalt hexagonal. Nos résultats obtenus sur les couches minces électrodéposées ont d'ores et déjà permis de vérifier le caractère ferromagnétique dur de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ de structure cfc (*cf.* chapitre II, pages 65-66). Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétiques de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc sous forme de nanofils _ sujet quasi inédit de la littérature. L'effet de taille ainsi que l'influence de la composition d'alliage sur l'aimantation rémanente et le champ coercitif du matériau seront spécialement abordés.

IV.1. Etude des caractéristiques magnétiques des nanofils

IV.1.1. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation ($\vec{M}_S$) est une grandeur magnétique essentielle, caractéristique du matériau étudié. Dans le but d'étudier les propriétés magnétiques des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, il est donc primordial de la déterminer. M_S s'exprime en fonction du volume ou de la masse de matière aimantée. Dans le système SI, son unité est $A.m^{-1}$ ou $A.m^2.kg^{-1}$. On utilise cependant préférentiellement le système d'unités cgs en pratique dans lequel l'unité de M_S est $emu.cm^{-3}$ ou $emu.g^{-1}$ (emu = **e**lectro**m**agnetic **u**nits, voir annexe pour le tableau de conversion). Dans le cadre d'alliages magnétiques, elle dépend également de la composition de l'alliage. Ce facteur est d'autant plus important lorsqu'il s'agit d'un alliage composé d'un élément magnétique et d'un élément non magnétique, comme le $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$.

Un échantillon massif de cobalt possède une aimantation à saturation de 1417 emu.cm^{-3} ². En outre, $M_S = 0 \text{ emu cm}^{-3}$ pour un échantillon de Pt pur. On peut noter d'après les résultats expérimentaux de Weller *et al.*³ que $M_S = 0 \text{ emu.cm}^{-3}$ dès lors que la teneur de l'alliage en

Pt dépasse 90 % atomique, car au-delà de cette composition la température de Curie passe en dessous de 300 K. La valeur de l'aimantation à saturation peut alors être déterminée par une approche simple mais non parfaitement exacte (*cf. Weller et al.*³), en considérant linéaire sa variation en fonction de la composition (Figure IV-1).

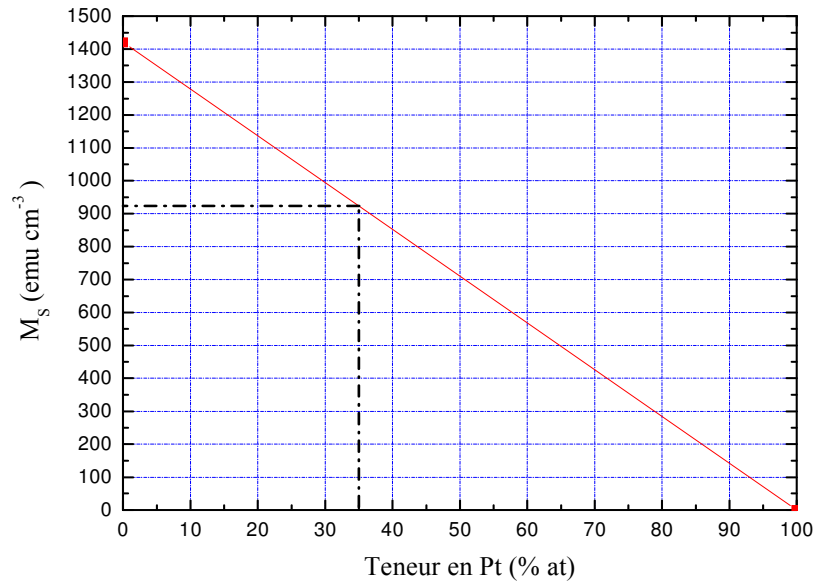


Figure IV-1. Valeur de M_s à température ambiante, pour les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc en fonction de la teneur en Pt de l'alliage

On obtient ainsi $M_s = 920 \text{ emu cm}^{-3}$ pour un échantillon $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$. Cette approche semi théorique a été choisie face à la difficulté de la détermination expérimentale de M_s qui réside dans l'évaluation du volume de matière, $V_{\text{matière}}$. Ceci est d'autant plus vrai dans le cadre de l'étude de nanofils à cause de la très faible quantité de matière. Les valeurs de M_s utilisées dans les chapitres ultérieurs du manuscrit, ont été extraites de la droite passant par les deux points extrêmes définis précédemment (Figure IV-1).

Cependant, afin de vérifier la précédente approche, des valeurs de M_s expérimentales ont été déterminées à l'aide de deux types d'échantillons (réseaux de nanofils) de composition $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$. Les mesures magnétiques effectuées à l'aide d'un VSM donnent des valeurs de

saturation S en emu. M_s vaut alors $\frac{S}{V_{\text{matière}}}$. La mesure du volume a été réalisée en deux

étapes : détermination de l'aire couverte par les nanofils $A_{\text{matière}}$, puis évaluation de leur longueur L (Figure IV-2).

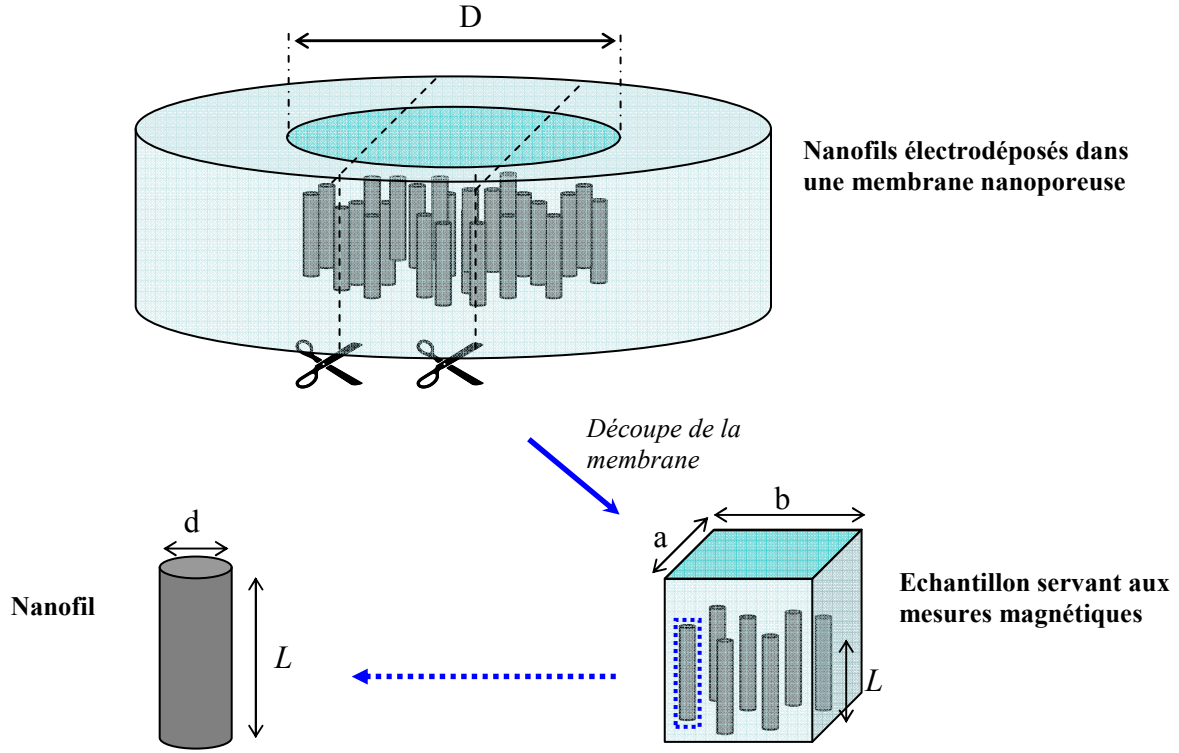


Figure IV-2. Représentation de la quantité de matière (nanofils) servant aux mesures magnétiques par rapport à la quantité de matière électrodéposée

$$V_{\text{matière}} = A_{\text{matière}} L = a b P L \quad (\text{cm}^3) \quad (\text{IV-1})$$

avec $A_{\text{matière}} = A P = a b P$, où P est la porosité de la membrane (IV-2)

et $P = N \frac{\pi d^2}{4}$ où N est le nombre de pores par unité de surface (pores cm^{-2}).

Expérimentalement, les valeurs de A et P servant au calcul de $A_{\text{matière}}$ ont été calculées à l'aide d'images MEB et du logiciel de traitements d'image *Scion Image*⁴ (cf. chapitre III, page 71). Une fois la valeur de $A_{\text{matière}}$ connue, il est normalement aisé d'évaluer l'épaisseur du dépôt, correspondant à la longueur L des nanofils, en utilisant la loi de Faraday. Le fort dégagement d'hydrogène lors du dépôt des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ génère cependant une source importante d'incertitudes qui ne permet pas l'utilisation de cette méthode avec fiabilité. Nous avons alors

préférée une mesure directe de L par observation au MEB en vue transverse des nanofils enchevêtrés dans leur membrane support (Figure IV-3).

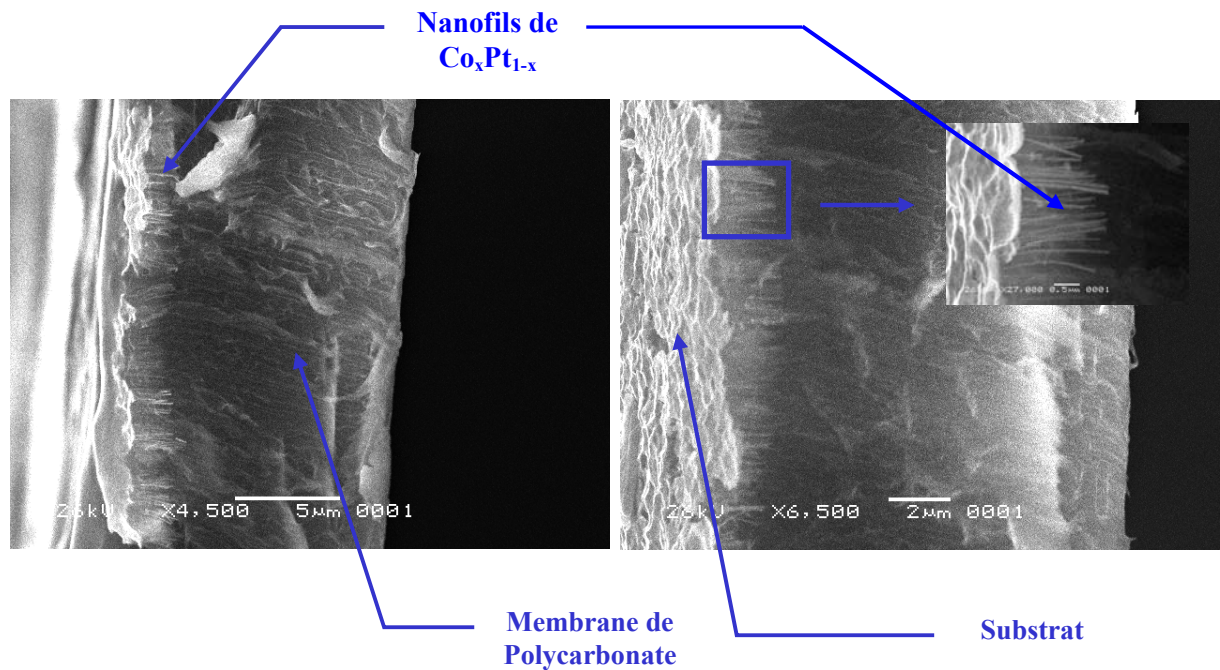


Figure IV-3. Détermination de la longueur moyenne des nanofils par observation au MEB de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ enchevêtrés dans une membrane de type M 30 (épaisseur de la membrane = $16 \mu\text{m}$)

Les valeurs de l'aimantation à saturation ainsi que les caractéristiques utiles à sa détermination, sont résumées dans le Tableau IV-1 pour deux types d'échantillons de composition $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$. Il est à noter que la longueur moyenne L des nanofils dans le tableau est légèrement supérieure à la longueur mesurée au MEB car elle a été corrigée de l'inclinaison de la membrane par rapport à la normale au porte échantillon du MEB.

	Porosité P	Aire de la membrane $A = a b \text{ (cm}^2\text{)}$	Longueur moyenne L des nanofils (cm)	Mesure de la saturation S (10^{-4} emu)	Calcul de M_S (emu.cm^{-3})
1 ^{er} échantillon	3.62 %	$8.63 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	5.85	985
2 ^{ème} échantillon	3.62 %	$10.40 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	5.62	878

Tableau IV-1. Détermination de M_S pour deux types d'échantillons de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$

La valeur de M_S de 920 emu.cm^{-3} pour une composition de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ issue de l'approche définie auparavant est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales précédentes sont cependant entachées d'erreurs pour plusieurs raisons :

- La porosité n'est pas exactement égale à l'aire des nanofils car certains pores ne sont pas remplis (*cf.* chapitre III, page 78)
- Les longueurs des nanofils ne sont pas toutes identiques car lors du dépôt des bulles d'hydrogène obstruent certains pores, pendant de courtes périodes, bloquant ainsi la croissance des nanofils (*cf.* Chapitre III)
- La circonférence des nanofils n'est pas parfaite, à cause encore une fois du fort codégagement d'hydrogène lors de la déposition (*cf.* chapitre III, page 92)

Ainsi, alors qu'il était essentiel d'obtenir un ordre de grandeur expérimental de la valeur de l'aimantation à saturation, nous avons préféré utiliser les valeurs de M_S issues de l'approche linéaire (*cf.* Figure IV.1).

IV.1.2. Anisotropie de forme

Lorsqu'un matériau magnétique est de faible dimension dans au moins une direction par rapport aux autres, il présente une anisotropie magnétique de forme. L'énergie magnétique, dont résulte l'anisotropie de forme, est un terme très important pour l'étude des nanofils, car pour la plupart des matériaux ferromagnétiques simples comme le cobalt ou le fer, elle est à l'origine de l'anisotropie perpendiculaire des réseaux de nanofils. Afin de déterminer cette énergie magnétique, $E_{DM} = 2\pi(N_a - N_c)M_S^2 \sin^2 \theta' + 2\pi N_c M_S^2$, il faut déterminer les valeurs des facteurs démagnétisants N_i des nanofils. Le calcul de N_i suivant la direction i nécessite la connaissance de l'aimantation $\vec{M}$ et du champ démagnétisant $\vec{H}_D$ en tout point du matériau. Or, la seule forme de dimension finie pour laquelle $\vec{H}_D$ et $\vec{M}$ sont uniformes est l'ellipse⁵ (Figure IV-4).

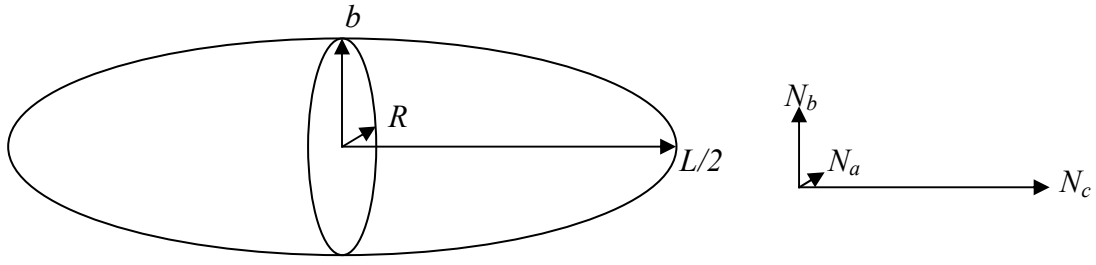


Figure IV-4. Matériau de forme ellipsoïdale de demi axes $\vec{R}, \vec{b}, \frac{\vec{L}}{2}$ telle que $\vec{R} \leq \vec{b} \leq \frac{\vec{L}}{2}$ et facteurs démagnétisants associés N_a, N_b et N_c

Si l'on considère alors un matériau de forme elliptique quelconque, les formules relatives aux valeurs des coefficients démagnétisants sont⁵ :

$$N_a = \frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta \cos^2 \alpha} \left[\frac{\cos \varphi \sin \vartheta}{\cos \vartheta} - E(k, \vartheta) \right] \quad (\text{IV-3})$$

$$N_b = \frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha} \left[E(k, \vartheta) - \cos^2 \alpha F(k, \vartheta) - \frac{\sin^2 \alpha \sin \vartheta \cos \vartheta}{\cos \varphi} \right] \quad (\text{IV-4})$$

$$N_c = \frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta \sin^2 \alpha} [F(k, \vartheta) - E(k, \vartheta)] \quad (\text{IV-5})$$

où $F(k, \vartheta)$ et $E(k, \vartheta)$ sont les intégrales elliptiques de première et deuxième espèces.

avec
$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= L/2R, & (0 \leq \vartheta \leq \pi/2) \\ \cos \varphi &= b/R, & (0 \leq \varphi \leq \pi/2) \end{aligned}$$

$$\sin \alpha = \left[\frac{1 - (b/R)^2}{1 - (L/2R)^2} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sin \varphi}{\sin \vartheta} = k, \quad (0 \leq \alpha \leq \pi/2)$$

ϑ et k sont l'amplitude et le module des intégrales elliptiques.

Bien que les nanofils soient plus proches de la forme cylindrique que de la forme ellipsoïdale, il est possible en première approximation de les considérer comme des ellipsoïdes allongées de demi axes égaux ($\vec{R} = \vec{b}$). Les expressions de N_a, N_b et N_c précédemment formulées se simplifient alors comme suit⁵ :

$$N_a = N_b = \frac{m}{2(m^2 - 1)} \left[m - \frac{1}{2(m^2 - 1)^{1/2}} * \ln \left(\frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right) \right] \quad (IV-6)$$

$$N_c = \frac{1}{m^2 - 1} \left[\frac{m}{2(m^2 - 1)^{1/2}} * \ln \left(\frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (IV-7)$$

Les variations de ces facteurs en fonction de $m = L/2R$ sont tracées dans la figure IV-5 pour des valeurs de m allant de 1 (sphère) à 150 (ellipse très allongée). Pour des nanofils de rapport longueur/diamètre supérieur à 10 ($m = \frac{L}{2R} = \frac{L}{d}$, avec d le diamètre des nanofils et L leur longueur), il est déjà raisonnable de considérer $N_a = N_b = N_{\perp} \approx \frac{1}{2}$ et $N_c = N_{\parallel} \approx 0$. (On retrouve ainsi les résultats avancés au Chapitre I). Dans le cas des nanofils $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ où ce rapport est compris entre 20 et 300, l'approximation précédente est encore plus valable, et l'énergie magnétostatique vaut alors :

$$E_{DM} = \pi M_s^2 \sin^2 \theta' \quad (IV-8)$$

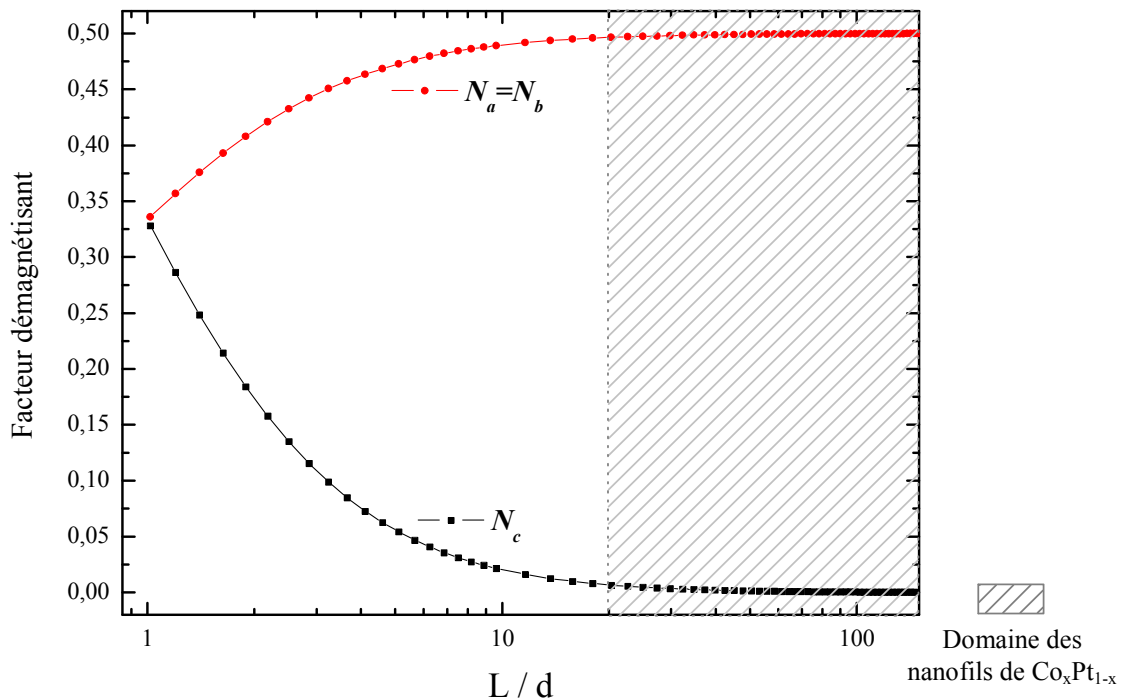


Figure IV-5. Facteurs démagnétisants d'une ellipse allongée ($R=b$) en fonction du rapport $m=L/d$

IV.1.3. Anisotropie magnétocristalline

Des rappels concernant l'anisotropie magnétocristalline de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été effectués au chapitre I. Bien que l'anisotropie magnétocristalline de l'alliage cfc soit dix fois plus faible que celle de sa phase ordonnée, sa contribution n'est pas négligeable. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que sa prise en compte, en plus de l'anisotropie de forme, s'avère nécessaire à l'interprétation des mesures magnétiques du champ coercitif ou encore de l'aimantation rémanente.

