



HAL
open science

Parois magnétiques dans les nanofils cylindriques

Sandrine da Col

► **To cite this version:**

Sandrine da Col. Parois magnétiques dans les nanofils cylindriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. NNT : . tel-02447137v1

HAL Id: tel-02447137

<https://hal.science/tel-02447137v1>

Submitted on 21 Jan 2020 (v1), last revised 20 Sep 2016 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Parois magnétiques dans les nanofils cylindriques

Sandrine Da Col

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanophysique**

Arrêté ministériel du 7 août 2006

Présentée par

Sandrine Da Col

Thèse dirigée par **Olivier Fruchart**

préparée au sein de l'**Institut Néel (CNRS & Université Grenoble Alpes)**
et de l'**Ecole doctorale de Physique de Grenoble**

Parois magnétiques dans les nanofils cylindriques

Thèse soutenue publiquement le **30 Juin 2014**,
devant le jury composé de :

Margrit Hanbücken

Directrice de recherche, CNRS (CINaM, Marseille), Présidente

Alexandra Mougin

Chargée de recherche, CNRS (LPS, Orsay), Rapporteur

Etienne Snoeck

Directeur de recherche, CNRS (CEMES, Toulouse), Rapporteur

Luc Piraux

Professeur, Université catholique de Louvain-la-Neuve, Examinateur

Ursula Ebels

Chercheur, CEA (Spintec, Grenoble), Examinatrice

Olivier Fruchart

Directeur de recherche, CNRS (Institut Néel, Grenoble), Directeur de thèse



Remerciements

Ce manuscrit ne pourrait commencer autrement qu'en remerciant Olivier Fruchart, mon directeur de thèse¹. Il est de ces personnes qui marquent et je ne saurais exprimer ma gratitude à hauteur de ce qu'elle est.

J'ai eu la chance de rencontrer Olivier pendant mon master, pendant lequel j'ai commencé à travailler sur les nanofils cylindriques. J'avais postulé pour ce stage car je trouvais le sujet particulièrement adapté à ma formation pluridisciplinaire, mais j'arrivais en terrain inconnu pour ce qui était du magnétisme. J'ai tout de suite accroché au sujet et aux personnes avec qui je travaillais ; aussi ai-je été ravie qu'Olivier me propose de continuer en thèse. C'est grâce à son soutien que j'ai pu obtenir une bourse ministérielle, soutien qu'il a continué à m'apporter par la suite jusqu'à la soutenance, et même après.

Je garde Olivier comme modèle d'intelligence, qu'il collectionne sous de multiples formes. Parmi celles-ci se trouve évidemment sa compréhension fine et intuitive de la physique. J'ai été impressionnée par sa facilité à expliquer les choses *avec les mains* à certains moments et à décortiquer les équations à d'autres, par sa capacité à pousser en profondeur l'analyse de ce qu'on voyait et à pressentir le pourquoi du comment. Il a également toujours conservé une vision d'ensemble, avec le recul nécessaire pour savoir dans quelle direction aller. Il y a enfin cette façon de présenter les résultats, de manière pédagogique, en *racontant une histoire*. Bref, toutes ces qualités qui font de lui un grand scientifique.

Une autre forme d'intelligence est celle qui a trait à l'humain. Olivier fait appel aux qualités de chacun·e, sans jamais mettre l'accent sur les défauts de ses collaborateur·rice·s. Il sait créer un environnement détendu et propice au travail. Durant ces quelques années, il m'a laissée m'approprier mon sujet et être aussi autonome que je le voulais, tout en restant disponible pour discuter dès que j'en ressentais le besoin et en m'aiguillant quand j'étais perdue. Lors de ces baisses de moral inhérentes au travail de doctorante, il me suffisait généralement de passer discuter pour retrouver confiance. Il a su me motiver sans pression, même lorsque certains aléas me rendaient moins efficace.

Pour toutes ces raisons, mais aussi pour toutes les bières, randos, *etc.* partagées en dehors du labo : Olivier, merci.