L'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ est de symétrie cubique dans sa phase désordonnée cfc et présente donc une anisotropie magnétocristalline cubique. Les valeurs des cosinus directeurs α_i ainsi que l'énergie magnétocristalline E_{MC} pour un cristal cubique sont résumées dans le tableau IV-2 pour trois directions caractéristiques.

Direction	α_1	α_2	α_3	$E_{MC} - K_0$
$\langle 100 \rangle$	1	0	0	0
$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{K_1}{4}$
$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$

Tableau IV-2. Valeurs de α_i et E_{MC} suivant trois directions privilégiées pour un matériau de symétrie cubique

La détermination expérimentale précise des constantes d'anisotropie intrinsèques K_1 et K_2 est cependant difficile car elle nécessite la connaissance des énergies de saturation dans trois directions x, y et z. Or, cette connaissance n'est possible que pour un monocristal. Les nanofils cfc de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ne l'étant pas totalement (*cf.* chapitre III, page 89), il n'est pas envisageable de déterminer avec précision les valeurs de ces constantes d'anisotropie.

En revanche, s'appuyant sur des travaux théoriques *ab initio*, Razee *et al.*^{6,7} montrent que l'axe magnétocristallin de facile aimantation de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc est l'axe $\langle 111 \rangle$. Quelle que soit la composition de l'alliage, l'énergie d'anisotropie, qu'ils définissent comme $E_{001} - E_{111}$, est positive. Si l'on suppose les calculs théoriques de Razee *et al.* applicables aux

nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc, il est alors intéressant de considérer leur anisotropie magnétocristalline comme uniaxiale, et non cubique. En effet les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc sont texturés suivant la direction $\langle 111 \rangle$ (cf. chapitre III, pages 80 et 92). L'hypothèse d'une anisotropie uniaxiale avec un axe de facile aimantation $\langle 111 \rangle$, suppose que l'axe de difficile aimantation est lui perpendiculaire à l'axe de révolution des nanofils. Cette hypothèse est justifiée en observant que les nanofils ne sont pas totalement monocristallins et par conséquent ne possèdent aucune orientation préférentielle dans la direction perpendiculaire à leur axe de révolution.

En négligeant alors K_{u_2} ($\equiv K_2$ pour un matériau uniaxial) devant K_{u_1} (*idem*), approximation raisonnable pour la plupart des matériaux ferromagnétiques⁸, il est possible de déterminer l'anisotropie magnétocristalline des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc d'après les équations (I-10) et (IV-8) :

$$E_A = E_x - E_y = K_{u_1}(\sin^2 \theta_x - \sin^2 \theta_y) + \pi M_s^2(\sin^2 \theta_x - \sin^2 \theta_y) \quad (\text{IV-9})$$

Ainsi en prenant x la direction perpendiculaire à l'axe de révolution des nanofils et y la direction parallèle aux fils, on obtient :

$$\begin{aligned} E_A &= E_x - E_y \\ &= E_{\perp} - E_{\parallel} \\ &\approx K_{u_1}(\sin^2 \frac{\pi}{2} - \sin^2 0) + \pi M_s^2(\sin^2 \frac{\pi}{2} - \sin^2 0) \\ &\approx K_{u_1} + \pi M_s^2 \\ \Rightarrow K_{u_1} &= E_A - \pi M_s^2 \end{aligned} \quad (\text{IV-10})$$

Afin de vérifier l'hypothèse d'une anisotropie uniaxiale avec un axe de facile aimantation $\langle 111 \rangle$ ainsi que pour déterminer K_{u_1} , il est nécessaire de calculer E_A ($= E_{\perp} - E_{\parallel}$). D'un point de vue expérimental, le meilleur instrument permettant la mesure de l'anisotropie magnétique est le magnétomètre à couple (Torque Magnetometer). La mesure du couple de torsion d'un fil supportant l'échantillon, en fonction du champ extérieur appliqué permet de déterminer les axes de facile aimantation ainsi que la valeur des constantes d'anisotropie.

Faute de magnétomètre à couple, il est possible de déterminer l'énergie d'anisotropie à l'aide des courbes de première aimantation mesurées par un VSM ou un SQUID dans certaines directions caractéristiques. Cette méthode permet d'arriver à des résultats très corrects.

L'énergie nécessaire pour saturer l'échantillon dans une direction x se calcule de la manière suivante :

$$E_x = \int_0^{M_S} H(M) dM \quad (\text{IV-11})$$

Cette énergie correspond à l'aire hachurée indiquée dans la figure IV-6. Les énergies $E_{//}$ et $E_{\perp}$ ont été déterminées de cette façon pour tous les types de diamètres de nanofils élaborés (de M 30 à M 400).

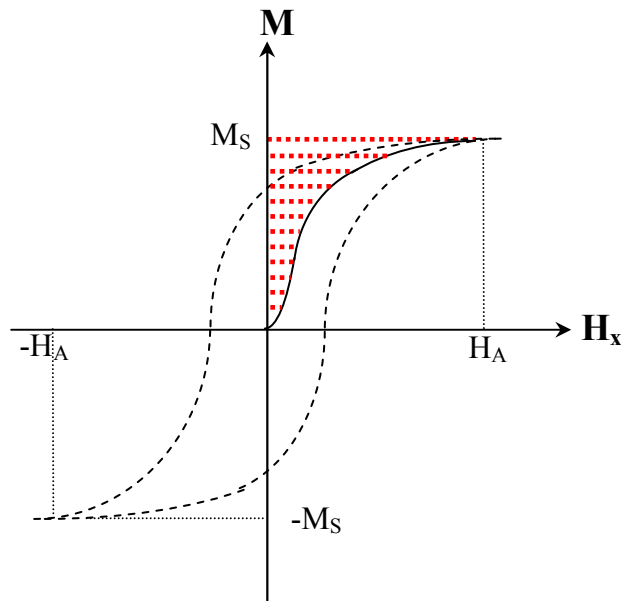


Figure IV-6. Représentation graphique de l'énergie E_x , énergie nécessaire pour amener un échantillon à saturation

Les valeurs moyennes de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline ($= E_A - \pi M_S^2 = E_{MC_{\perp}} - E_{MC_{//}}$) pour différents diamètres de fils sont données dans le tableau ci-dessous, pour des nanofils $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$. La valeur d'aimantation à saturation M_S utilisée dans le calcul est 920 emu.cm^{-3} (cf. paragraphe IV.1.1, page 95).

	50 nm	75 nm	300 nm	500 nm
$E_A - \pi M_S^2 = E_{MC_{\perp}} - E_{MC_{//}}$ ($\cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$)	5.97	5.84	-11.23	6.40

Tableau IV-3. Valeurs moyennes des énergies d'anisotropie magnétocristalline pour des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ de différents diamètres moyens

Les nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ cfc présentent, à l'exception des nanofils de 300 nm de diamètre, une texture $\langle 111 \rangle$. On remarque alors que tous les fils texturés $\langle 111 \rangle$ présentent une différence d'énergie $E_{MC_{\perp}} - E_{MC_{\langle 111 \rangle}}$ positive. Ce résultat confirme alors les travaux de Razee *et al.*, à savoir qu'il est donc raisonnable de considérer l'axe $[111]$ comme axe magnétocristallin de facile aimantation pour les nanofils $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ cfc.

La valeur négative de $E_{MC_{\perp}} - E_{MC_{\parallel}}$ dans le cas des nanofils de 300 nm de diamètre moyen s'explique par l'absence de texture des échantillons (*cf.* chapitre III, page 85), ainsi que par un accroissement des interactions dipolaires engendré par la forte porosité de ce type de membrane⁹.

D'après l'équation (IV-10), la valeur de K_{u_1} des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ cfc est de l'ordre de $6.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$. Cette valeur est relativement faible en comparaison de la valeur d'environ $20.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ déterminée par Weller *et al.*³ sur des films minces d'alliage $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ cfc. Il faut noter cependant que la texture des nanofils en diffraction de rayons X est difficilement quantifiable, et ce d'autant plus que les nanofils sont de faibles diamètres (car la quantité de matière est infime). Weller *et al.*³ ont réalisé des films minces parfaitement orientés : leurs résultats en diffraction de rayon X donne : $\frac{I_{(111)}}{I_{(002)}} < 1\%$, où I représente l'intensité du pic

considéré. L'effet magnétocristallin des grains de matière non texturés $\langle 111 \rangle$ dans le cas des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$, pourrait contribuer à une diminution de la valeur de K_u .

En outre il existe sur la valeur de M_S une erreur non négligeable (*cf.* IV.1.1, page 91). Ces incertitudes permettent certainement d'expliquer l'écart de nos valeurs avec celles de Weller *et al.*

IV.2. Discussion des résultats expérimentaux, influence du diamètre sur les propriétés magnétiques

IV.2.1. Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis de la Figure IV-7 ont été effectués à température ambiante avec un champ extérieur appliqué parallèlement puis perpendiculairement à l'axe de révolution de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$.

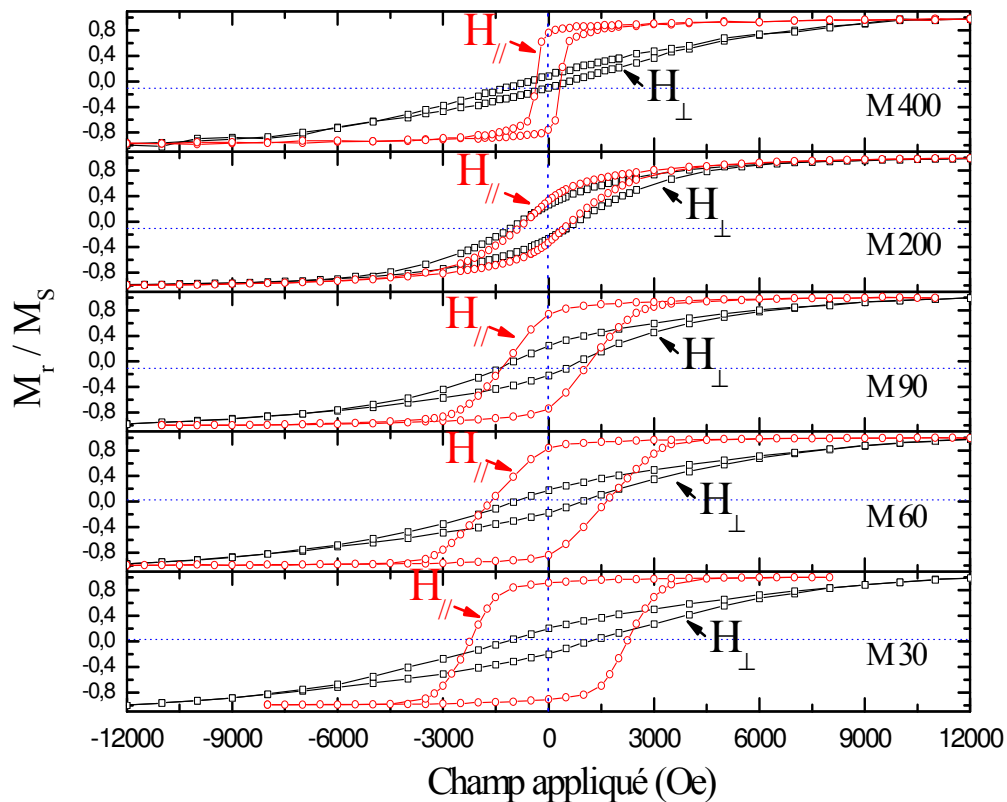


Figure IV-7. Cycles d'hystérésis, à température ambiante, de réseaux de nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ enchevêtrés dans des membranes de PC de différent type. Le champ extérieur a successivement été appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe des nanofils

Quel que soit le diamètre des nanofils, une forte anisotropie est observable entre les directions parallèle et perpendiculaire. L'axe de facile aimantation se trouve systématiquement suivant l'axe de révolution des nanofils (mis à part le cas des nanofils de type M 200). Cela est en accord avec l'anisotropie de forme des nanofils. On remarque sur ces mesures que les nanofils de type M 200 ne présentent aucune anisotropie ; faible rémanence dans les deux directions doublée d'une faible valeur de champ coercitif. On constate également sur la figure IV.7, une forte augmentation de la valeur du champ coercitif à mesure que le diamètre diminue. Bien

que moins flagrante, la même évolution est observable pour l'aimantation rémanente. Les paragraphes suivants ont pour but l'interprétation de la variation de ces propriétés magnétiques (champ coercitif et aimantation rémanente) en fonction de leur diamètre.

IV.2.2. Champ coercitif et retournement d'aimantation des nanofils

Ce paragraphe est voué à l'étude du champ coercitif des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$. Afin de pouvoir interpréter les mesures de champ coercitif effectuées ainsi que pour expliquer l'effet de la taille des nanofils sur ces valeurs, nous nous pencherons sur les différents modèles de retournement d'aimantation des monodomains magnétiques. A noter que ces modèles ne prennent pas en compte les défauts cristallins, tels que les joints de grains, les défauts d'empilement, les lacunes, etc. Ce paragraphe a donc pour but de comparer les variations de champ coercitif ayant lieu dans les nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ aux modèles de retournement théoriques des monodomains.

Pour cela, il faut définir auparavant la dimension critique en deçà de laquelle l'état de monodomaine est favorable pour des nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$, et ce, dans le but de définir la nature magnétique des nanofils en fonction de leurs dimensions. La discussion suivante est basée sur la minimisation de l'énergie libre magnétique et ne tient donc pas compte des fluctuations thermiques au cours du temps, pouvant engendrer des sauts d'énergies barrières¹⁰.

IV.2.2.1. Taille critique de monodomaine⁸

Rappelons que si on néglige les imperfections et les contraintes au sein du matériau, en absence de champ extérieur, l'énergie libre magnétique est composée de trois principaux termes que sont l'énergie d'échange, l'énergie dipolaire magnétique et l'énergie magnétocristalline. La formation de domaines magnétiques résulte généralement d'un équilibre entre l'énergie dipolaire et l'énergie d'échange seulement. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est en générale bien inférieure aux deux autres.

Toutefois, la formation de domaines n'est pas systématique. Si l'anisotropie du matériau est suffisamment forte tous les moments magnétiques sont maintenus parallèles entre eux : on

parle de monodomaine. Dans le cas d'un matériau parfait (sans défauts d'empilement, lacunes, etc...), la faible dimensionnalité du matériau est une condition suffisante pour que l'état de monodomaine soit favorable. Il existe plusieurs approches permettant de déterminer la taille critique (taille limite) en dessous de laquelle l'état de monodomaine prévaut. Une première approche simple consiste à comparer l'énergie de la paroi séparant deux domaines avec l'énergie magnétostatique résultant de l'existence de pôles dans le cas d'un monodomaine. L'hypothèse est faite, dans ce modèle simple, que la création de seulement deux domaines magnétiques suffit à annihiler la contribution magnétostatique. Notons que cette approche n'est valable que pour des matériaux ayant une très forte anisotropie magnétocristalline dont la valeur de la constante au premier ordre doit satisfaire à la condition suivante⁸ :

$$K_u \geq \frac{2\pi M_s^2}{3}$$

Pour les nanofils de Co₆₅Pt₃₅ cfc, la condition précédente vaut :

$$\Rightarrow K_u \geq \frac{2 * \pi * 920^2}{3} = 1.77.10^7 \text{ erg cm}^{-3}$$

Or, la valeur expérimentale de K_u des nanofils de Co₆₅Pt₃₅ cfc ($\approx 6.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$) est bien inférieure à $1.77.10^7 \text{ erg.cm}^{-3}$. La valeur de K_u expérimentale étant trop faible, l'anisotropie magnétocristalline n'est pas assez forte pour garder les moments magnétiques parallèles entre eux. Au contraire, ils ont tendance à épouser la forme de la surface du matériau⁸. Il est alors indispensable de prendre en considération l'augmentation d'énergie d'échange engendrée par les variations d'orientation de ces moments. L'augmentation d'énergie d'échange devant le gain d'énergie magnétostatique permet alors d'évaluer la taille critique d'un monodomaine.

On va ainsi s'attacher ci-dessous à déterminer expérimentalement R_C , valeur critique du rayon R de nanofils parfaits de Co₆₅Pt₃₅, en dessous de laquelle ils peuvent être considérés comme des monodomaines magnétiques. Pour ce faire on va comparer l'augmentation d'énergie d'échange créée par l'enroulement des spins sur la surface ellipsoïdale des nanofils avec le gain d'énergie magnétostatique.

On considère les nanofils proches d'une forme ellipsoïdale pour les mêmes raisons qu'au paragraphe IV.1.2. L'énergie d'échange dans la théorie du champ moléculaire moyen peut s'exprimer par :

$$E_{Ech} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S^2 \cos \theta_{ij} \quad (IV-13)$$

où θ_{ij} est l'angle entre les directions de deux spins adjacents.

Par souci de simplification, seules les interactions interatomiques sont prises en compte. L'expression (IV-13) n'étant valable qu'aux petits angles, cela implique que :

$$\begin{aligned} \cos \theta_{ij} &\approx 1 - \frac{1}{2!} \theta_{ij}^2 + \dots \\ \Rightarrow E_{Ech} &\cong cte + JS^2 \sum_{i>j} \theta_{ij}^2 \end{aligned} \quad (IV-14)$$

où le premier terme constant exprime l'énergie d'échange entre les spins adjacents parallèles et le second, l'accroissement d'énergie généré par des spins adjacents non colinéaires.

Si on suppose que θ_{ij} varie continûment, alors $\theta_{ij} = a_l \frac{\partial \theta}{\partial x}$, avec a_l la distance inter atomique. La densité d'énergie d'échange engendrée par les variations d'orientation des moments voisins est égale à :

$$\frac{E_{Ech}}{V} = JS^2 a_l^2 \frac{N'_V}{2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 = A \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 \quad (IV-15)$$

où N'_V représente le nombre d'atomes premiers voisins par unité de volume et A le coefficient d'échange.

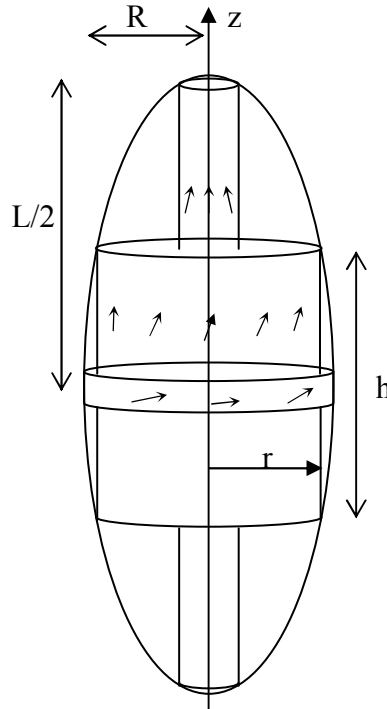


Figure IV-8. Représentation schématique d'un monodomaine magnétique de forme ellipsoïdale, décomposé en cylindres concentriques. Les spins situés sur la surface de chaque cylindre ont la même direction par rapport au grand axe de l'ellipse

L'ellipse décrivant la forme du matériau peut être décomposée par des cylindres concentriques de rayon r et d'axe de révolution z , tels que l'angle entre la direction des spins et l'axe z ne dépende que de r (Figure IV-8).

La direction de spin décrit une rotation de 2π pour un parcours $2\pi r$

$$\Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{2\pi}{2\pi r} = \frac{1}{r} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_{Ech}}{V} = A \left(\frac{1}{r^2} \right)$$

On obtient l'énergie d'échange en intégrant sur le volume de l'échantillon ellipsoïdal en coordonnées cylindriques :

$$E_{Ech} = \int_0^{2\pi} \int_{a_l}^R A \left(\frac{1}{r^2} \right) r h d r d \varphi$$

Avec $h = 2 \frac{L}{2R} \sqrt{R^2 - r^2}$ (cf. Figure IV-8), on a :

$$E_{Ech} = 2\pi L A \int_{a_l}^R \sqrt{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2}} d r$$

La solution de cette intégrale conduit à l'équation suivante :

$$E_{Ech} = 2\pi L A \frac{1}{R} \left[-\sqrt{R^2 - a_l^2} + R \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - a_l^2}}{a_l} \right] \quad (IV-16)$$

Dans l'approximation où le petit axe de l'ellipse R est largement supérieur à la distance inter atomique a_l , cette équation se simplifie sous la forme :

$$E_{Ech} = 2\pi A L \left[-1 + \ln \frac{2R}{a_l} \right] \quad (IV-17)$$

L'énergie magnétostatique (qui est gagnée grâce à l'enroulement des spins) s'exprime de la manière suivante :

$$E_{DM} = 2\pi N_c M_s^2 * V = 2\pi N_c M_s^2 * \frac{4\pi}{3} R^2 \frac{L}{2}$$

$$\Rightarrow E_{DM} = \frac{4\pi^2}{3} R^2 L N_c M_s^2 \quad (IV-18)$$

En comparant l'énergie d'échange et l'énergie magnétostatique, on obtient la taille critique R_c du matériau ellipsoïdal par égalisation des équations (IV-17) et (IV-18) :

$$\frac{R_C^2}{\ln \frac{2R_C}{a_l} - 1} = \frac{3A}{2\pi M_S^2} \frac{1}{N_c} \quad (\text{IV-19})$$

En assimilant les nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$, à des ellipsoïdes allongées, R_C représente le rayon critique. La Figure IV-9 montre la variation simulée du rayon critique de nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ en fonction des valeurs du coefficient démagnétisant N_c , pour les valeurs suivantes des constantes : $A = 1.10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$ $M_S = 920 \text{ emu.cm}^{-3}$ et $a_l = 3.75 \text{ \AA}$. La valeur du coefficient d'échange A n'est pas la valeur du coefficient propre à l'alliage CoPt cfc, mais une valeur moyenne approchée pour des matériaux ferromagnétiques. La Figure IV-9 montre, par exemple, qu'il est raisonnable de considérer des nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ présentant un rapport longueur sur diamètre de 20 (cf. Figure IV-5 : pour $L/d = 20$, $N_c = 7 \cdot 10^{-3}$), comme des monodomaines magnétiques à condition que leur rayon soit inférieur à 250 nm.

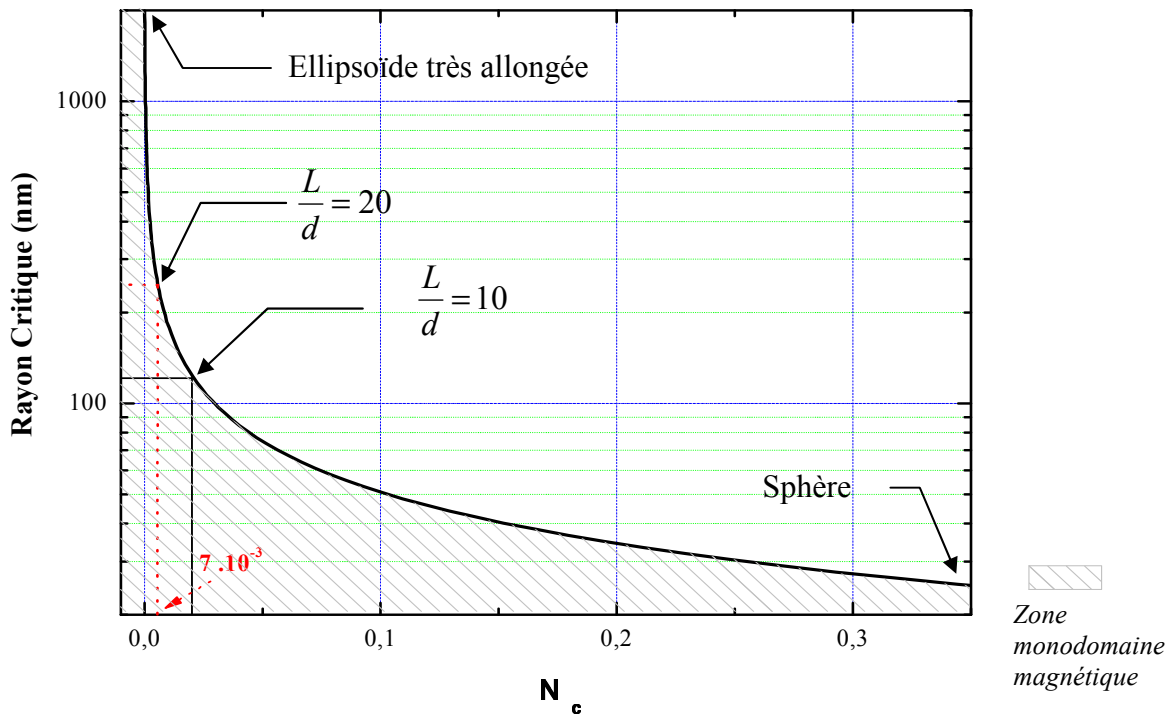


Figure IV-9. Simulation de la variation du rayon critique des nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ en fonction de la valeur du coefficient démagnétisant N_c

Les nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ ont tous été élaborés, quel que soit leur diamètre, avec un rapport longueur sur diamètre compris entre 20 et 300. Peuvent-ils être considérés comme des monodomaines?

L'étude précédente repose sur l'approximation de nanofils parfaits, c'est à dire sans défauts cristallins. De tels défauts pourraient cependant engendrer un mode de retournement opérant par nucléation ; la nucléation d'un domaine opposé prenant place sur les sites privilégiés correspondant aux défauts, ou encore aux extrémités des nanofils^{11, 12}. De plus, les interactions dipolaires ont également été négligées. Il a cependant été montré que pour de fortes porosités (membranes de type M 300 et M400 _{haute densité}) les interactions dipolaires jouent un rôle important dans le retournement d'aimantation¹³.

En conséquence, seuls les nanofils de faible dimensionnalité, élaborés dans des membranes peu poreuses (M 10, M 30, M 50 et M 60), peuvent voir leur retournement d'aimantation opérer par un procédé propre aux monodomaines. Ce sont donc à ce type de nanofils (M 10, M 30, M 50 et M 60) que seront comparés les modèles de retournement monodomaine.

IV.2.2.2. Renversement de l'aimantation des éléments monodomaines

Les grandeurs magnétiques essentielles d'un médium d'enregistrement, telles que l'aimantation rémanente ou le champ coercitif, sont directement liées au processus de retournement de l'aimantation. Ce paragraphe est consacré à l'étude de deux principaux modèles de renversement de l'aimantation des monodomaines magnétiques. Le domaine d'application de chacun des modèles sera discuté afin de confronter les valeurs expérimentales des nanofils au modèle adéquat.

Plusieurs modèles de renversement de l'aimantation des monodomaines magnétiques existent. Deux des modèles principaux sont le renversement par rotation cohérente des spins (modèle de Stoner-Wolhfart) et le renversement par enroulement (curling). Ces deux modèles sont valables pour des matériaux parfaits ne comportant aucun défaut. Ils permettent cependant d'approcher de manière convenable les propriétés magnétiques des matériaux réels.

● Renversement cohérent : modèle de Stoner-Wolhfart¹⁴

C'est le modèle qui sert de base à toutes les autres descriptions théoriques de renversement de l'aimantation. L'hypothèse est faite que toute variation d'aimantation ne peut résulter que d'une rotation à l'unisson des moments magnétiques.

Le matériau ferromagnétique est considéré monodomaine de forme ellipsoïdale. L'axe magnétocristallin de facile aimantation a la même orientation que le grand axe de l'ellipse. En conséquence, l'anisotropie magnétocristalline et anisotropie de forme agissent dans le même sens.

Nous considérons ici un cas simple où la direction de saturation de l'aimantation est la même que l'axe z (grand axe de l'ellipse), soit $\vec{M}_s(t=0)$ est colinéaire à l'axe z. Nous étudions le renversement de cette aimantation lorsqu'un champ extérieur $\vec{H}_0$ est appliqué antiparallèlement à $\vec{M}_s$ (Figure IV-10). L'énergie libre magnétique E du système s'exprime de la façon suivante :

$$E = E_{MC} + E_{DM} + E_Z$$

où $E_{MC} = K_{u_1} \sin^2 \theta$

$$E_{DM} = 2\pi \left[N_{//} M_s^2 + (N_{\perp} - N_{//}) M_s^2 \sin^2 \theta \right]$$

et $E_Z = -M_s H_0 \cos(\varphi - \theta)$

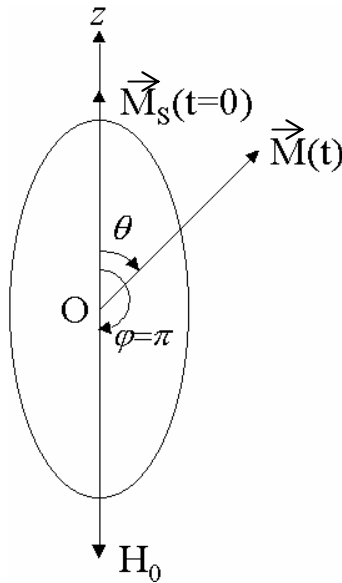


Figure IV-10. Représentation schématique d'un monodomaine magnétique soumis à un champ extérieur antiparallèle à l'aimantation à saturation

Tout état stable s'obtient en minimisant l'énergie E :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dE}{d\theta} = MsH_0 \sin(\theta - \varphi) + K' \sin 2\theta = 0 \quad , \text{ où } K' = K_{ul} + 2\pi(N_{\perp} - N_{\parallel}) M_S^2 \end{array} \right. \quad (\text{IV-20})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 E}{d\theta^2} = MsH_0 \cos(\theta - \varphi) + 2K' \cos 2\theta > 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV-21})$$

Dans le cas présent (Figure IV-10), $\varphi = \pi$, ainsi $\frac{dE}{d\theta} = 0$ si et seulement si

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin \theta = 0 \\ ou \\ \cos \theta = \frac{M_S H_0}{2K'} \end{array} \right.$$

Or $0 < \theta < \pi$, donc trois solutions sont possibles

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta = 0 \quad (1) \\ \theta = \pi \quad (2) \\ \arccos\left(\frac{M_S H_0}{2K'}\right) \quad (3) \end{array} \right.$$

(1) correspond à un état de minimum d'énergie, à condition que $\frac{2K'}{M_S} > H_0$, d'après

l'équation (IV-21). C'est un état métastable.

(2) correspond bien entendu à un minimum d'énergie car il s'agit du cas de figure où l'aimantation est alignée avec le champ extérieur. C'est un état stable.

(3) ne correspond pas à un état de minimum énergie d'après (IV-21)

La portion de cycle d'hystérésis illustrant ce qui précède est représentée sur la figure IV-11.

Le champ d'anisotropie est :

$$H_A = \frac{2K'}{M_S} = \frac{2K_{u_1}}{M_S} + 4\pi(N_{\perp} - N_{\parallel})M_S \quad (\text{IV-22})$$

Le cycle d'hystérésis, décrit par le modèle de Stoner-Wolhfart, est un cycle rectangulaire. Le champ d'anisotropie H_A est donc égale au champ coercitif H_C . Il faut noter que le même raisonnement est applicable lorsque θ et ϕ ont différentes valeurs que celles utilisées précédemment.

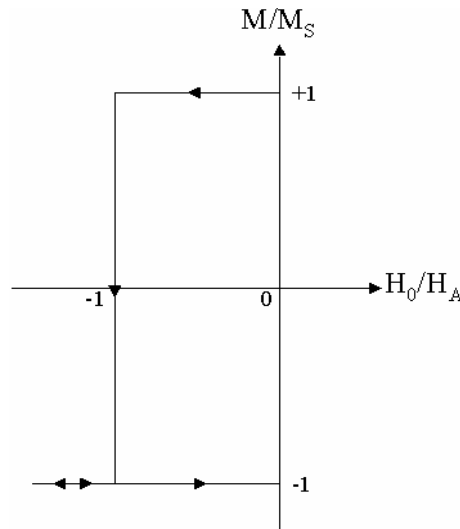


Figure IV-11. Cycle d'hystérésis correspondant à un renversement de l'aimantation par rotation cohérente d'un monodomaine magnétique

• Modèle de renversement non cohérent opérant par enroulement (curling)

La différence majeure avec le modèle précédent réside dans la prise en compte de l'énergie d'échange entre les moments magnétiques.

Considérons un cylindre infiniment long de rayon R d'axe de facile aimantation le long de l'axe de révolution. Les anisotropies de forme et magnétocristalline agissent dans le même sens. Comme dans le modèle précédent, on considère un champ extérieur $\vec{H}_0$ appliqué anti-parallèlement à l'aimantation à saturation $\vec{M}_S$.

Le retournement de l'aimantation se produit ici par rotation des spins dans un plan perpendiculaire au rayon du cylindre (*cf.* Figure IV-8). L'angle ϕ entre la direction des spins et l'axe z ne dépend que de r . Dans un premier temps l'énergie magnétocristalline est négligée. L'énergie magnétostatique dipolaire est supposée nulle grâce à l'enroulement des

spins. Dans ces conditions, l'énergie libre magnétique du système s'exprime de la façon suivante :

$$E = \frac{1}{\pi R^2} \int_{a_i}^R (E_{ech} + E_Z) 2\pi r dr \quad (IV-23)$$

où $E_{ech} = A \sum_i (\nabla \theta_i)^2$ est l'énergie d'échange avec A la constante d'échange et θ_i les cosinus directeurs des moments magnétiques, et $E_Z = -HM_s \cos \phi$ est l'énergie de Zeeman. La minimisation de l'intégrale de E après un calcul non trivial donne un champ d'anisotropie

$$H_A = \frac{2\pi k A}{M_s} \frac{1}{R^2} \quad (IV-24)$$

où le facteur k dépend de la géométrie du système

Le modèle de renversement par curling donne également un cycle d'hystérésis rectangulaire et par conséquent $H_A = H_C$.

Si, comme pour le modèle de Stoner-Wolhfart, nous considérons un monodomaine magnétique de forme ellipsoïdale en tenant compte cette fois de l'énergie magnétocristalline, nous obtenons un champ d'anisotropie :

$$H_A = H_C = \frac{2\pi k A}{M_s} \frac{1}{R^2} + \frac{2K_{u_1}}{M_s} \quad (IV-25)$$

avec $k = 1.08$ pour un cylindre infiniment long
 $k = 1.39$ pour une sphère

• Domaine de validation des deux modèles dans l'étude des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$

D'un point de vue générale, le retournement d'aimantation d'une particule ferromagnétique monodomaine opère soit par enroulement soit par rotation cohérente en fonction de sa taille. Le but de ce paragraphe est de trouver quel modèle dicte le retournement des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$, afin d'y confronter les valeurs expérimentales.

Introduisons la notion de champ de nucléation, qui est le champ nécessaire à la création d'une instabilité de l'état rémanent. Les modèles de retournement d'aimantation de Stoner-Wolhfart et d'enroulement conduisent à des cycles d'hystérésis rectangulaires. Par conséquent le champ

de nucléation est égal au champ d'anisotropie qui est lui même équivalent au champ coercitif. Par égalisation des champs coercitifs des modèles, il est possible de définir la taille limite pour laquelle le compromis énergétique de l'un ou l'autre est favorable. On obtient ainsi le rayon critique définissant le mode de retournement des monodomaines.

$$H_{C_{\text{Stoner-Wohlfart}}} = H_{C_{\text{Curling}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{2K_{u_1}}{M_S} + 4\pi(N_{\perp} - N_{\parallel})M_S = \frac{2\pi kA}{M_S} \frac{1}{R^2} + \frac{2K_{u_1}}{M_S} \quad (\text{IV-26})$$

$$\Rightarrow R_c = \frac{\sqrt{kA}}{M_S} \quad (\text{IV-27})$$

En utilisant les valeurs des constantes définies pour le système CoPt ($A = 1.10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$, $M_S = 920 \text{ emu.cm}^{-3}$ et $k = 1.08$), nous obtenons :

$$\Rightarrow R_c = 11.3 \text{ nm} \Rightarrow d_c = 22.6 \text{ nm}.$$

La Figure IV-12 illustre la variation du champ coercitif des deux modèles en fonction du diamètre d des nanofils (avec $N_{\perp} = \frac{1}{2}$ et $N_{\parallel} = 0$), où la contribution magnétocristalline a été négligée.

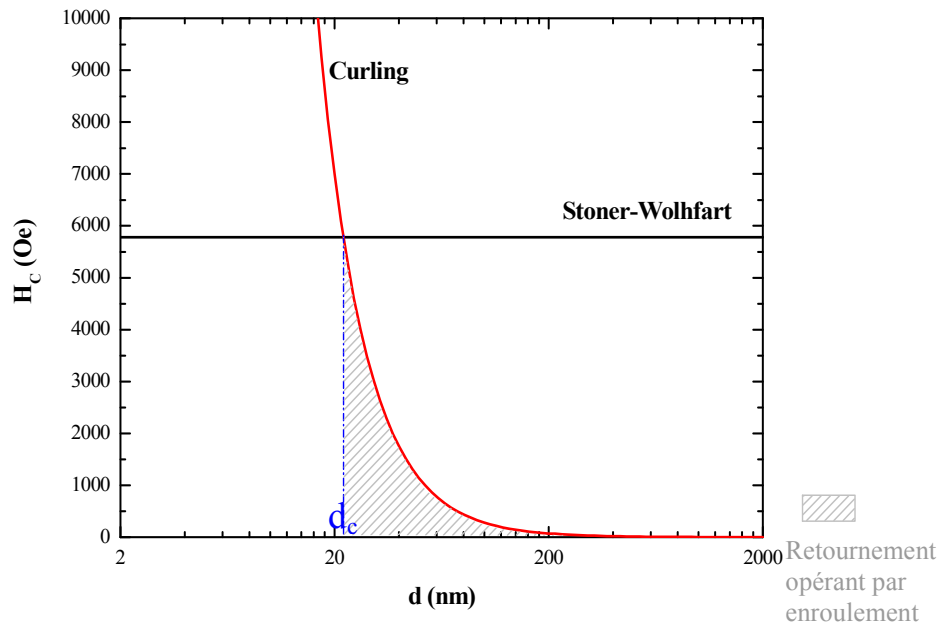


Figure IV-12. Représentation graphique de la variation du champ coercitif en fonction du rayon d'un monodomaine magnétique opérant par rotation cohérente ou enroulement

Les nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ électrodéposés ont un diamètre nettement supérieur au diamètre critique $d_c = 22.6 \text{ nm}$. Par conséquent le mode retournement correspondant aux nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ est le modèle d'enroulement. Des travaux sur des nanofils de FePt_3 notamment ont abouti à un mode de retournement d'aimantation similaire¹⁵.

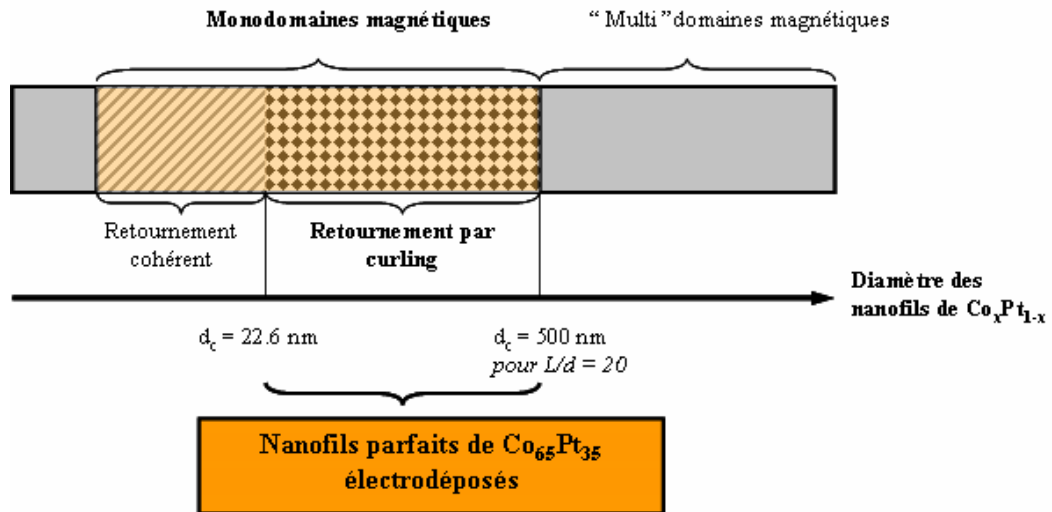


Figure IV-13. Nature magnétique des nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ électrodéposés

Le schéma de la figure IV-13 illustre la nature magnétique et le processus de retournement d'aimantation des nanofils parfaits de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$.