J'aimerais ensuite remercier mon jury de s'être intéressé à mon travail et d'y avoir consacré du temps. Plus particulièrement, merci à mes deux rapporteur·e·s, Alexandra Mougin et Etienne Snoeck, pour leur lecture attentive du manuscrit, à Margrit Hanbücken

1. Je me permets de l'appeller ainsi ici, bien qu'il m'ait plus souvent présentée comme collègue que comme thésarde.

pour avoir présidé le jury et à mes examinateur·rice·s, Luc Piraux et Ursula Ebels. Merci pour vos questions et vos remarques avisées pendant la soutenance. J'ai aimé la façon dont s'est déroulée la séance de questions, plus sous forme de discussion entre scientifiques que sous forme d'examen.

Celles et ceux qui continueront la lecture du manuscrit après ces pages de remerciements se rendront compte de la place des simulations micromagnétiques dans cette thèse. Je n'ai malheureusement pas eu le temps de m'y pencher moi-même, aussi tous les résultats numériques mentionnés ici sont le travail de Ségolène Jamet et Jean-Christophe Toussaint. Merci tout particulièrement pour ces belles images PEEM-XMCD simulées, sans lesquelles mes résultats expérimentaux auraient été moins pertinents. En dehors de ce qui est présenté dans ce manuscrit, ce sont vos simulations de parois, que j'ai tournées et retournées dans tous les sens, qui m'ont permis de comprendre comment s'organisaient toutes ces petites flèches.

Jean-Christophe, merci de nous avoir apporté *FeeLLGood*, ce joli code d'éléments finis. Merci pour le temps que tu as consacré aux nanofils, à côté de tous tes autres projets de recherche et de tes engagements d'enseignant à Grenoble INP.

Ségolène, j'ai été impressionnée par la régularité de ton travail. Deux thésardes, deux personnalités bien différentes. Mais les pôles nord et sud s'attirent, aussi j'ai la chance de pouvoir également te remercier pour ton amitié.

Je tiens à remercier Nicolas Rougemaille, qui a été très présent pour moi alors que son rôle ne l'exigeait pas. Merci entre autre de t'être impliqué dans le sujet des nanofils, d'avoir géré le microscope et répondu à mes questions lors des nuits passées en binôme au synchrotron, de m'avoir aidée à peaufiner ma soutenance... Merci également pour tes conseils sur la vie post-thèse.

One of the main results of this thesis have been obtained at Elettra Sincrotrone, during a week of measurements shared with Olivier, Ségolène and Nicolas.

Therefore I would like to thank the group in charge of the *Nanospectroscopy* beamline : Andrea Locatelli, Onur Montes and Benito Santos. Thank you for your great expertise and your availability, which allowed us to obtain these beautiful images, and also for your kindness, which made this intense week enjoyable.

From my stay in Italy, I will also retain these facts : 1) You MUST NOT put your jacket and your bag on an old computer left aside, because it could actually be the one that drives the beamline, 2) A synchrotron is very convenient for your night-time jogging, 3) Pizza and beer taken at the restaurant in the evening make a very good breakfast.

C'est en salle de chimie que j'ai passé le plus de temps, à tenter de percer le mystère de la fabrication des nanofils. Je ne peux toujours pas prétendre d'en avoir compris les tenants et aboutissants, mais tel est le secret : la synthèse électrochimique relève parfois moins de la science que de la magie.

Je voudrais donc remercier le sorcier Laurent Cagnon, pour m'avoir guidée dans mes premiers sorts du Grimoire des Membranes, lors de mon stage de master.

Ma gratitude va également au mage Michaël Darques, qui s'est révélé être un réel soutien du début à la fin, et ce, même après avoir quitté le labo et la recherche académique. Merci d'avoir initié le procédé de modulation du diamètre des pores, d'avoir répondu à toutes mes questions et d'avoir proposé des solutions lorsque je me sentais démunie. Sans toi, il est sûr et certain que les résultats présentés ici n'existeraient pas.