Bien que les défauts cristallins ne soient pas pris en compte dans le modèle de Curling, il est néanmoins intéressant d'y confronter les résultats expérimentaux. La variation de H_c selon le modèle de curling de la figure IV-14 est identique à celui de la figure IV-12, à la différence que la contribution magnétocristalline a été prise en compte, ce qui conduit à :

$$H_c = \frac{2\pi kA}{M_s} \frac{1}{R^2} + \frac{2K_u}{M_s} = \frac{8\pi kA}{M_s} \frac{1}{d^2} + \frac{2K_u}{M_s}$$

où le seul paramètre à ajuster du modèle est la valeur de la constante d'échange A . La meilleure modélisation donne une valeur de $A = 8.1 \cdot 10^{-7} \text{ erg.cm}^{-1}$, qui est en bon accord avec les résultats obtenus pour la plupart des matériaux ferromagnétiques (A de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$ ⁸).

La Figure IV-14 présente les variations du champ coercitif des nanofils de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$ en fonction de leur diamètre moyen, pour un champ appliqué selon l'axe de révolution des

nanofils. La décroissance hyperbolique des valeurs expérimentales est en bon accord avec le modèle semi-théorique d'enroulement. Une deuxième hyperbole relie les points expérimentaux afin de mieux rendre compte de la bonne adéquation des résultats.

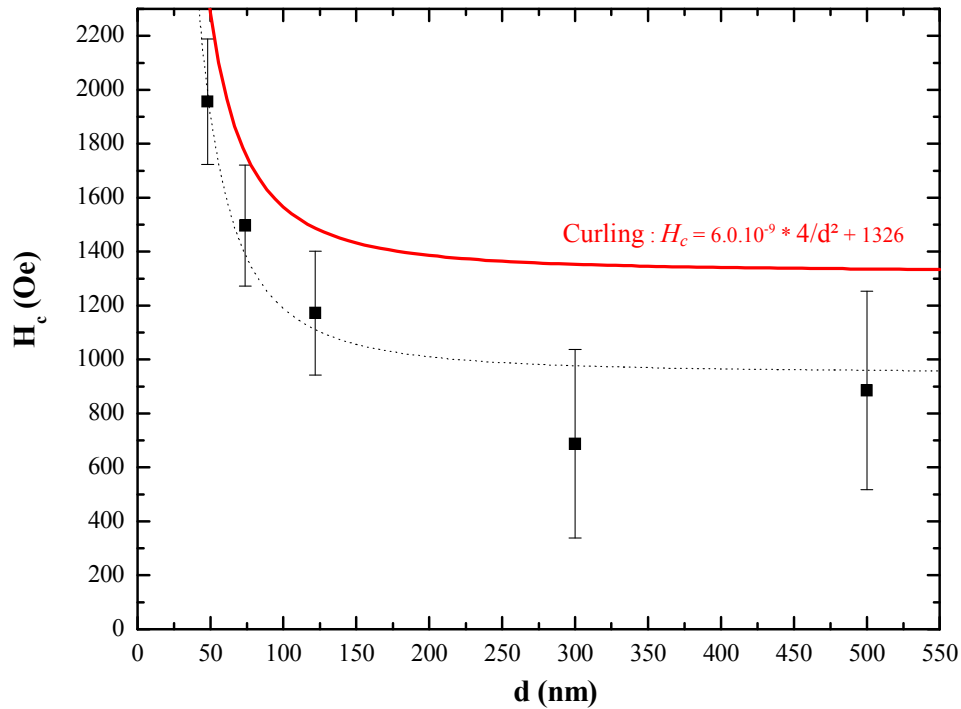


Figure IV-14. Variations à température ambiante du Champ coercitif des nanofils de Co₆₅Pt₃₅ en fonction de leur rayon moyen, pour un champ appliqué suivant l'axe des nanofils

Si l'on compare les résultats expérimentaux avec le modèle, on constate un écart relativement important. Il est important de rappeler que les modèles proposés précédemment pour le retournement d'aimantation ne considèrent pas les défauts cristallins, ni les interactions dipolaires. Leur prise en compte peut notamment abaisser la barrière d'énergie de formation d'un domaine magnétique et ainsi favoriser la nucléation d'une région magnétique d'aimantation opposée à M_s . Ils contribuent dans ce cas à une diminution de la valeur du champ coercitif. Une relation empirique largement utilisée pour prendre en compte les défauts est la suivante^{16,17} :

$$H_c = \alpha \frac{2K_1}{M_s} - N_{eff} M_s \quad \text{où } \alpha \text{ est un paramètre dépendant de la microstructure du matériau (et$$

de la température), N_{eff} est le facteur démagnétisant local moyen. Cette relation corrige la

relation théorique de Stoner-Wohlfart donnant ainsi des valeurs de champ avoisinant les valeurs expérimentales. D'autres modèles empiriques sont également utilisés, cf. R. Skomski *et al.*¹⁸.

IV.2.3. Aimantation rémanente

Pour les media de stockage d'information, l'aimantation rémanente (M_r) est une donnée fondamentale dont la valeur doit être élevée. La figure IV-17 représente la variation de l'aimantation rémanente normalisée par rapport à l'aimantation à saturation (M_r / M_S), en fonction du diamètre moyen des nanofils pour une stoechiométrie de $\text{Co}_{65}\text{Pt}_{35}$. Ces mesures ont été effectuées par application d'un champ extérieur parallèle à l'axe de révolution des nanofils.

La variation de l'aimantation rémanente est inversement proportionnelle au diamètre moyen des nanofils. Autrement dit, les nanofils de faibles diamètres contribuent à des valeurs d'aimantation rémanente élevée, dépassant les 0.8. La décroissance de l'aimantation rémanente de nanofils ferromagnétiques, à mesure que le diamètre moyen augmente, est liée dans la majeure partie des cas, à l'anisotropie de forme. En première approximation, si l'on considère uniquement l'anisotropie de forme plus le rapport longueur/diamètre (L/d) des nanofils augmente, plus l'énergie démagnétisante diminue suivant leur axe de révolution. Or le rapport L/d est d'autant plus grand que le diamètre des fils est faible. Ainsi, plus le diamètre est petit, plus l'énergie libre magnétique suivant leur axe de révolution est faible et plus l'aimantation rémanente suivant ce même axe est importante. L'alignement des moments magnétiques suivant l'axe des nanofils constitue alors un état de minimum énergie.

Cette approche phénoménologique peut tout à fait s'appliquer ici, mais n'explique pas la faible valeur de rémanence observée pour les fils de diamètre moyen de 300 nm. Une des raisons à cela est que dans l'approche précédente, l'énergie magnétocristalline n'est pas prise en compte. L'ordre de grandeur de K_u ($6 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$) déterminé précédemment, montre que pour des nanofils de faible diamètre la contribution magnétocristalline est faible devant la contribution magnétostatique (pour un nanofil infiniment long, $E_{DM} = \pi M_S^2 \approx 2.66 \cdot 10^{+6} \text{ erg.cm}^{-3}$). De plus, l'axe de facile aimantation magnétocristallin $\langle 111 \rangle$ des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc, coïncide avec la direction de croissance privilégiée des nanofils.

Ainsi, les contributions d'anisotropie de forme et magnétocristalline tendent toutes deux à minimiser l'énergie libre magnétique suivant l'axe des fils. Il en résulte donc une forte aimantation rémanente.

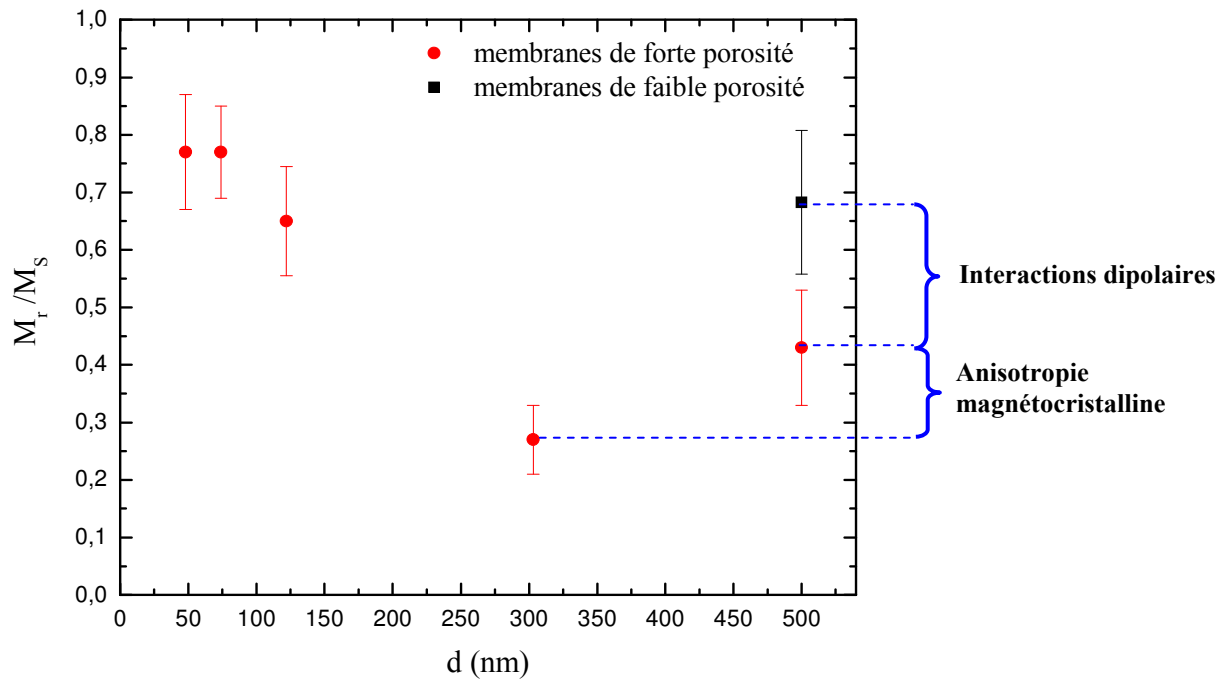


Figure IV-15. Variation de l'aimantation rémanente en fonction du diamètre moyen des nanofils de Co₆₅Pt₃₅, pour un champ extérieur appliqué parallèlement à l'axe de révolution des fils

En revanche pour des diamètres de l'ordre de 300 nm, la contribution magnétocristalline ne peut plus être négligée d'autant plus que les nanofils de diamètre 300 nm ne sont pas texturés. Il existe alors une compétition entre énergie de forme et énergie magnétocristalline. Une simulation d'un cycle d'hystérésis (Figure IV-16), réalisée à l'aide du logiciel OOMMF¹⁹, permet de se rendre compte de l'importance de la prise en compte de cette énergie pour des diamètres importants (Le logiciel OOMMF permet de réaliser des calculs micromagnétiques. Ces calculs consistent par une méthode itérative à minimiser l'énergie libre magnétique). Le cycle simulé de la figure IV-16 correspond à un nanofil individuel de diamètre 220 nm et de longueur 2500 nm. Le nanofils a été décomposés en différentes cellules de faibles dimensions (5*5*20 nm) afin d'approcher au mieux la forme d'un nanofil. Les paramètres ayant servis à la simulation sont les suivants :

$$K_u = 6 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}, \quad M_S = 920 \text{ emu.cm}^{-3}, \quad A = 1 \cdot 10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$$

Afin de tenir compte de l'absence de texture des nanofils élaborés dans les membranes M 200, la direction de l'axe de facile aimantation magnétocristallin des cellules a été choisie aléatoire dans le calcul.

Le cycle simulé donne une rémanence normalisée de l'ordre de 0.55, légèrement supérieure à la valeur moyenne expérimentale de 0.3. La simulation est cependant en bon accord avec le cycle mesuré sur un réseau de nanofils (M 200) (*cf.* Figure IV-16).

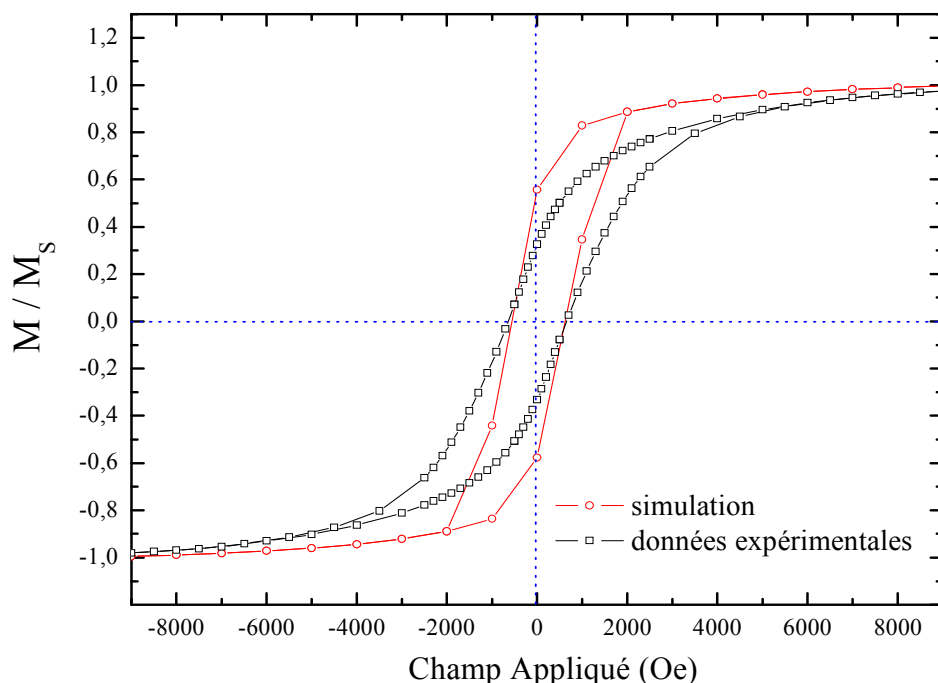


Figure IV-16. Comparaisons du cycle d'hystérésis d'un réseau de nanofils élaborés dans des membranes de type M 200 avec un cycle simulé d'un nanofil individuel de diamètre 220 nm

Il faut cependant noter qu'un second aspect peut tendre à diminuer légèrement la valeur de M_r / M_s observée pour les nanofils de diamètre 300 nm : les interactions dipolaires entre nanofils voisins. Le tableau III-1 du chapitre III, montre que la porosité des membranes de type M 200, est légèrement supérieure aux autres membranes (15.9 % au lieu de 11.7 % pour les membranes de type M 90 par exemple). La comparaison sur la figure IV-15 de deux types de membranes ayant des porosités très différentes (29.5 % et 0.4 %), mais un même diamètre moyen (500 nm) montre l'influence de cette interaction sur l'aimantation rémanente.

IV.3. Discussion des résultats expérimentaux, influence de la stoechiométrie sur les propriétés magnétiques

Des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ de différentes stoechiométries, ont été élaborés à l'aide d'électrolytes ajustés à différents pH. Les réseaux de nanofils caractérisés dans ce paragraphe ont les compositions suivantes : 57, 70, et 81 % atomique de Co (*cf.* chapitre III, page 83). En outre, des nanofils de différent diamètre moyen ont été élaborés : 50 nm, 75 nm et 95 nm. Les mesures de cycle d'hystérésis de la Figure IV-17 ont été effectuées à température ambiante avec un champ extérieur appliqué parallèlement à l'axe de révolution des nanofils.

Quel que soit le diamètre des nanofils, le champ coercitif est de plus en plus faible à mesure que le pourcentage de Co dans l'alliage diminue. Pour les nanofils de 50 nm de diamètre, les valeurs du champ coercitif sont 957 Oe, 1812 Oe et 2513 Oe pour les compositions respectives $\text{Co}_{57}\text{Pt}_{43}$, $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$, et $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$.

Les valeurs du champ coercitif sont liées à la valeur de l'aimantation à saturation (mais ne lui sont pas nécessairement directement proportionnelles). Les travaux *ab initio* de Ghosh *et al.*²⁰, ainsi que ceux de Razee *et al.*^{6,7}, ont montré que le moment magnétique moyen du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc croît avec la teneur en Co de l'alliage. Lorsque la concentration en Co passe de 40 % atomique à 60 % atomique, le moment magnétique moyen varie de 0.75 à 1.2 (μ_B/atome). Selon ces travaux, l'aimantation à saturation de l'alliage augmente avec la teneur en Co. Les résultats obtenus sur les couches minces confirment ces calculs *ab-initio* (*cf.* chapitre II, tableau II-3). Il semble donc que le champ coercitif soit directement proportionnel à l'aimantation à saturation. Cependant, la relation liant le champ coercitif et l'aimantation à saturation, dépend du mode de renversement de l'aimantation. Or dans le modèle de Curling, H_c est inversement proportionnel à M_s . Ainsi, bien que le modèle de Curling soit en bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées (*cf.* Figure IV-14), il existe une contradiction avec l'évolution du champ coercitif en fonction de la stoechiométrie. La prise en compte de ces imperfections dans le modèle de retournement d'aimantation permettrait sans doute d'éclaircir les précédents résultats. En effet, il a été clairement mis en valeur, dans l'étude structurale par microscopie électronique que l'alliage de $\text{Co}_{57}\text{Pt}_{43}$ possède une densité de défauts cristallins bien supérieure aux nanofils de $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ par exemple. Ces défauts peuvent jouer un rôle très important dans la diminution de la valeur du champ coercitif. Une étude

plus approfondie de la corrélation des valeurs du champ coercitif avec les variations de stoechiométrie devra être menée pour éclaircir ces résultats.

Notons que l'influence de la stoechiométrie sur l'aimantation rémanente n'est pas aussi flagrante. L'aimantation rémanente est quasi constante pour les composition $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ et $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$. Elle est cependant relativement faible pour les nanofils de composition $\text{Co}_{57}\text{Pt}_{43}$: 0.67 pour les nanofils de 50 nm de diamètre moyen à 0.39 pour ceux de 95 nm. Il est cependant relativement difficile de donner une explication précise de ces variations.

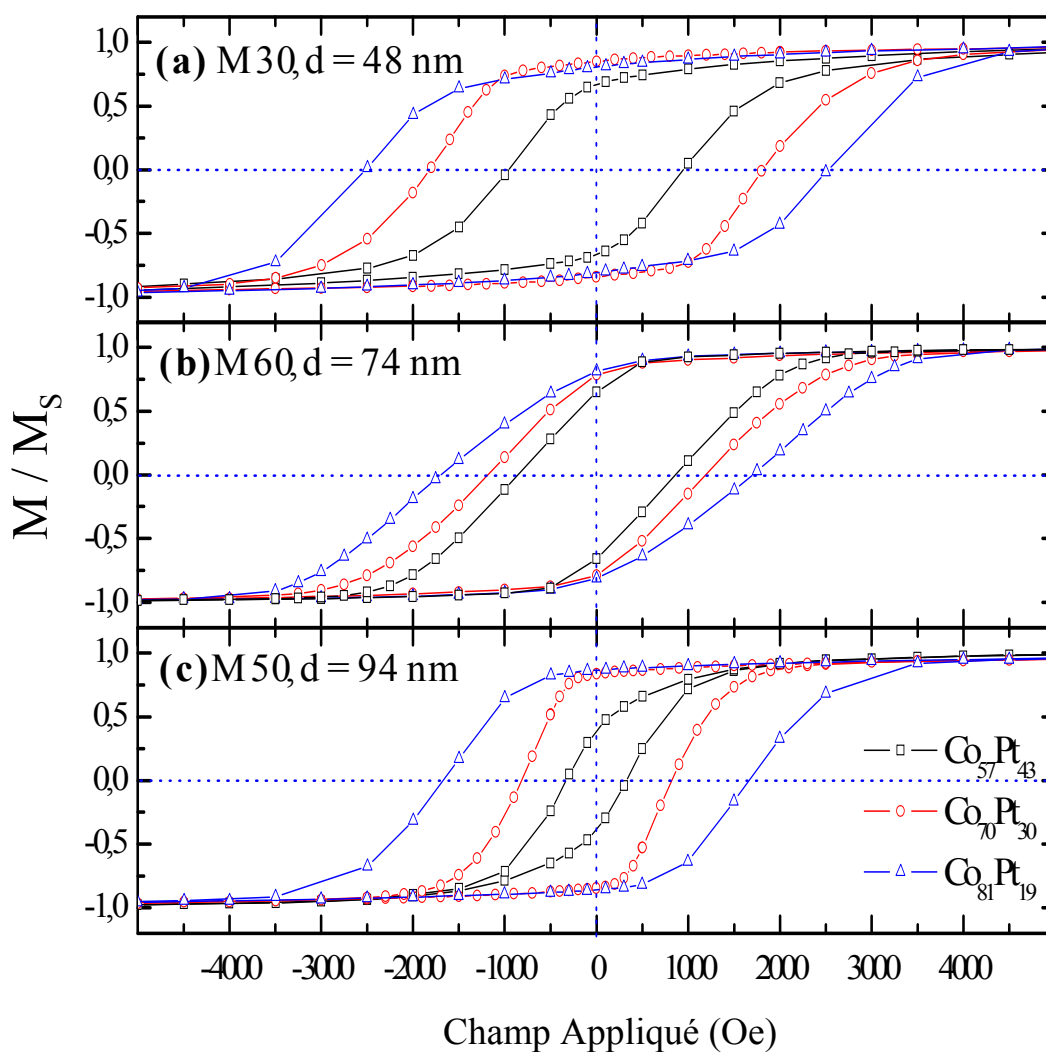


Figure IV-17. Cycles d'hystérésis, à température ambiante, de réseaux de nanofils enchevêtrés dans des membranes de type M 30 (a), M 60 (b) et M 50 (c), dont les compositions sont : $\text{Co}_{57}\text{Pt}_{43}$ (carrés), $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{30}$ (cercles) et $\text{Co}_{81}\text{Pt}_{19}$ (triangles)

Conclusion

Les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc élaborés dans les membranes de polycarbonate peuvent être considérés comme des monodomains magnétiques sur toute la gamme de diamètres choisis. En outre, la détermination expérimentale des grandeurs magnétiques physiques propres à l'alliage CoPt cfc, a permis une meilleure interprétation du comportement magnétique, à savoir :

- Le retournement d'aimantation des nanofils se produit par enroulement des spins
- Le renforcement de l'anisotropie de forme (bien connue pour les nanofils) par l'anisotropie magnétocristalline est mis en évidence par une augmentation de l'aimantation rémanente des nanostructures fortement texturées.