De nombreuses autres personnes m'ont apporté leur aide au cours de ce travail. Je tiens à les remercier ici :

Benjamin Canals, Christophe Thirion, Anne Bernard-Mantel et Alexis Wartelle pour leurs précieuses remarques lors de la préparation de mes divers oraux, de l'obtention de la bourse ministérielle à la soutenance de thèse, en passant par les différentes conférences auxquelles j'ai eu la chance de contribuer ;

Jan Vogel, plus connu sous le nom de *Monsieur Jan*, pour m'avoir aidée avec les mesures en magnétométrie Kerr et pour son expertise du PEEM-XMCD, pour l'organisation d'ESM 2011 à Târgoviște (une super école de magnétisme à laquelle j'aurais adoré participer), mais aussi pour ses histoires de montagne, de trail et de course à pied ;

Didier Dufeu et Laurent pour m'avoir formée sur le VSM et le SQUID-VSM ;

Patrick Belmain et Julien Michel pour le soutien côté informatique ;

Mehdi Amara pour m'avoir supportée dans son bureau pendant plus de 3 ans ;

la team H2, qui évolue au gré des arrivées et départs des non-permanent-e-s : Edouard (*Peux-tu me passer le sel, s'il te plaît ?*), Laurent, Olivier, Arnaud, Benjamin, David, Valérie, Anne, Micha, Micka, Sam, Clément, Aleš, Yann, Karim, Emilie, Marine, Pierre, *etc.* ;

et mes frères et sœurs de thèse : Lise, Raja, Alexis (et ses gâteaux), Ségo (et ses gâteaux), Michal (et ses gâteaux), Mélian (et ses éléphants) et la super équipe *Fili-forme* de l'Ekiden 2014.

Ces années de doctorat ont également été pour moi l'occasion d'encadrer des TP et TD à l'université. J'ai beaucoup apprécié cette mission d'enseignement, pour laquelle j'ai investi du temps, parfois au détriment de mon travail au laboratoire.

Je remercie les différents enseignants avec qui j'ai pu échanger.

Merci également à mes sympathiques étudiants, qui ont parfois eu à supporter mes petites maladresses d'enseignante débutante. Je pense notamment à William, qui s'est déplacé à ma soutenance, et Marine, que j'ai retrouvée en thèse au labo par la suite.

Je voudrais également glisser un mot pour mes nanofils et nanofilles, ~~la chair de ma chair~~ le métal de ma sueur, qui se sont patiemment laissé tirer le portrait et sans qui rien n'aurait été possible.

Ma reconnaissance va à ceux qui m'ont courageusement suivie jusqu'en Italie et que je n'ai jamais entendus se plaindre malgré un vide poussé et une lumière aveuglante :

Edgar la superstar, pour sa magnifique paroi point de Bloch surélevée, son autre paroi et sa configuration de bout de fil ;

Eowyn & Ezechiël, les jumelles inséparables, pour les parois transverse-vortex ;

Eugène, pour son excroissance du diamètre ;

Elmer et sa modulation éléphantinesque,

mais aussi Aragorn, Algèrnon, Aliénor, Barnabé, Berthe, Brienne, Basile, Blaise, Charlie, Déborah, Donatienne, Darcy, Donald, Darius, Daphnis, Emillion, Enzo, Eustache, Elrond, Eve et Emily.

Merci également à ceux qui se sont laissés à maintes reprises désaimanter, puis piquer et balayer pendant des heures par une pointe oscillante, qui ont été malmenés et, pour certains d'entre eux, cassés par ma maladresse :

Noé, pour le parfait exemple que tu donnes d'une propagation quasi-statique de paroi ;

Lancelot et ton admirable courbure en S ;

Diégo et ta constriction-piège de 30 mT,

et vous : Alcide, Abélard, Balthazar, Bérangère, Barthélémy, Bérénice, Bertille, Boule &

Bill, Bonnie, Béatrice, Diane, Diego, Daisy, David, Dimitri, Dora, Dylan, Dorothée, Eliot, Elmer, Kittie, Kim, Narcisse et Nell.

Et parce qu'une thésarde heureuse est bien plus efficace qu'une thésarde déprimée, je tiens à souligner ici l'importance de celles et ceux qui ont rendu ma vie extra-laboratoire si agréable. Pour résumer les choses, trois thèmes se dégagent : la montagne, la bière et la musique². Je pense donc à mes montagnes chéries, Chartreuse, Vercors, Belledonne, Écrins, pour m'avoir permis de m'évader et dont l'effet a été plus que salvateur. Je pense aussi au Korner, au Family's, au Shakesbeer, mais surtout à Dave et son Druid's (et sa Kwak à la pression). Ce qui m'amène à Cincinnati Slim, Iano Barefoot et les Mountain Men, dont les notes bluesy ont rythmé ma thèse.

Je remercie du fond du cœur tous ces gens qui m'ont soutenue pendant ces années, par leurs attentions ou leur présence :

Oz & Ozette, les Béranger : mon frangin Thomas et mon mari Rémi (et sa femme Linda, qui a accouché de Manon 5 jours après moi de cette thèse), Jérôme notre gamin, Rix, Camille fille, Johan, HP, Seb, Laure, Sylvain, Manue (trop belle), Karol, Priya, Benj, Mariya, Bernadette, Henri, Pierre, Marie, Yvonne, Mourad, Élise, Cédric et ses poneys, Gaëtan...

Caro, merci de croire que je suis trop forte, merci pour les soirées au Druid's et les soirées filles. Un dernier merci, mais non des moindres, celui de partager avec moi cet endroit paradisiaque qu'est le Clot, une réelle bouffée d'air frais quand je me noyais sous la thèse (et où à été rédigé un bout de ce manuscrit!).

Camille, merci d'avoir si souvent répondu présent pour une pinte quand j'avais besoin de lâcher la pression (lal), d'avoir supporté nos conversations de thésards sans jamais râler, de m'avoir aidée avec ces \neq (\neq) (\neq) (\neq) 6 pichets de vin au Hellfest, de m'avoir accompagnée dans mes vaconfs asiatiques. Comme le dit un proverbe taïwanais : *Quand on a partagé des pattes de poulet bouillies, on est amis pour la vie.*

Émilie, merci d'être toi, d'être si parfaite (malgré ton manque de patience). Merci pour les soirées bières et les apéros, les grosses bouffes (raclette de juillet), les fous rires, les vacances en Corse, merci de ne pas nous avoir laissé tomber pour le Nouvel An à 7 à 3, et surtout merci pour ta voix si douce et mélodieuse.

Vincent, merci pour ces quelques années partagées. Merci d'avoir toujours crû en mes capacités à mener à bien cette thèse et pour ton soutien moral dans les moments de doute. Merci aussi de m'avoir amenée à aimer cette montagne qui tient maintenant une place si importante dans ma vie. Je garde en tête cette phrase que tu m'as dite et que j'applique maintenant à d'autres choses : *Faire une thèse, c'est comme gravir un sommet : ça se fait pas à pas, et chaque pas n'est pas beaucoup plus difficile que le précédent.*

Je remercie enfin ma famille, et plus particulièrement Françoise et Matthieu, qui ont eu la gentillesse de se déplacer pour ma soutenance, une pensée pour Guy qui, j'en suis sûre, était présent lui aussi,

mon beau-frère Kevain (merci pour cette relecture assidue du chapitre 1!),

ma sœur Cindy, qui a poussé l'amour fraternel jusqu'à se lever en plein milieu de la nuit pour m'écouter parler de physique pendant 3h,

et enfin mes parents, pour leur amour et leur soutien inconditionnels.

2. Cependant, comme la vie n'est jamais simple, ces ensembles ne sont ni exhaustifs, ni disjoints.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Parois magnétiques dans les systèmes unidimensionnels	3
1.1 Généralités	4
1.1.1 Qu'est-ce qu'une paroi ?	4
1.1.2 Comment se déplace-t-elle ?	5
1.2 Modèle 1D	6
1.2.1 La paroi 1D en régime statique	6
1.2.2 Dynamique de la paroi 1D	11
1.3 Parois dans les nanobandes	12
1.3.1 Structure des parois en régime statique	12
1.3.2 Dynamique de propagation	13
1.3.3 Nanobandes à anisotropie perpendiculaire	16
1.4 Parois dans les nanofils	17
1.4.1 Paroi transverse-vortex	17
1.4.2 Paroi point de Bloch	18
1.4.3 Études expérimentales	22
2 Les membranes d'alumine nanoporeuse	25
2.1 Anodisation de l'aluminium	27
2.1.1 Formation de l'alumine	27
2.1.2 Deux types de couches	28
2.2 Formation des pores	28
2.3 Auto-organisation des pores	30
2.3.1 Mécanisme d'auto-organisation	30
2.3.2 Réseau ordonné de pores	30
2.4 Géométrie des pores	32
2.4.1 Paramètres géométriques	32
2.4.2 Influence des paramètres d'anodisation	32
2.5 Possibilités d'ajustement de la géométrie des pores et du réseau	35
2.5.1 Augmenter l'ordre	35
2.5.2 Moduler le diamètre	36
2.6 Au-delà de l'anodisation	37
2.6.1 Réduire la porosité	37