Cette étude des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc renforce notamment l'hypothèse d'une compétition entre l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnétocristalline avancée au chapitre II pour expliquer la forte valeur de champ coercitif dans la direction perpendiculaire aux films minces.

Références bibliographiques

- ¹ C. Meneghini, M. Maret, V. Parasote, M. C. Cadeville, J. L. Hazemann, R. Cortes, and S. Colonna, *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics*, 7, 347 (1999)
- ² C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^{ème} Edition, Dunod
- ³ D. Weller, H. Brändle, G. Gorman, C.-J. Lin and H. Notarys, *Applied Physics Letters*, 61, 2726 (1992)
- ⁴ <http://www.scioncorp.com>
- ⁵ J. A. Osborn, *Physical Review*, 67, 351 (1945)
- ⁶ S. S. A. Razee, J. B. Staunton, F.J. Pinski, B. Ginatempo and E. Bruno, *Journal of Applied Physics*, 83 (11), 7097 (1998)
- ⁷ S. S. A. Razee, J. B. Staunton, F.J. Pinski, B. Ginatempo and E. Bruno, *Physical Review B*, 64, 014411-1 (2001)
- ⁸ R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials : Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2000)
- ⁹ A. Encinas-Oropesa, M. Demand, U. Ebels, I. Huynen and L. Piraux, *Journal of Applied Physics*, 89, 6704 (2001)
- ¹⁰ D. J. Sellmyer, M. Zheng and R. Skomski, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, R433 (2001)
- ¹¹ R. Ferré, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux and S. Dubois, *Physical Review B*, 56, 14066 (1997)
- ¹² S. Pignard, G. Goglio, A. Radulescu, L. Piraux, S. Dubois, A. Declémy and J. L. Duvail, *Journal of Applied Physics*, 87 (2), 824 (2000)
- ¹³ T. G. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, M. Kröll, M. Raa, and L. J. de Jongh, *Physical Review B*, 67, 014402 (2003)
- ¹⁴ *Magnétisme I*, sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserie, EDP Sciences (2000)
- ¹⁵ F. Li and L. Ren, *Physica statu solidi A*, 193, 196 (2002)
- ¹⁶ H. Kronmüller, K.-D. Durst and M. Sagawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 74, 291 (1988)
- ¹⁷ H. Kronmüller and M. Bachmann, *Physica B*, 306, 96 (2001)
- ¹⁸ R. Skomski, H. Zeng and D. J. Sellmyer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 249, 175 (2002)
- ¹⁹ <http://math.nist.gov/oommf/software.html>
- ²⁰ S. Ghosh, C. B. Chaudhuri, B. Sanyal, A. Mookerjee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 234, 100 (2001)

Chapitre V

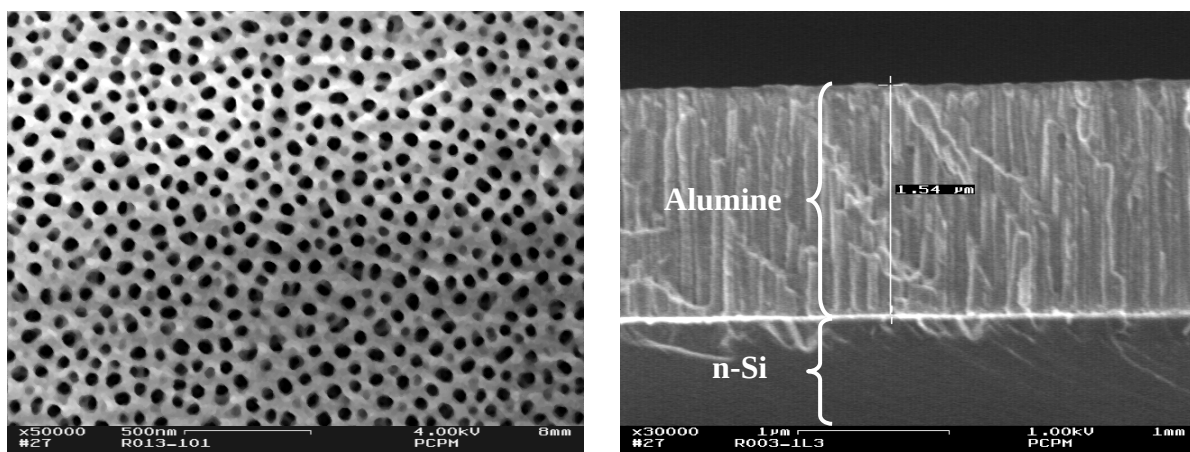
Etude des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés

D'après les travaux de Weller *et al.*¹, les futurs media d'enregistrement perpendiculaire, devront posséder des champs coercitifs dépassant les 4 kOe afin de pouvoir prétendre à une possibilité de stockage sur dix ans. Bien que l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ cfc soit d'ores et déjà un matériau ferromagnétique dur, de nombreux travaux montrent que les caractéristiques magnétiques de la phase $L1_0$ de structure fct ordonnée sont nettement plus intéressantes que celles de la phase cfc métastable (*cf.* chapitre I, page 23). Cette différence est liée à la forte anisotropie magnétocristalline de la phase ordonnée, qui est 10 à 20 fois plus grande que celle de la phase cfc. Ce chapitre est alors consacré à l'étude préliminaire de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés – préliminaire, car l'obtention de la phase $L1_0$ dans les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ n'est que partielle à l'heure actuelle.

V.1. Elaboration de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés dans les membranes d'alumine supportées

Rappelons que les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ électrodéposés possèdent une structure cfc métastable. L'obtention de la phase ordonnée $L1_0$ dans ces nanofils électrodéposés nécessite un traitement thermique au-delà de 700°C. Les membranes de polycarbonate ne résistant pas à des températures supérieures à 140°C², des membranes nanoporeuses d'alumine ont été utilisées pour synthétiser des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ dans de nouvelles conditions d'électrolyse.

Les membranes utilisées dans cette étude ne sont pas commercialisées. Elles sont réalisées au PCPM de Louvain-La-Neuve (Be). La particularité de ces membranes d'alumine réside dans le fait qu'elles sont élaborées sur un substrat monocristallin de silicium fortement dopé ; ces membranes sont dites supportées. Une couche d'aluminium de 1.2 μm est évaporée sur le substrat avant d'être anodisée pour former une membrane d'alumine d'épaisseur 1.5 μm (Figure V-1). Le rôle de cathode est alors joué par le Si dopé.



**Figure V-1. Images MEB d'une membrane d'alumine supportée par du Si dopé
(a) vue plane, (b) vue transverse**

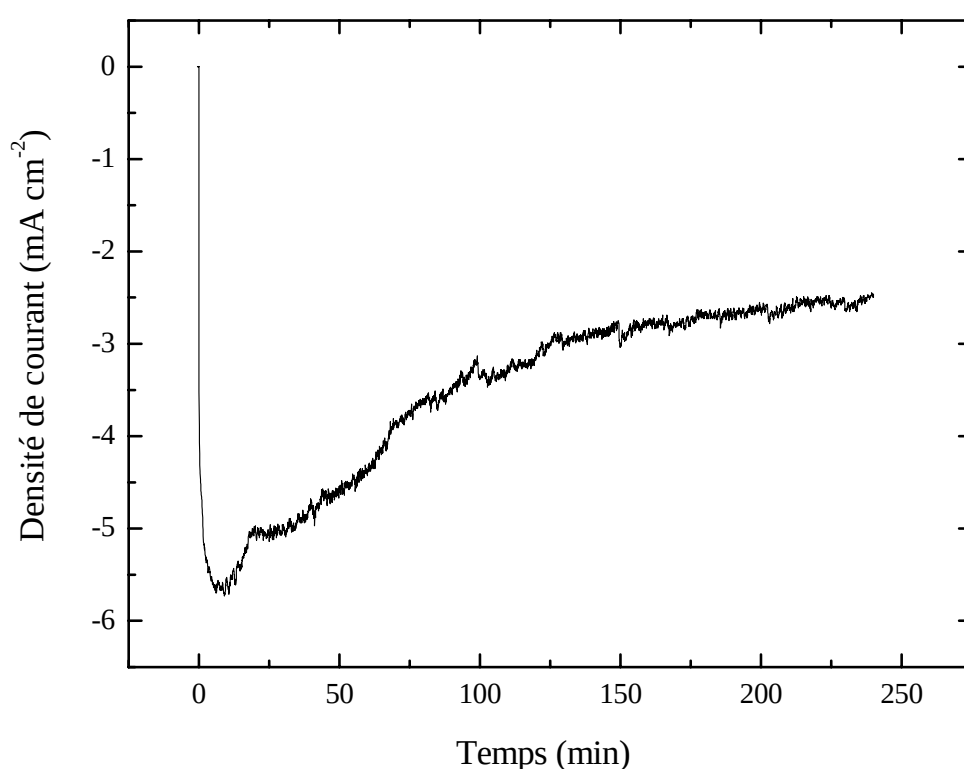
Les caractéristiques expérimentales de ces membranes supportées sont présentées dans le tableau V-1. La procédure d'évaluation de ces caractéristiques est la même que pour les membranes de polycarbonate (*cf.* chapitre III, page 70).

Diamètre expérimental (nm)	Epaisseur expérimentale (μm)	Porosité	$d_{\text{centre-centre}}$ (nm)
65	1.5	33~50 %	108

Tableau V-1. Caractéristiques expérimentales des membranes d'alumine supportée

La composition de l'électrolyte pour un alliage CoPt est la suivante : 0.01M de CoSO_4 (sulfate de cobalt (II), Aldrich), 0.01 M de $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ (diamminedinitritoplatinum (II), Aldrich), 0.085 M de NaCH_3COO (acétate de sodium, Aldrich), 0.052 M de $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3$ (triéthanolamine, Aldrich), et 0.094 M de Na_2CO_3 (carbonate de sodium, Aldrich). Les concentrations en espèce active peuvent être modifiées afin d'obtenir un alliage de composition souhaitée. Les variations du courant de dépôt en fonction du temps, à un potentiel fixé à -850 mV (vs Ag/AgCl), sont présentées sur la figure V-2. Il est important de souligner que la forte porosité des membranes d'alumine ne permet pas de constater l'augmentation de la densité de courant dès lors que le dépôt atteint la surface. En effet, l'évolution de surface n'est pas assez conséquente. C'est alors par vérification au microscope électronique à balayage que l'on juge du temps nécessaire de déposition pour obtenir la longueur souhaitée des nanofils.

Les conditions de dépôt électrochimique ont dû être optimisées afin de ne pas endommager les membranes d'alumine. Pour obtenir un alliage equiatomique CoPt, le pH a été ajusté à 6.3 au lieu de 4.8 avec les membranes de polycarbonate. La raison de cette modification est l'attaque des membranes d'alumine à pH fort acide ou fort basique. Un pH neutre permet de préserver les membranes. En outre, l'attaque de l'alumine est plus rapide à haute température. Ainsi les dépôts ont été effectués à 25°C au lieu de 60°C destinée aux membranes de polycarbonate. Grâce à l'effet compensateur des deux modifications, la stoechiométrie du composé CoPt est quasiment inchangée dans les nanofils fabriqués avec les membranes d'alumine supportées.



**Figure V-2. Courbe I(t) lors de l'électrodéposition de nanofils de Co_xPt_{1-x} dans une membrane d'alumine supportée.
Potentiel imposé -850 mV (vs Ag/AgCl), température 25°C et pH 6.3.**

V.2. Etude de la transition de phase cfc→fct en fonction des conditions de traitement thermique

V.2.1. Les premiers essais

Il est important de souligner que l'obtention de la phase ordonnée $L1_0$ n'est pas chose facile. Nos premiers essais de traitement thermique, effectués à la fois sur les couches minces et les nanofils de Co_xPt_{1-x} , n'ont pas donné de résultats très probants.

Dans le cas des couches minces, les meilleurs résultats ont été obtenus dans un alliage de composition $Co_{55}Pt_{45}$ qui a subi un traitement thermique à $700^\circ C$ pendant 60 minutes avec une vitesse de montée en température de $10^\circ C/min$ (relativement lente). La figure V-3 montre les spectres de diffraction de rayons X de cet alliage enregistrés avant et après recuit. A l'état brut d'électrodéposition, seule la phase cfc métastable existe, comme indiqué par la raie $(002)_{CoPt}$ situé dans la gamme d'angles $2\theta = 46^\circ \sim 53^\circ$. Or après recuit, trois pics significatifs ont été enregistrés dans la même zone. On observe notamment le dédoublement du pic $(002)_{CoPt}$ en $(200)_{CoPt}$ et $(002)_{CoPt}$ signifiant que la symétrie cubique de la phase cfc est cassée. Après avoir vérifié les valeurs des paramètres du réseau a et c quadratique avec les angles correspondant aux raies $(200)_{CoPt}$ et $(002)_{CoPt}$, le changement de phase cfc → fct ($L1_0$) a bien été confirmé. Cependant, ces deux pics *propres* de la phase $L1_0$ sont de très faible intensité par rapport au pic (111) commun de la phase cfc et $L1_0$. On en conclut que la proportion de la phase ordonnée, après un recuit à $700^\circ C$ pendant 60 min, est relativement faible dans les films minces de Co_xPt_{1-x} . En outre, ce traitement thermique a fait apparaître des pics correspondant au Pt pur. Il n'est donc pas étonnant que les mesures magnétiques de ces échantillons n'aient donné aucun résultat satisfaisant.

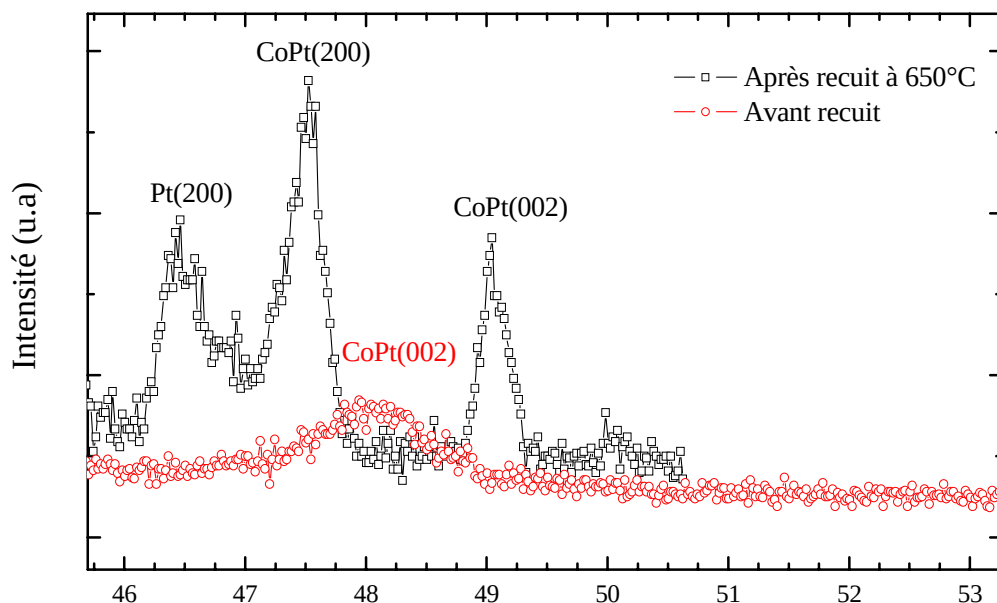


Figure V-3. Comparaison de diffractogrammes d'un film $\text{Co}_{55}\text{Pt}_{45}$ avant et après recuit thermique à 700 °C pendant 60 min.

En ce qui concerne les premiers résultats de traitement thermique effectué sur les nanofils dans les mêmes conditions de recuit, non seulement l'obtention de la phase L1_0 s'avérait un échec, mais en plus la nanostructure de l'échantillon établie lors de l'électrodéposition s'est vue détruire au fur et à mesure du prolongement du temps de recuit. Les observations microscopiques en fournissent les preuves. La figure V-4 montre les images MEB prises en vue transverse des nanofils enrobés dans des membranes supportées, avant et après un traitement thermique à 700°C avec une durée de temps variable. L'évolution de la nanostructure y est clairement démontrée : au bout de 45 minutes de recuit (figure V-4(b)) les nanofils commencent très légèrement à se fragmenter, alors qu'au bout de 210 minutes ces nanofils s'effondrent complètement (figure V-4c).

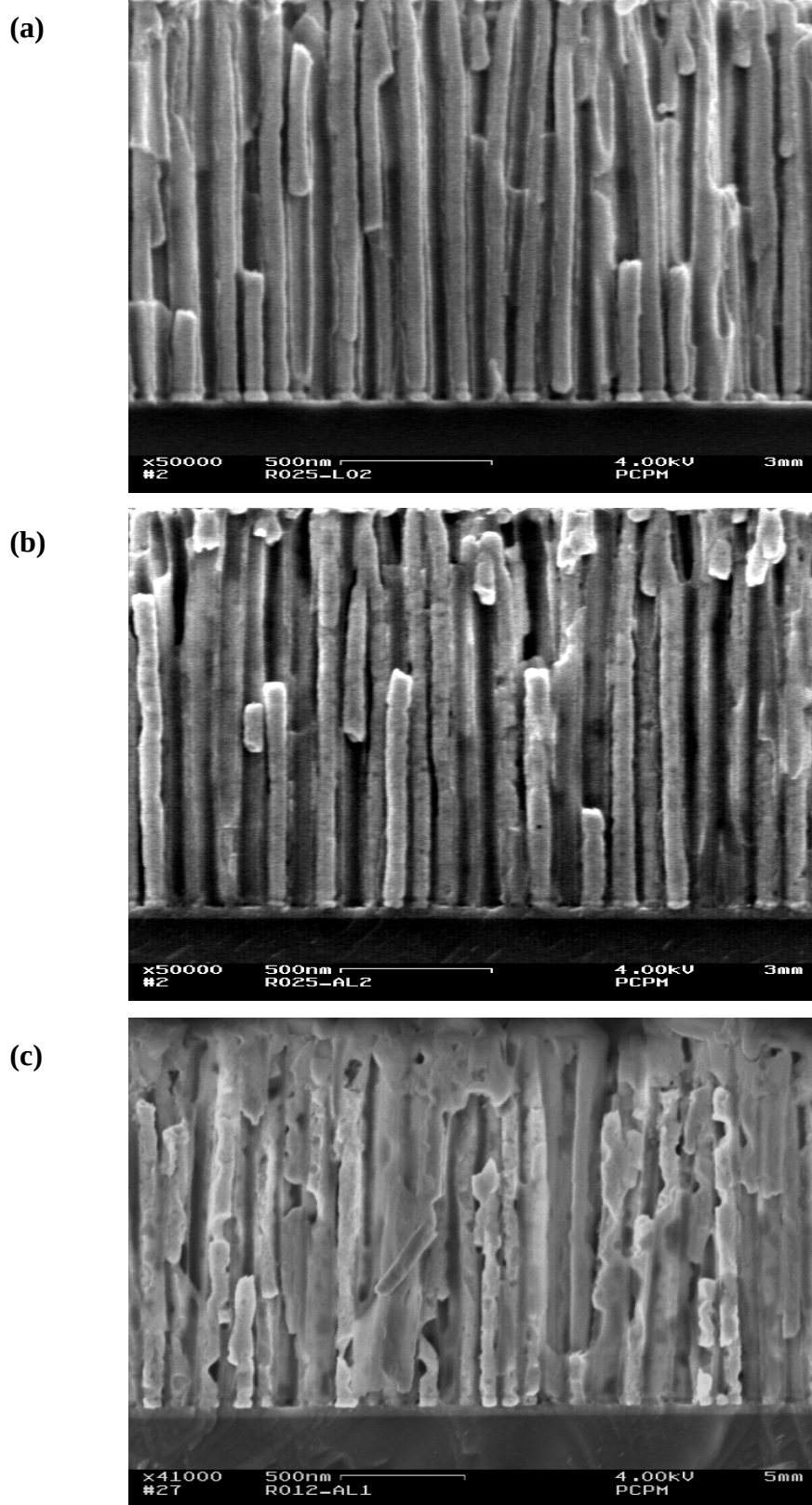


Figure V-4. Images MEB en vue transverse de nanofils de $\text{Co}_{46}\text{Pt}_{54}$ enchevêtrés dans des membranes d'alumine supportées.

- (a) à l'état brut d'électrodéposition ;
- (b) recuit à 700°C, 45 min ;
- (c) recuit à 700°C, 210 min.

La figure V-5 montre quatre images TEM prises sur des nanofils de composition $\text{Co}_{30}\text{Pt}_{70}$ après un traitement thermique à 700°C pendant 30 min. et 75 min ((c) et (d)), respectivement (notons que les traitements thermiques ont été effectués directement sur des grilles TEM de nickel). On constate que, i) ces recuits font changer d'abord la forme des nanofils : des rétrécissements importants conduisant à des joints de grains ont été clairement mis en évidence et indiqués par des flèches dans les figures (a) et (b) ; ii) ces recuits font grossir la largeur des défauts d'empilement (cf. la zone encerclée dans la figure (b)) en même temps que la formation et l'accroissement des nouveaux grains (b) ; iii) si le temps de recuit est prolongé (>70 min), la forme initiale des nanofils ne se tient plus et les fils sont brisés et transformés en gros grains équiaxiaux faiblement reliés entre eux (Figure V-5 (c) et (d)).

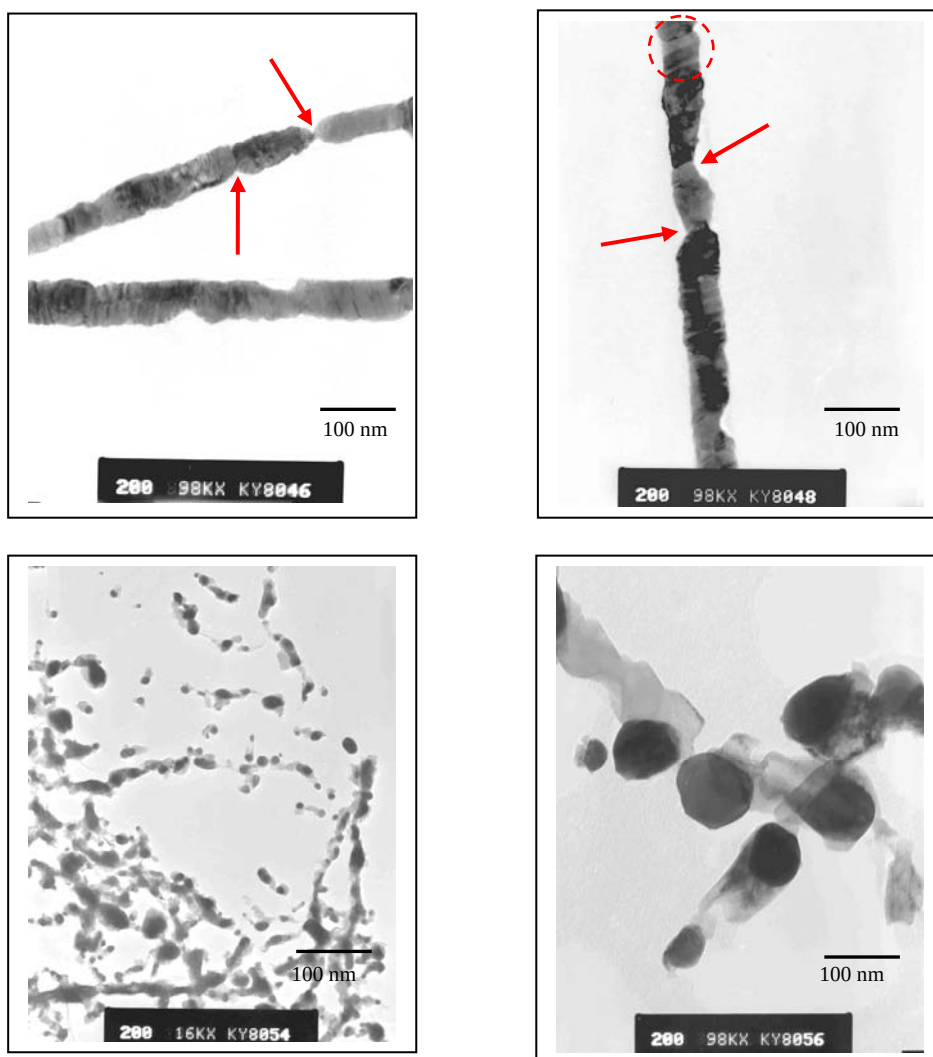


Figure V-5. Images TEM prises sur des nanofils de composition $\text{Co}_{30}\text{Pt}_{70}$ après un traitement thermique à 700°C (a) et (b) recuit pendant 30 min ; (c) et (d) recuit pendant 75 min.

Plusieurs causes pourraient contribuer à la destruction partielle ou complète de la nanostructure établie par électrodéposition :

- 1) les défauts cristallins existant dans les nanofils à l'état brut de dépôt ont un potentiel non négligeable à fragiliser les liens entre les différentes parties d'un fil. Ils peuvent servir à créer des joints de grain dans la nouvelle phase transformée ;
- 2) le désaccord des mailles entre la phase cfc métastable et les phases ordonnées d'équilibre peut contribuer à la déformation de la nanostructure ;
- 3) l'éventuel piégeage de bulles d'hydrogène dans les pores et dans la surface des fils peut entraîner une force explosive détruisant d'abord le réseau des nanofils au sein d'une membrane supportée puis les nanofils eux-mêmes.

V.2.2. Obtention partielle des phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ dans les nanofils

V.2.2.1. Nouveau procédé de traitement thermique

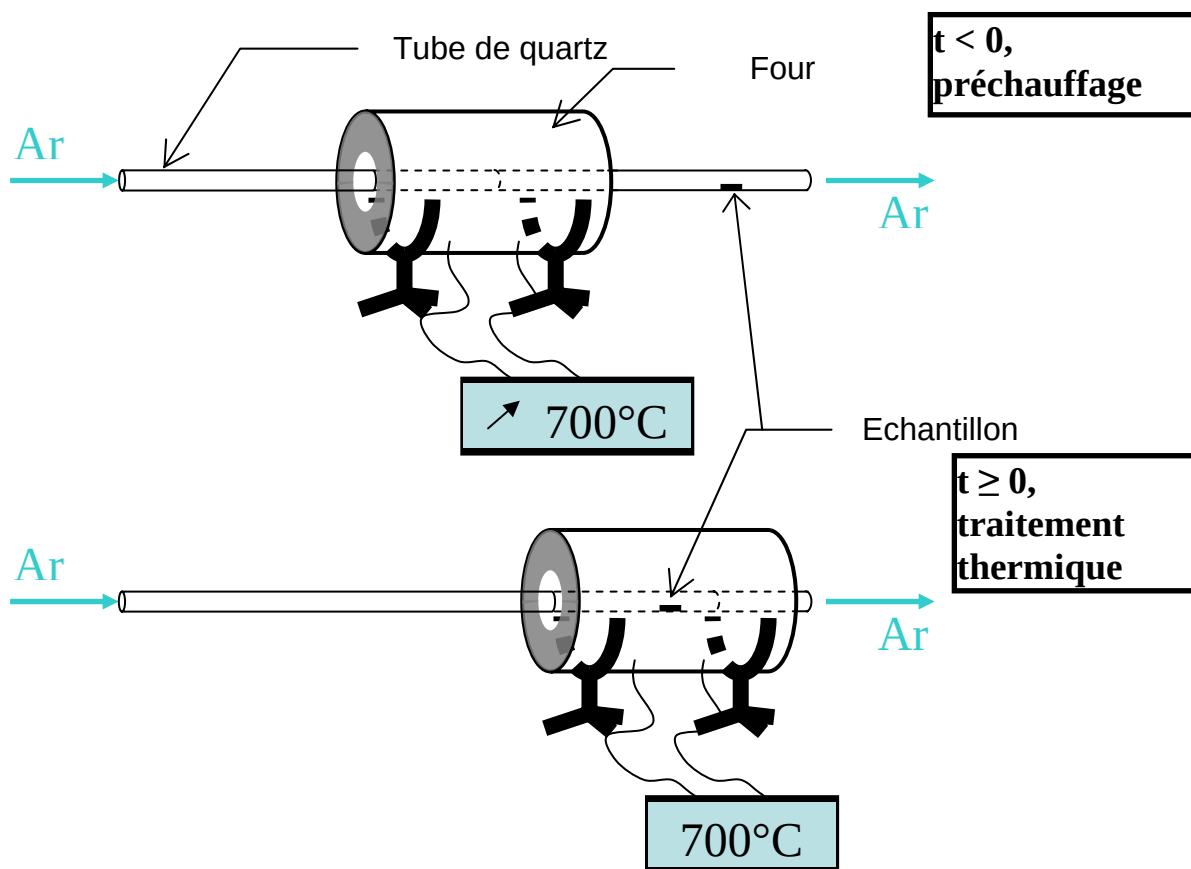


Figure V-6. Protocole de traitement rapide effectué à l'aide d'un four tubulaire
(a) préchauffage du four, (b) introduction de l'échantillon, traitement thermique

Après certains essais sans réel succès, nous avons finalement obtenu les phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ par un procédé de recuit légèrement différent de celui effectué auparavant. Bien que d'un point de vue thermodynamique l'ordre augmente avec la durée du recuit³, certains groupes de recherches ont montré d'intéressantes propriétés pour des nanopoudres de Co_xPt_{1-x} avec des temps de recuit optima de 10 min⁴. Nous avons alors mis au point un nouveau procédé de traitement thermique, notamment en accélérant la vitesse de chauffage qui précède le recuit à 700°C.

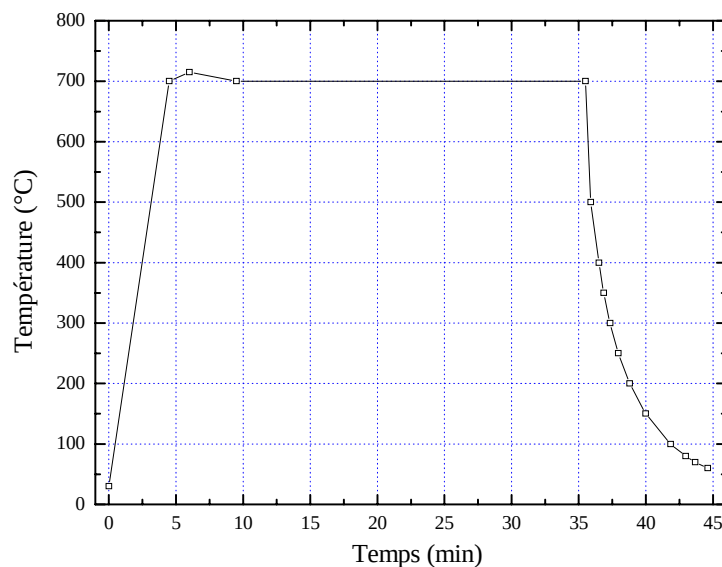


Figure V-7. Conditions expérimentales du traitement thermique effectué sur les nanofils de Co_xPt_{1-x}

V.2.2.2. Mise en évidence des phases ordonnées par diffraction de rayons X

La figure V-8 présente deux diffractogrammes caractéristiques des phases ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ obtenues après recuit thermique rapide sur des nanofils de Co_xPt_{1-x} de diamètre moyen 80 nm. Les pics fondamentaux relatifs à des réflexions existant déjà pour l'alliage cfc désordonné, tels le (111) et le (200), sont notés d'un indice f. L'apparition des pics de surstructure (001) et (110) notamment, confirme l'existence d'une phase ordonnée. Ces pics sont notés d'un indice s.

Le diffractogramme (a) montre les raies de la phase ordonnée $L1_0$, et le diffractogramme (b) celle de la phase ordonnée $L1_2$. Rappelons que la phase ordonnée $L1_0$ est de structure quadratique (ou tétragonale), tandis que la phase ordonnée $L1_2$ est de structure cubique

primitive. Lors du changement de phase cfc $\rightarrow$ L1₀, il y a une perte de la symétrie cubique, et par conséquent on observe un dédoublement du pic (200); en revanche, pour la transformation de phase cfc $\rightarrow$ L1₂, la symétrie cubique étant conservée il n'y a pas de dédoublement du pic (200) observable. Seule l'apparition de pics de surstructure tels le (001) et le (110) démontre l'existence de cette phase ordonnée.

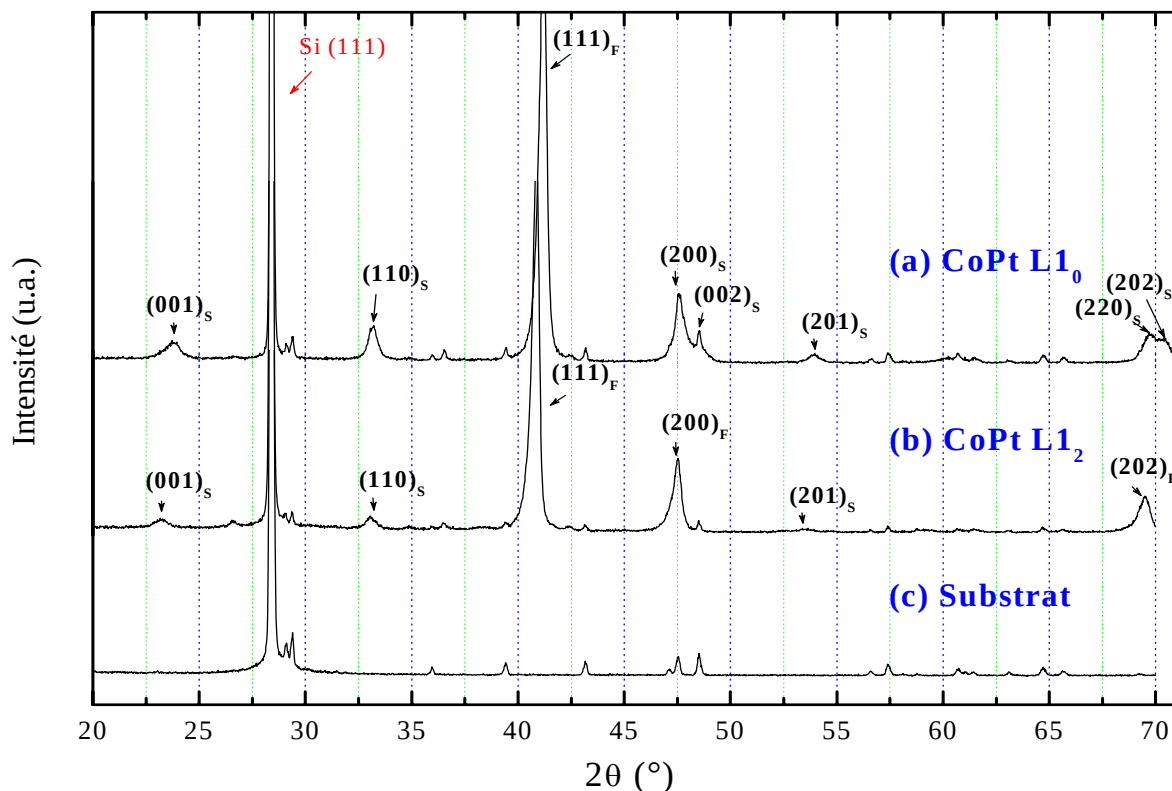


Figure V-8. Diffractogrammes de nanofils de 80 nm de diamètre moyen, après traitement thermique à 700 °C pendant 45 min.
(a) Phase ordonnée L1₀ obtenue dans des nanofils de Co₄₇Pt₅₃
(b) Phase ordonnée L1₂ obtenue dans des nanofils de Co₄₅Pt₅₅ par un procédé de recuit différent (cf. tableau V.2)

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres du réseau de L1₀ et L1₂, le logiciel *Cellref*⁵ a été utilisé. Ce logiciel permet d'affiner les paramètres de maille d'une structure envisagée en minimisant la différence moyenne, $\Delta(2\theta)_{moyen}$, entre les pics du diffractogramme théorique et les pics du diffractogramme observé. Plus la valeur de $\Delta(2\theta)_{moyen}$ est faible, plus la maille correspond à la structure envisagée. Par exemple, pour l'échantillon de composition Co₄₇Pt₅₃, après affinement des paramètres de maille, la valeur de $\Delta(2\theta)_{moyen}$ est seulement de 0.026 alors qu'elle est de 0.279° avec L1₂. La structure expérimentale est ainsi considérée plus proche de la phase L1₀ que de la phase L1₂.

L'échantillon est donc identifié comme la phase $L1_0$. Les résultats obtenus, pour trois échantillons de composition $Co_{45}Pt_{55}$, $Co_{47}Pt_{53}$ et $Co_{45}Pt_{55}$, sont résumés dans le tableau V-2.

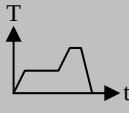
	$L1_2$	$L1_0$	Conclusion
$Co_{45}Pt_{55}$ 	$a = 3.8255 \text{ \AA}$	$a = 3.8246 \text{ \AA}$ $c = 3.8297 \text{ \AA}$	<u>Maille cubique</u> $\Rightarrow$ Phase ordonnée $L1_2$
	$\Delta(2\theta)_{moyen} = 0.035$	$\Delta(2\theta)_{moyen} = 0.065$	
$Co_{47}Pt_{53}$ 	$a = 3.7984 \text{ \AA}$	$a = 3.8122 \text{ \AA}$ $c = 3.7316 \text{ \AA}$	<u>Maille quadratique</u> $\Rightarrow$ Phase ordonnée $L1_0$
	$\Delta(2\theta)_{moyen} = 0.242$	$\Delta(2\theta)_{moyen} = 0.001$	
$Co_{50}Pt_{50}$ 	$a = 3.7629 \text{ \AA}$	$a = 3.7816 \text{ \AA}$ $c = 3.6854 \text{ \AA}$	<u>Maille quadratique</u> $\Rightarrow$ Phase ordonnée $L1_0$
	$\Delta(2\theta)_{moyen} = 0.279$	$\Delta(2\theta)_{moyen} = 0.026$	

Tableau V-2. Identification des phases ordonnées obtenues des nanofils de compositions Co_xPt_{1-x} à l'aide du logiciel Cellref

D'après ces résultats expérimentaux, nous constatons que la phase obtenue après recuit est majoritairement $L1_0$ pour des échantillons ayant une concentration atomique proche de 50 % en Co. Ces résultats sont en bon accord avec les phases prévues par le diagramme de phase d'équilibre Co-Pt. Ils restent toutefois qualitatifs. La présence de la phase $L1_2$ pour une composition de $Co_{45}Pt_{55}$ peut-être liée à une éventuelle décomposition spinodale prenant place pendant le pallier effectué à 400°C (cf. tableau V-2).