2.6.2	Fabriquer les nanofils	39
3	Fabrication des échantillons	43
3.1	Mise au point et développement de procédés	44
3.1.1	Modulation du diamètre des pores	44
3.1.2	Maîtrise de la porosité	46
3.1.3	Dépôt électrolytique de métaux purs et d'alliages	46
3.2	Les échantillons réalisés	53
3.2.1	Fabrication des membranes	53
3.2.2	Dépôt des fils	54
3.2.3	Dispersion des fils	55
3.2.4	Qualité morphologique et structurelle des fils	56
4	Dans un réseau de fils : les interactions dipolaires	61
4.1	Mesurer la réponse macroscopique d'une assemblée de fils	62
4.1.1	Configuration magnétique d'un nanofil	62
4.1.2	Considérations magnétométriques	62
4.1.3	Interactions dipolaires	63
4.1.4	Renversement de l'aimantation par un champ magnétique	64
4.1.5	Évaluation des interactions par l'étude du renversement	70
4.2	Diminuer les interactions – étude sur la nucléation	71
4.2.1	Réduction des interactions avec la porosité	71
4.2.2	Influence de la diminution du diamètre sur le champ coercitif	79
5	Nucléation contrôlée et propagation de parois	81
5.1	Dans des réseaux de fils	82
5.1.1	Étudier la propagation par des mesures macroscopiques	82
5.1.2	Les effets limitant la propagation	82
5.1.3	Résultats expérimentaux	84
5.1.4	Que se cache-t-il derrière la notion de piégeage localisé ?	88
5.2	Dans des fils isolés	93
5.2.1	Comment voir des parois ?	93
5.2.2	Nucléation contrôlée	96
5.2.3	Images MFM des fils	98
5.2.4	Étude MFM de propagation quasi-statique de parois	100
5.2.5	Piégeage et dépiégeage contrôlé : vers une mémoire magnétique 3D	101
6	Sur le type des parois	105
6.1	Principe du PEEM-XMCD	106
6.1.1	Utiliser un rayonnement pour sonder la matière	106
6.1.2	Sonder le magnétisme	110
6.1.3	Microscopie PEEM-XMCD	114
6.2	Observation des parois	115
6.2.1	Le microscope	115
6.2.2	Imagerie en PEEM-XAS	115
6.2.3	Spectroscopies XAS et XMCD	116
6.2.4	Imagerie en PEEM-XMCD	117
6.3	Analyse et compréhension	119
6.3.1	Outils d'analyse	119

6.3.2	Identification des parois	122
6.3.3	Autres configurations à circulation orthoradiale	124
6.3.4	Analyse quantitative du contraste	126
6.4	La structure des parois : une problématique non résolue	128
Conclusion et perspectives		131
Annexes		135
A Généralités du magnétisme		137
A.1	Énergies liées au magnétisme	137
A.1.1	Échange	137
A.1.2	Énergie magnétostatique	138
A.1.3	Anisotropie magnétocristalline	138
A.1.4	Énergie Zeeman	140
B Dynamique de propagation dans les bandes		141
B.1	Modèle 1D	141
B.1.1	Sous champ magnétique	141
B.1.2	Par injection de courant	144
B.2	Paroi vortex	144
B.3	Inertie	145
C Le diamètre des fils		149
C.1	Fils dispersés	149
C.2	Réseaux de fils en matrice d'alumine	149
C.2.1	Fils de nickel	149
C.2.2	Fils de cobalt	153
D Microscopie à force magnétique		155
D.1	AFM	155
D.1.1	Équation du mouvement de la pointe	155
D.1.2	Loin de la surface	155
D.1.3	En interaction avec la surface	156
D.2	MFM	157
D.2.1	Modélisation de la force magnétique	157
D.2.2	Contraste magnétique	157
E Profil XMCD associé à un nanofil		159
E.1	Géométrie du problème et approximations	159
E.1.1	Émission d'électrons	159
E.1.2	Trajet des photons	159
E.1.3	Collecte des électrons	160
E.1.4	Changements de repères	160
E.2	Expression des grandeurs utiles	161
E.2.1	Face du fil en éclairage direct	161
E.2.2	Ombre du fil	162
E.2.3	Face du fil à l'ombre	163
E.3	Aimantation uniforme (\searrow)	163