C. Leroux⁶ a étudié les limites de phases dans le système Co-Pt au voisinage du point triple (point limite des phases $A1$, $L1_0$ et $L1_2$) sur des échantillons massifs. Ses principaux résultats sont résumés ci-dessous en vue de comparaison :

- Pour des recuits effectués à 550°C

$Co_{42}Pt_{58}$: phase $L1_0$ pure

$Co_{40}Pt_{60}$: biphas $L1_0 + L1_2$ où la phase $L1_0$ est fortement majoritaire

$Co_{37}Pt_{63}$: biphas $L1_0 + L1_2$ où la phase $L1_2$ est fortement majoritaire

- Pour des recuits effectués à 727 °C

Co₄₂Pt₅₈ : phase L1₀ pure

Co_{40.5}Pt_{59.5} : biphasé L1₀ + L1₂ où la phase L1₀ est fortement majoritaire

Co_{38.5}Pt_{61.5} : biphasé L1₀ + L1₂ où la phase L1₂ est fortement majoritaire

Nos résultats obtenus pour les nanofils de Co_xPt_{1-x} sont en bon accord avec ces investigations.

V.2.3. Paramètre d'ordre de la phase L1₀, problématique⁷

Bien que le traitement thermique permette d'ordonner la structure des nanofils de Co_xPt_{1-x}, il est difficile d'obtenir à partir de la structure désordonnée cfc une structure purement ordonnée. En d'autres termes, il y a très souvent coexistence de la phase cfc et de la phase fct ou cs⁸. On définit ainsi un paramètre d'ordre S, qui permet de quantifier la proportion de phase ordonnée dans un matériau biphasé. Pour cela, il est nécessaire d'introduire d'abord certaines variables :

α et β : sites occupés par les atomes de Co et Pt, respectivement ;

x_{Co} et x_{Pt} : fraction d'atome de Co et Pt, respectivement ;

y_α et y_β : fraction de sites α et β , respectivement ;

r_α et r_β : fraction de sites α et β occupés par le bon atome ;

w_α et w_β : fraction de sites α et β occupés le mauvais atome

Ainsi, on a

$$x_{Co} + x_{Pt} = 1 \quad \text{et} \quad y_\alpha + y_\beta = 1 \quad \text{et} \quad \begin{cases} r_\alpha + w_\alpha = 1 \\ r_\beta + w_\beta = 1 \end{cases}$$

Pour un échantillon en poudres polycristallines, S est défini de la façon suivante⁹ :

$$S = r_\alpha + r_\beta - 1 = r_\alpha - w_\beta = r_\beta - w_\alpha \quad (V-1)$$

$$\Rightarrow S = \frac{r_\alpha - x_{Co}}{y_\beta} = \frac{r_\beta - x_{Pt}}{y_\alpha} \quad (V-2)$$

Bien entendu, S atteint sa valeur maximale (égale à l'unité) pour un alliage parfaitement ordonné ; S vaut zéro pour un alliage totalement désordonné. Il faut cependant noter que S ne peut être égal à 1 que pour un alliage de composition equiatomique ; dans le cas contraire, même une parfaite répartition des atomes n'aboutit pas à une valeur de S à l'unité.

La détermination expérimentale de S passe par la détermination du facteur de structure. Pour la phase L1₀ du Co_xPt_{1-x}, les facteurs de structure sont évalués de la façon suivante :

$$F_f = 4(x_{Co} f_{Co} + x_{Pt} f_{Pt}) \quad \text{pour les pics fondamentaux} \quad (V-3)$$

$$F_s = 2S(f_{Pt} - f_{Co}) \quad \text{pour les pics de surstructure} \quad (V-4)$$

où f_{Co} et f_{Pt} sont les facteurs de forme du Co et Pt, respectivement.

Par conséquent, le facteur de structure de l'alliage Co_xPt_{1-x} s'exprime par,

$$|F(hkl)|_f^2 = 16(x_{Co} f_{Co} + x_{Pt} f_{Pt})^2 \quad (V-5)$$

$$|F(hkl)|_s^2 = 4S^2(f_{Pt} - f_{Co})^2 \quad (V-6)$$

En déterminant le rapport de l'intensité d'un pic de surstructure sur l'intensité d'un pic fondamental (cf. chapitre I, page 34 pour l'expression de I) on obtient S^2 :

$$S^2 = \frac{I_s}{I_f} * \frac{|F(hkl)|_f^2 \exp\left(-\frac{2B \cdot \sin^2 \theta_f}{\lambda^2}\right) (M.A.L.P)_f}{4(f_{Pt} - f_{Co})^2 \exp\left(-\frac{2B \cdot \sin^2 \theta_s}{\lambda^2}\right) (M.A.L.P)_s} \quad (V-7)$$

En principe, connaissant les valeurs expérimentales de I_s et I_f , θ_s et θ_f , nous pouvons évaluer le paramètre d'ordre S dans nos échantillons partiellement ordonnés. Cependant, cette approche n'est valable que pour des échantillons polycristallins, c'est-à-dire pour des matériaux ne possédant aucune texture. Ce n'est cependant pas le cas des nanofils de Co_xPt_{1-x} qui sont plutôt texturés $\langle 111 \rangle$. L'erreur dans l'éventuelle estimation du paramètre d'ordre peut être alors considérablement accrue, due à l'impossibilité de distinguer le phénomène de texture du phénomène d'ordonnance¹⁰. La détermination expérimentale de S en prenant comme pic fondamental le pic (111) est ainsi sous estimée, car une texture (111) tend à diminuer le rapport $I_s/I_{(111)}$. Faute de temps, nous n'avons pas pu approfondir cette partie de

l'étude pendant la préparation du manuscrit. Il serait pourtant intéressant de pouvoir corréler et comparer l'ordre des nanofils Co_xPt_{1-x} avec l'étude de leurs propriétés magnétiques traitées ci-après.

V.3. Etude des propriétés magnétiques des nanofils élaborés dans des membranes d'alumine

V.3.1. Comparaison avant et après traitement thermique

V.3.1.1. Etude des cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été mesurés à l'aide d'un SQUID 5T. Les mesures ont été effectuées en appliquant le champ extérieur successivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de révolution des nanofils. Les résultats obtenus sur des nanofils $\text{Co}_{47}\text{Pt}_{53}$ mesuré à 300K sont présentés sur la figure V-9. La figure V-9 compare les cycles d'hystérésis d'un réseau de nanofils de 80 nm de diamètre, avant et après recuit.

Les cycles effectués avant traitement thermique sont présentés sur la figure V-9a. Ils sont révélateurs d'un matériau ferromagnétique, mais la faible valeur du champ coercitif témoigne d'un matériau doux. Cela est en contradiction avec le caractère ferromagnétique dur des nanofils cfc élaborés dans des membranes de polycarbonate. En outre, les cycles mesurés dans les directions parallèle et perpendiculaires montrent un axe de facile aimantation suivant la perpendiculaire à l'axe de révolution des nanofils. Les interactions dipolaires entre nanofils sont responsables des différences de caractéristiques magnétiques existantes entre les nanofils élaborés dans des membranes d'alumine ou de polycarbonate. Ces interactions sont relativement faibles dans les membranes de polycarbonate, mais elles sont fortes dans les membranes d'alumine à cause de leur forte porosité. Ceci conduit dans les membranes d'alumine, à un axe de facile aimantation parallèle aux fils, et une diminution du champ coercitif des nanofils^{11, 12}.

La figure V-9b présente les cycles d'hystérésis des nanofils effectués après traitement thermique. Le côté ferromagnétique dur des nanofils est flagrant. Notons que le champ coercitif est de l'ordre de 10 kOe à température ambiante. Des valeurs de $H_C \geq 11$ kOe ont été observées sur d'autres échantillons. Ces forts champs coercitifs sont révélateurs de la forte anisotropie magnétocristalline de la phase $L1_0$ des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. De telles valeurs de champ coercitif sont à notre connaissance, parmi les plus importantes atteintes à ce jour pour un réseau de nanofils. Elles sont d'ailleurs supérieures à celles de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ordonnés obtenus par Yasui *et al.*¹³.

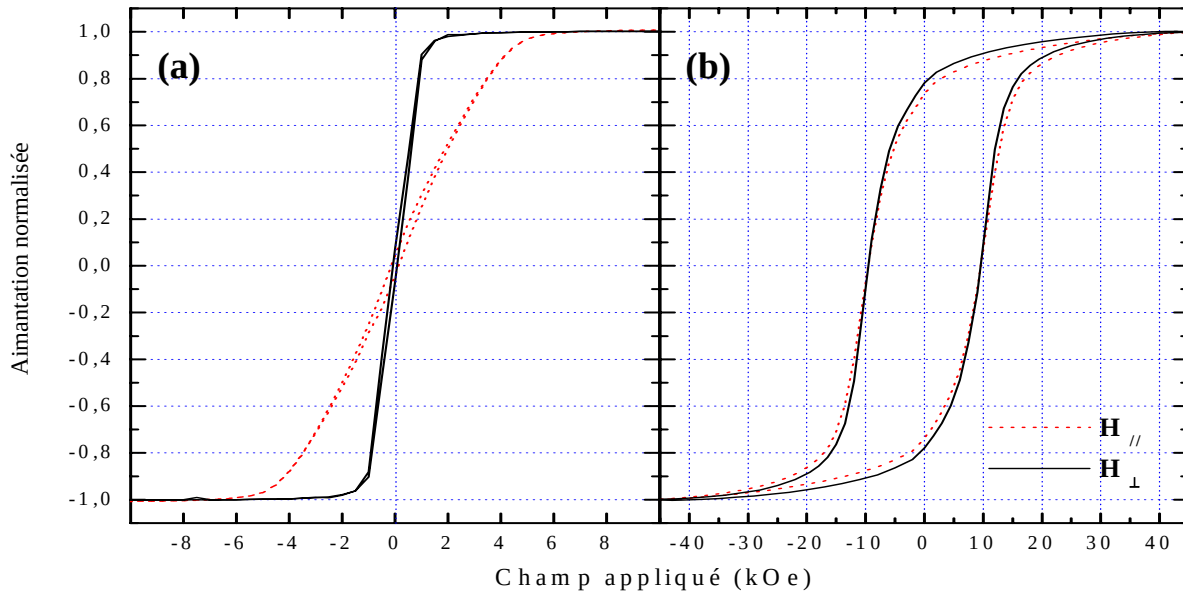


Figure V-9. Cycles d'hystérésis, mesurés à température ambiante, de nanofils de $\text{Co}_{47}\text{Pt}_{53}$ pour des champs appliqués parallèle et perpendiculaire à leur axe de révolution
(a) avant traitement thermique, phase cfc désordonnée
(b) après traitement thermique, phase $L1_0$ ordonnée

L'autre point marquant de ces mesures est que les cycles ne témoignent d'aucune anisotropie entre les directions parallèle et perpendiculaire. Cela est également en bon accord avec la forte anisotropie magnétocristalline attendue pour la phase $L1_0$ (K_1 de l'ordre de 1×10^7 à $5 \times 10^7 \text{ erg.cm}^{-3}$). En effet, l'axe de facile aimantation de la phase $L1_0$ est l'axe $[001]$, et celui-ci fait un angle de 55.45° (Figure V-10) avec la direction $\langle 111 \rangle$ de croissance préférentielle des nanofils. L'axe $[001]$ se trouve donc, à peu de choses près, sur la bissectrice des directions parallèle et perpendiculaire. Une valeur forte de K_1 , suffisante pour négliger l'anisotropie de forme, impliquerait donc une absence d'anisotropie (il est cependant à préciser que la texture $\langle 111 \rangle$ après recuit est difficile à quantifier étant donné que ce phénomène est confondu avec l'ordonnance de la phase $L1_0$).

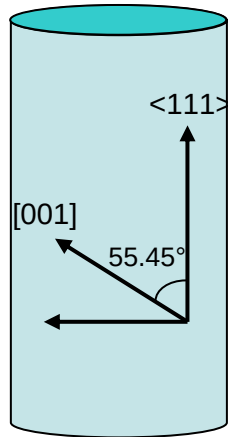


Figure V-10. Direction de l'axe de facile aimantation $[001]$ de la phase $L1_0$ par rapport à l'axe de révolution des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$

V.3.1.2. Détermination de K_1

La valeur de la constante d'anisotropie magnétocristalline au premier ordre K_1 a alors été déterminée de la même façon qu'au chapitre IV.1.3, page 101. Deux hypothèses ont été faites pour aboutir à cette détermination :

1) Les nanofils avant recuit ont été considérés texturés complètement suivant la direction $\langle 111 \rangle$ de la phase cfc, qui est devenue la direction « $\langle 111 \rangle$ » de la phase $L1_0$ après recuit. Cette hypothèse contribue à une erreur sur le calcul de la constante K_1 , car les nanofils ne sont pas monocristallins. Par conséquent un certain pourcentage de grains de matière les constituant ont des orientations préférentielles différentes de la direction $\langle 111 \rangle$. Un calcul d'erreur engendré par cette hypothèse est réalisé ci-après.

2) La constante d'anisotropie du deuxième ordre a été négligée devant celle du premier ordre : $K_1 + K_2 \sin^2\theta \approx K_1$. Des valeurs expérimentales des constantes K_1 et K_2 pour la phase $L1_0$ du FePt ¹⁴, qui est un système très proche du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, conforte la validité de l'hypothèse.

La différence des énergies nécessaires pour saturer le réseau de nanofils dans les directions parallèle et perpendiculaire se simplifie donc de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
E_A - \pi M_S^2 &= E_{MC_{//}} - E_{MC_{\perp}} \\
&= K_0 + \sin^2(55.45) [K_1 + K_2 \sin^2(55.45)] - K_0 - \sin^2(34.55) [K_1 + K_2 \sin^2(34.55)] \\
&\approx K_1 [\sin^2(55.45) - \sin^2(34.55)] \\
&\approx K_1 * 0.3567
\end{aligned}$$

Les valeurs des constantes K_1 et M_S mesurées à différentes températures, pour un réseau de nanofils de phase $L1_0$, sont reportées dans le tableau V-3. Les valeurs des rapports $K_1(T)/K_1(70 \text{ K})$ et $M_S(T)/M_S(70 \text{ K})$ y figurent également.

Température de mesure (K)	$K_1(T)$ (10^6 erg.cm^{-3})	$K_1(T)/K_1(70 \text{ K})$	$M_S(T)$ (emu. cm ⁻³)	$M_S(T)/M_S(70 \text{ K})$
300	8.78	0.937	627.7	0.974
230	8.97	0.958	636.2	0.987
140	8.87	0.947	639.6	0.992
70	9.37	1	644.7	1

Tableau V-3. Constantes magnétiques K_1 et M_S d'un réseau de nanofils CoPt $L1_0$ en fonction de la température

Calcul de l'erreur engendrée par l'hypothèse d'une texture $\langle 111 \rangle$ parfaite :

Afin de rendre compte de l'erreur engendrée par l'effet de texture sur la détermination de la constante K_1 d'anisotropie magnétocristalline, un calcul de la proportion des grains de matière ayant une orientation préférentielle donnée (T_C) a été réalisé. S est supposé égal à 1, car il est impossible de distinguer l'ordonnance de la texture. Les résultats sont résumés dans le Tableau V-4.

Plans de réflexion (hkl)	Angle entre la direction hkl et l'axe [001]	Intensité expérimentale normalisée (DRX Figure V-8)	Intensité normalisée de référence ¹⁵	T _C (%)
(001)	0	6.0	36	7.1
(110)	90	8.7	25	15
(111)	55.45	100	100	43
(200) ou (020)	90	13.3	36	15.8
(002)	0	8.6	28	13.3
(201)	64.04	2.4	18	5.7

Tableau V-4. Proportion des grains de matière de direction de croissance <hkl> (T_C) pour un réseau de nanofils ordonnés L1₀

En négligeant les défauts cristallins, tels les joints de grains notamment, les valeurs de T_C précédentes impliquent les modifications suivantes concernant l'énergie d'anisotropie :

$$\begin{aligned}
 E_A - \pi M_S^2 &= E_{MC_{//}} - E_{MC_{\perp}} \\
 &= K_1 * \sum T_{C_{hkl}} \sin^2 \theta_{//hkl} - K_1 * \sum T_{C_{hkl}} \sin^2 \theta_{\perp hkl} \\
 &\approx K_1 * 0.3445
 \end{aligned}$$

Cela change alors la valeur de K₁ (300 K) de 8.78 .10⁶ erg.cm⁻³ à 9.1 .10⁶ erg.cm⁻³. L'erreur commise n'est alors que de 4 %. L'approximation d'une texture complète est tout à fait raisonnable.

En considérant les nanofils comme des monodomains magnétiques, la contribution de l'anisotropie magnétocristalline au champ coercitif est : $\frac{2K_1}{M_S} \approx \frac{2*9.10^6}{630} \approx 28.6$ kOe. En comparaison, celle de l'anisotropie de forme n'est que de : $2\pi M_S \approx 2*\pi*630 \approx 4$ kOe. La valeur de 28.6 kOe est bien supérieure aux valeurs de champ coercitif mesurées car les défauts ne sont pas pris en compte.

Il faut noter que les valeurs de K₁ ainsi déterminées expérimentalement sont cependant inférieures à celles issues de la littérature, comprises entre 1 .10⁷ erg.cm⁻³ et 5 .10⁷ erg.cm⁻³

pour des films minces (à notre connaissance, il n'existe aucune référence donnant les constantes magnétiques de nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$). Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence : les défauts cristallins, l'erreur commise sur l'évaluation du volume de matière (et par la même sur M_S), ou encore le faible paramètre d'ordre. La plus importante reste cependant les interactions dipolaires entre les nanofils, car les membranes d'alumine sont bien plus poreuses que les membranes de polycarbonate (*cf.* tableau III-1, page 71 et V-1, page 127). D'après les travaux de Encinas et *al.*, la correction dipolaire de l'énergie magnétique peut être approximer par le terme suivant :

$$3\pi M_S^2 P$$

$$\Rightarrow K_1 * 0.3567 \approx E_A - \pi M_S^2 + 3\pi M_S^2 P$$

$$\Rightarrow K_1 \approx 1.9 \times 10^7 \text{ erg.cm}^{-3} \text{ (pour une porosité de 50 \%)}$$

On retrouve ainsi des valeurs de K_1 proches des celles de films minces ou alliages massifs issues de la littérature.

V.3.2. Variations des propriétés magnétiques de nanofils $L1_0$ en fonction de la température

Les cycles d'hystérésis de la figure V-11 ont été mesurés sur un échantillon de nanofils de 80 nm de diamètre à des températures de 70 K et 300 K. Le champ extérieur est appliqué perpendiculairement à l'axe de révolution des nanofils. Ils témoignent d'une légère variation de l'aimantation à saturation, et d'une variation relativement plus importante du champ coercitif.

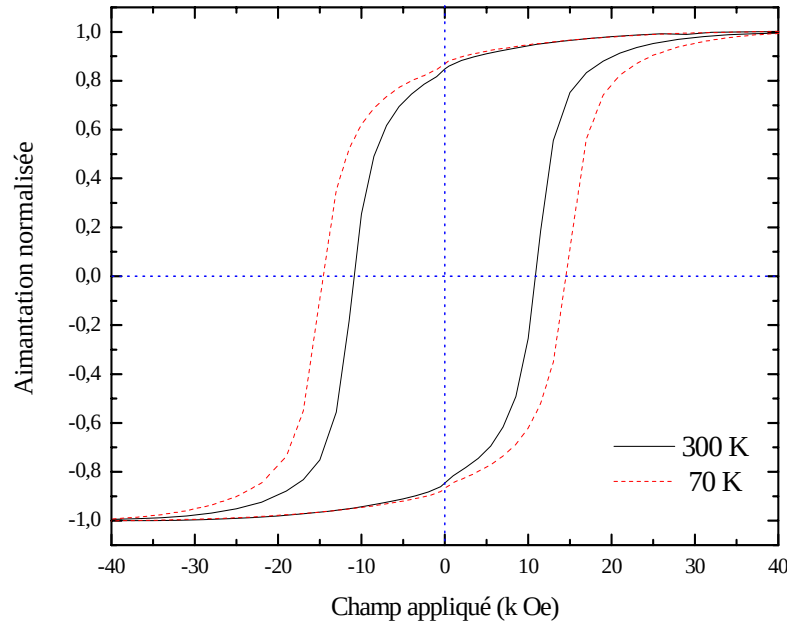


Figure V-11. Cycles d'hystérésis de nanofils de CoPt L₁₀ mesurés à 70 K et 300 K pour un champ appliqué perpendiculairement à leur axe de révolution

Dans un premier temps, nous nous sommes ainsi intéressés aux variations de M_S en fonction de la température. La décroissance de M_S observée sur la figure V-12 à mesure que la température augmente est un résultat classique des matériaux ferromagnétiques. Les premières explications à ce phénomène furent données par P. Weiss¹⁶, qui introduisit l'idée d'un champ moléculaire moyen intense forçant les moments magnétiques à interagir, même en absence de champ extérieur. Cette approche classique explique que, de 0 K jusqu'à la température de Curie, le champ moléculaire maintient un certain ordre entre les moments magnétiques atomiques. D'un point de vue quantique, c'est l'interaction d'échange qui représente cette "idée de champ moyen". La diminution de l'aimantation à saturation avec la température est beaucoup mieux interprétée par des fluctuations ordonnées de l'état des spins responsable de l'aimantation. Il existe alors une variation ΔS_i^z (i représente un site atomique) du moment magnétique de spin entre les spins adjacents. On parle d'ondes de spins ou de magnons. La fonction de Bloch rend compte de cette diminution de l'aimantation à saturation suivant la loi :

$$\frac{\Delta M}{M} \propto \left(\frac{k_B T}{2J_S} \right)^{3/2} \quad (\text{V-8})$$

La courbe joignant les points expérimentaux de la figure V-12 est proportionnelle à $T^{3/2}$ satisfaisant la loi de Bloch.