E.3.1	Expression analytique de l'émission d'électrons	163
E.3.2	Inversion du contraste XMCD à l'arrière du fil	164
E.4	Aimantation orthoradiale (\odot)	164
Notations		167
Bibliographie		172

Introduction

L'histoire de l'enregistrement magnétique commence en 1898 avec l'invention du télégraphone par Poulsen. Le principe des cassettes audio et vidéo, des disquettes et disques durs³ est semblable : 1) une tête d'écriture produisant un champ magnétique vient aimanter une zone donnée d'un matériau magnétique support ; 2) l'aimantation de cette zone produit un champ de fuite qui est ressenti par la tête de lecture. Les données sont ainsi stockées sous forme de domaines magnétiques fixes dans le matériau. L'écriture et la lecture nécessitent alors le mouvement mécanique des têtes ou du support, ce qui fragilise le dispositif et réduit le débit.

Avec les mémoires magnétiques à bulles présentées par Bobeck (Bell Labs) en 1967, apparaît l'idée de remplacer le déplacement des pièces par celui des domaines magnétiques à l'intérieur du matériau support, ici des bulles cylindriques dans une couche bidimensionnelle. La seule manière alors connue pour propager les parois marquant la transition entre deux domaines était d'appliquer un champ magnétique : celui-ci favorise en effet le domaine aimanté dans le même sens que lui. La manipulation des parois par un champ magnétique sans destruction de l'information initiale est donc difficile, puisqu'elle tend à modifier la taille des domaines selon le sens de leur aimantation.

Il faut attendre la découverte du phénomène de transfert de spin, prédit théoriquement de manière indépendante par Berger [1] et Slonczewski [2] en 1996, pour imaginer la propagation d'une paroi par un courant électrique. Le sens du déplacement ne dépend dans ce cas que de celui du courant et il devient donc possible de propager dans la même direction des séquences entières de parois séparant des domaines dont l'aimantation est alternée.

C'est ce principe qui est à la base du concept de la mémoire *racetrack* proposé par Parkin (IBM) en 2004 [3]. Les données seraient stockées sous la forme de trains de parois dans des systèmes unidimensionnels, chacun d'eux étant associé à une tête fixe de lecture/écriture. L'accès à l'un des domaines est alors rendu possible par le déplacement de l'ensemble des parois par des impulsions de courant électrique. Cette mémoire se propose par ailleurs de répondre à la problématique posée par les limites fondamentales de la miniaturisation. Le développement des techniques de nanofabrication a en effet permis de réduire exponentiellement la taille des domaines dédiés à recevoir chaque bit d'information. Or à température non nulle, la stabilité de l'aimantation d'un domaine est liée à sa taille, si bien qu'il est prédit que l'augmentation de la densité de stockage dans les structures bidimensionnelles soit rapidement stoppée. L'utilisation de la propagation des

3. Le RAMAC (pour *Random Access Method of Accounting and Control*) d'IBM est lancé en 1956. Pesant plus d'une tonne, sa capacité était de 5 Mo et le débit de l'ordre de 10 ko/s.

parois par des courants électriques permettrait ainsi d'étendre le stockage des données à l'épaisseur du dispositif.

Cette thèse s'articule autour de ce concept de la mémoire *racetrack*. L'intérêt du physicien pour cette mémoire est aiguisé par les questions fondamentales qu'elle soulève sur la physique de la propagation des parois dans les systèmes unidimensionnels.

En faisant le choix de s'intéresser aux nanofils cylindriques, système peu étudié dans ce cadre-là et pourtant prometteur quant aux exigences de la réalisation de ce type de mémoire, certains des verrous tant technologiques que physiques ont été attaqués.