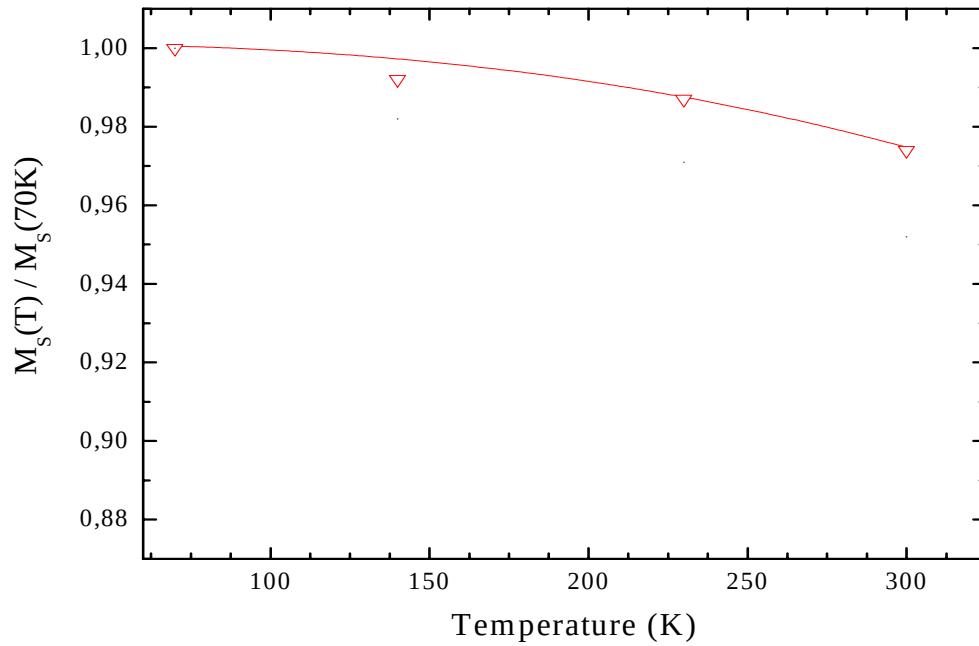


Figure V-12. Variation de l'aimantation à saturation de nanofils de CoPt $L1_0$ en fonction de la température

Dans le cas des nanofils $L1_0$, les variations du champ coercitif (*cf.* Figure V-11) sont directement liées aux variations de la constante d'anisotropie au premier ordre.

Les fluctuations thermiques des constantes d'anisotropie magnétocristalline ont été mises en évidence par les premiers travaux de Zener¹⁷ et Carr¹⁸. Ces variations s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = A * \left(\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)^n \quad (V-9)$$

avec A une constante intrinsèque du matériau et n une constante qui est égale à 3 pour la plupart des matériaux ferromagnétiques.

La figure V-13 représente les variations de $\frac{K_1(T)}{K_1(0)}$ en fonction de $\left(\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)$, pour deux réseaux de nanofils de Co_xPt_{1-x} $L1_0$. Une régression linéaire effectuée sur les points expérimentaux donne des coefficients directeurs très proches de 2. Cette valeur est en désaccord avec la valeur $n = 3$ obtenue expérimentalement pour de nombreux matériaux comme l'alliage $CoCrPt$ ¹⁹. De récents travaux expérimentaux sur des films minces de phase

L1₀ (FePt ou encore FeNiPt²⁰) révèlent cependant une allure similaire à celle observée avec les nanofils de Co_xPt_{1-x}. Ils obtiennent un coefficient de 2.1.

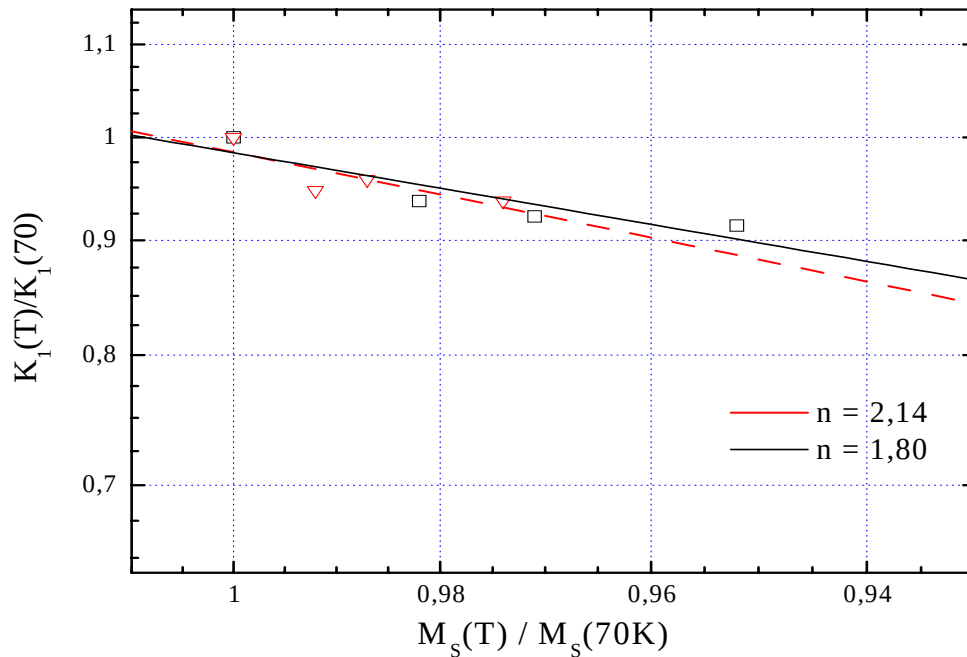


Figure V-13. Variation de la constante d'anisotropie magnétocristalline normalisée en fonction de l'aimantation à saturation normalisée de nanofils de CoPt L1₀

Conclusions

Nous sommes parvenus à l'élaboration de nanofils de Co_xPt_{1-x} ordonnés L1₀ et L1₂ par traitement thermique après électrodéposition. Ces travaux préliminaires ont d'ores et déjà permis de montrer le caractère ferromagnétique très dur des nanofils L1₀, avec un champ coercitif dépassant les 10 kOe à température ambiante. Une telle valeur de champ coercitif figure parmi les plus importantes atteintes à ce jour pour des nanofils.

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives tant au niveau structural, où l'on pourra s'attacher à l'optimisation des conditions de recuit pour obtenir une structure parfaitement ordonnée, qu'au niveau magnétique, où il sera intéressant d'approfondir l'étude en température afin de mieux comprendre le caractère anomal des variations de la constante d'anisotropie au premier ordre.

Références bibliographiques

- ¹ D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele and M. F. Doerner, IEEE Transactions on magnetics, 36, 10 (2000)
- ² <http://www.osmolabstore.com/>
- ³ Q. F. Xiao, E. Brück, Z. D. Zhang, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, Journal of Alloys and Compounds, 336, 41 (2002)
- ⁴ Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang and D. J. Sellmyer, Journal of Magnetism and Magnetic materials, 266, 164 (2003)
- ⁵ J. Laugier, B. Bochu, « CELREF unit-cell refinement software on a multiphase system », <http://www.inpg.fr/LMPG/> and <http://www.ccp14.ac.uk/>
- ⁶ C. Leroux, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, « Etude du diagramme de phase et des transformations ordre-désordre du système CoPt par microscopie électronique et résistivité » (février 1989)
- ⁷ B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company (1969)
- ⁸ S. Jeong Y.-N. Hsu, M. E. McHenry, and D. E. Laughlin, Journal of Applied Physics 87, 6950 (2000)
- ⁹ B. E. Warren, « X-Ray Diffraction », Addison-Wesley Publishing Company (1969)
- ¹⁰ J. A. Christodoulides, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis and C. Fountzoulas, IEEE Transactions on Magnetism, 36, 2333 (2000)
- ¹¹ A. Encinas, M. Demand, U. Ebels, I. Huynen and L. Piroux, Journal of Applied Physics 89, 6704 (2001)
- ¹² L. Cheng-Zhang and J. C. Lodder, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 88, 236 (1990)
- ¹³ N. Yasui, A. Imada and T. Den, Applied Physics Letters, 83, 3347 (2003)
- ¹⁴ S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, Y. Shimada, K. Kukamichi, Physical Review B, 66, 024413 (2002)
- ¹⁵ 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2
- ¹⁶ P. Weiss and R. Forrer, Ann. phys. 12, 279 (1929)
- ¹⁷ C. Zener, Physical Review, 96, 1335, (1954)
- ¹⁸ W. J. Carr, Physical Review, 109, 1971 (1958)
- ¹⁹ N. Inaba, Y. Uesaka and M. Futamoto, IEEE Transactions on Magnetism, 36, 54 (2000)
- ²⁰ J.-U. Thiele, K. R. Coffey, M. F. Toney, J. A. Hedstrom and A. J. Kellock, Journal of Applied Physics, 91, 6595 (2002)

Conclusions générales

Le but de ce travail était l'élaboration et la caractérisation de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. L'intérêt des telles nanostructures se situe dans la perspective de réaliser de nouveaux media magnétiques à haute densité de stockage d'information. Les premiers objectifs visés étaient la mise au point d'un électrolyte pour l'élaboration de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, le contrôle de la structure et de la stoechiométrie de l'alliage, la réalisation de nanofils ordonnés L1_0 et enfin l'étude de leurs propriétés magnétiques.

La mise au point de l'électrolyte et son optimisation ont été effectuées grâce à une étude de couches minces de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Cette étude a révélé le caractère anomal de l'électrodéposition du $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. L'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse, notamment le pH, sur la stoechiométrie ou le rendement de déposition, a pu être transposé aux dépôts de nanofils.

Les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ ont été électrodéposés à l'aide de membranes nanoporeuses de deux types : polycarbonate et alumine. Le polycarbonate, très inerte, a permis de faire varier les paramètres de déposition des nanofils afin d'observer leurs influences sur les propriétés structurales et magnétiques. L'alumine a été utilisée dans la réalisation et l'étude de nanofils cristallisés dans la phase ordonnée de l'alliage.

La caractérisation structurale par diffraction X de l'alliage à l'état brut d'électrodéposition, que ce soit des couches minces ou des nanofils, a révélé l'existence de la phase métastable cfc désordonnée, majoritairement texturée $\langle 111 \rangle$. Ce résultat a été confirmé par microscopie électronique en transmission pour les nanofils. Une bonne cristallisation des nanofils a été observée sur toute leur longueur, malgré des défauts d'empilement et une rugosité liée au dégagement d'hydrogène lors de la déposition.

Les mesures des propriétés magnétiques ont révélé le caractère ferromagnétique dur de ces nanofils cfc, dont des caractéristiques, comme K_u et M_S entre autres, ont été déterminées expérimentalement. Ces grandeurs ont souligné l'importance de la prise en compte de l'énergie magnétocristalline de l'alliage de structure cfc, notamment dans le processus de retournement d'aimantation des nanofils.

Finale­ment, les traitements thermiques a posteriori des nanofils électro­déposés ont permis d’obtenir des nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ $L1_0$ et $L1_2$, phases ordonnées de l’alliage. Les propriétés magnétiques des nanofils ayant la phase $L1_0$ ont été mesurées. La forte anisotropie magnéto­cristalline propre à la phase $L1_0$ des nanofils a été déterminée, avec une valeur de K_u dépassant les $1 \cdot 10^7 \text{ erg cm}^{-3}$. L’étude en température a révélé une dépendance atypique de K_u . Des champs coercitifs dépassant les 10 kOe ont été atteints, laissant entrevoir les nombreuses perspectives et applications de ces nanomatériaux magnétiques.

Annexe 1

Tableau de conversion

Grandeur	Symbole	Unités cgs $B = H + 4\pi.M$	Facteur de conversion C unités cgs = C x unités SI	Unités SI $B = \mu_0(H+M)$ $\mu_0/4\pi = 10^{-7}$ H/m
Induction magnétique	B	<i>gauss (G)</i>	10^{-4}	<i>tesla (T)</i> $Wb.m^{-2}$
Intensité du champ magnétique	H	<i>Oersted (Oe)</i>	$10^3/4\pi$	$A.m^{-1}$
Moment magnétique	m	<i>emu</i> <i>erg/Oe</i>	10^{-3}	$A.m^2$ $J.T^{-1}$
Aimantation par unité de volume	M	$emu.cm^{-3}$	10^3	$A.m^{-1}$
Aimantation	$4\pi.M$	<i>G</i>	$10^3/4\pi$	$A.m^{-1}$
Aimantation par unité de masse	Mg	$emu.g^{-1}$	$\frac{1}{4\pi.10^{-7}}$	$A.m^2.kg^{-1}$ $Wb.m.kg^{-1}$
Aimantation	$4\pi M$	<i>G</i>	$10^3/4\pi$	$A.m^{-1}$

Référence : C. L. Chien, « Topics on magnetism » (2002)

Annexe 2

Fiches JCPDS

15-0806

Wavelength= 1.54056

Co

2 θ

Int

h

k

l

Cobalt

44.216

100

1

1

1

51.522

40

2

0

0

75.853

25

2

2

0

92.224

30

3

1

1

97.657

12

2

2

2

Rad.: CoK α 1 λ : 1.78897 Filter: Fe Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 4, 10 (1966)

Sys.: Cubic

S.G.: Fm3m (225)

a: 3.5447

b:

c:

A:

C:

α :

β :

γ :

Z: 4

mp:

Ref: Ibid.

Dx: 8.789

Dm:

SS/FOM: F₅ = 224(.0045, 5)

Color: Dark gray

Pattern taken at 25 C. CAS #: 7440-48-4. Sample prepared by heating cobalt oxalate in H₂ for 10 minutes at 300 C.

Spectroscopic analysis: 0.1 to 1.0% each of Ni and Sb; and 0.01 to 0.1% each of Al and Fe. Cu type. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF4. Mwt: 58.93. Volume[CD]: 44.54.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

PCPDFWIN v. 2.2

04-0802		Wavelength= 1.54056				
Pt	2 θ	Int	h	k	l	
Platinum	39.763	100	1	1	1	
	46.243	53	2	0	0	
	67.454	31	2	2	0	
Platinum, syn	81.286	33	3	1	1	
	85.712	12	2	2	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:	103.508	6	4	0	0	
Cut off: Int.: Diffract. I/ cor.:	117.711	22	3	3	1	
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 31 (1953)	122.807	20	4	2	0	
	148.262	29	4	2	2	

Sys.: Cubic		S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)			
a: 3.9231	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:	

Ref: Ibid.

Dx: 21.461 Dm: 21.370 SS/FOM: F_g = 143(.0070, 9)

Color: Light gray metallic
Pattern taken at 26 C. CAS #: 7440-06-4. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129, Color values=.318, .324, 70.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. Mwt: 195.09. Volume[CD]: 60.38.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

43-1358

Wavelength= 1.54056

CoPt

2 θ Int h k l

Cobalt Platinum

24.025 36 0 0 1

33.266 25 1 1 0

41.463 100 1 1 1

47.621 36 2 0 0

49.268 28 0 0 2

Rad.: CoKa λ : 1.7902 Filter: Mono d-sp: Diff.

54.162 18 2 0 1

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

60.764 17 1 1 2

Ref: Watanabe, K., The Research Institute for Electric and
Magnetic Materials, Japan, Private Communication, (1992)

69.877 19 2 2 0

71.028 34 2 0 2

75.092 11 2 2 1

77.323 3 0 0 3

Sys.: Tetragonal

S.G.: P4/mmm (123)

79.628 12 1 3 0

a: 3.803 b: c: 3.701 A: C: 0.9732

84.648 58 3 1 1

86.905 36 1 1 3

 α : β : γ : Z: mp:

90.141 30 2 2 2

Ref: Ibid.

96.310 17 2 0 3

99.666 32 3 1 2

108.252 55 0 4 0

Dx: Dm: SS/FOM: $F_{18} = 95(0.065, 31)$ Au Cu type. PSC: tP7. Powder pattern reference: Watanabe,
K., Trans. Jpn. Inst. Met., 29, 80 (1988). Mwt: 254.02.
Volume[CD]: 53.53.© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

04-0784

Wavelength= 1.54056

Au	2 θ	Int	h	k	l
Gold	38.184	100	1	1	1
	44.392	52	2	0	0
	64.576	32	2	2	0
Gold, syn	77.547	36	3	1	1
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:	81.721	12	2	2	2
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:	98.133	6	4	0	0
	110.798	23	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 33 (1953)	115.259	22	4	2	0
	135.416	23	4	2	2

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)

a: 4.0786 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp: 1061.6-1063.2

Ref: Ibid.

Dx: 19.283 Dm: 19.300 SS/FOM: F_g = 129(.0078, 9)

ω : $\eta\omega\beta$: 0.366 ω : Sign: 2V:

Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17

Color: Yellow metallic

Pattern taken at 26 C. Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. CAS #:

7440-57-5. Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. Optical data reference: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17. Structural reference: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17. Mwt: 196.97. Volume[CD]: 67.85.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

Français :

Afin d'augmenter la densité de stockage d'information des media magnétiques de stockage, un nouveau procédé d'enregistrement perpendiculaire est à l'étude. Dans ce but, des matériaux possédant une forte anisotropie perpendiculaire sont requis. L'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$, par sa forte anisotropie magnétocristalline associée à sa structure ordonnée ($L1_0$), est un excellent candidat.

Les nanofils de $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ étudiés ont été électrodéposés dans les nanopores de différentes membranes : polycarbonate et alumine (supportée par des monocristaux de Si dopé). Leurs propriétés structurales et magnétiques ont été étudiées dans leur état de dépôt ainsi qu'après recuit. La structure cristalline et la composition de l'alliage ont été caractérisées par diffraction de rayons X, TEM et EDX. Les propriétés magnétiques ont été mesurées par magnétométrie à échantillon vibrant et SQUID.

Les nanofils élaborés cristallisent dans une structure métastable cfc et révèlent une nature ferromagnétique relativement dure. Leurs caractéristiques magnétiques, comme l'aimantation à saturation, le champ coercitif ou le procédé de retournement d'aimantation ont été étudiées. Les nanofils recuits présentent des structures cristallines différentes ($L1_0$ ou $L1_2$) suivant la composition de l'alliage ou le traitement thermique. L'influence de plusieurs facteurs sur leurs propriétés magnétiques, comme la nature du substrat, les conditions de recuit ainsi que la température de mesure, a été étudiée. Des résultats très prometteurs ont été obtenus avec un réseau de nanofils de 80 nm de diamètre enchevêtrés dans une membrane d'alumine, où un champ coercitif dépassant les 10 kOe a été mesuré à température ambiante.

Mots clefs : Nanofils, CoPt, Electrodeposition, Ferromagnétique dur, Structure Cristalline, $L1_0$

Anglais :

The constant drive in the fabrication of magnetic recording media to increase the aerial density has implied to use another storage process such as perpendicular recording. To this end, new materials with strong perpendicular anisotropy, high coercive field and nanoscaled grain size are required. $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloy is an excellent candidate due to the large magnetocrystalline anisotropy associated with its ordered face centred tetragonal phase ($L1_0$). $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanowires have been electrodeposited into the nanopores of two different substrates: polycarbonate membranes or alumina membranes supported on doped Si wafers. The properties of the nanowires have been studied in both their as-deposited and annealed states. The crystalline structure and alloying composition have been systematically analyzed by X-Ray diffraction, TEM and EDX. The magnetic properties have been measured by VSM and SQUID magnetometers.

The as-deposited nanowires have a metastable fcc structure and exhibit a quite hard ferromagnetic behavior. Magnetic characteristics, such as saturated magnetization, coercive field or magnetic reversal process, have been determined. The annealed nanowires can show different crystalline structures (fcc, $L1_0$ or $L1_2$) depending on both the alloy composition and the heat treatment processing. Influence of several factors on the magnetic properties of the nanowires, such as substrate nature, annealing conditions and measurement temperature, has been investigated. Very promising results were obtained with nanowires of 80 nm in diameter embedded in the alumina membrane, which exhibit a coercive field higher than 10 kOe at room temperature.