Les deux premiers chapitres de ce manuscrit montrent respectivement les spécificités du système modèle choisi et les possibilités données par son procédé de fabrication. Le troisième chapitre dresse la liste des échantillons qui ont pu être réalisés grâce aux développements technologiques mis en place au laboratoire. Les résultats sont rapportés dans les trois derniers chapitres, qui se présentent comme un zoom de plus en plus serré sur les objets centraux de cette thèse : les parois magnétiques dans les nanofils cylindriques.

Parois magnétiques dans les systèmes unidimensionnels

Dans le domaine de la spintronique, la dynamique des parois magnétiques suscite un fort intérêt. Les applications envisageables, comme leur intégration dans des mémoires magnétiques, ne sont pas les seules motivations avancées, puisque les phénomènes physiques dont relève ce sujet sont nombreux et suscitent à eux-seuls l'intérêt de la communauté scientifique.

En raison des possibilités proposées par la maîtrise poussée des techniques de nanofabrication *top down*, les systèmes les plus couramment étudiés dans ce cadre-là sont des nanobandes. Ce chapitre d'introduction a pour but de montrer l'intérêt d'un autre type de système unidimensionnel : le nanofil cylindrique.

Après avoir succinctement présenté des généralités sur les parois, un modèle bien connu permettant de décrire la structure et le comportement d'une paroi 1D est détaillé. Nous verrons les similitudes et les écarts à ce modèle des parois existant dans les nanobandes, mais aussi les problématiques qui surviennent avec elles. Le cas du fil cylindrique est présenté dans une dernière partie ; y seront détaillées les nouveautés que peuvent apporter ces systèmes à la physique de la propagation de parois.

Sommaire

1.1	Généralités	4
1.1.1	Qu'est-ce qu'une paroi?	4
1.1.2	Comment se déplace-t-elle?	5
1.2	Modèle 1D	6
1.2.1	La paroi 1D en régime statique	6
1.2.2	Dynamique de la paroi 1D	11
1.3	Parois dans les nanobandes	12
1.3.1	Structure des parois en régime statique	12
1.3.2	Dynamique de propagation	13
1.3.3	Nanobandes à anisotropie perpendiculaire	16
1.4	Parois dans les nanofils	17
1.4.1	Paroi transverse-vortex	17
1.4.2	Paroi point de Bloch	18
1.4.3	Études expérimentales	22

Généralités

Dans un système unidimensionnel, une paroi peut être vue comme un objet localisé et plus ou moins rigide, que l'on peut manipuler en appliquant une force motrice : champ magnétique, courant électrique polarisé en spin [1, 2], champ électrique [4], gradient de chaleur ou de contraintes [5]. Une paroi est en fait, dans la configuration magnétique globale d'un système ferromagnétique, la zone de transition non abrupte entre deux domaines uniformément aimantés.

Qu'est-ce qu'une paroi ?

Minimisation de l'énergie du système

La configuration de l'aimantation $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ d'un système dépend de son histoire (application de champs, températures, etc.), mais également du résultat de la compétition entre les différentes énergies liées au magnétisme, décrites en annexe A.1 p. 137. Les énergies suivantes jouent un rôle prépondérant pour la détermination de la géométrie de la paroi :

- L'échange est une interaction de courte portée qui se satisfait en alignant les moments les uns avec les autres (A.1) et dont l'intensité est caractérisée par sa constante A ;
- L'énergie magnétostatique prévaut à plus grande distance et tend à minimiser les charges magnétostatiques liées à l'aimantation spontanée M_s proportionnellement à la constante dipolaire $K_d = 1/2 \mu_0 M_s^2$ (A.2). Elle a donc tendance à boucler le flux quand l'échange le permet et choisit des axes de facile aimantation en présence d'une anisotropie de forme ;
- L'anisotropie magnétocristalline privilégie une aimantation le long d'un axe cristallographique, avec une intensité proportionnelle à la constante d'anisotropie K_1 (A.5).

Ainsi, la taille et la structure de la paroi sont influencées par la forme et les dimensions du système, via les constantes magnétiques A , K_d et K_1 , celles-ci étant intrinsèques au matériau (Tab. 1.1).

Tab. 1.1 – Constantes magnétiques et grandeurs utiles pour les trois éléments ferromagnétiques simples à température ambiante et le permalloy : constante d'anisotropie magnétocristalline selon l'axe fort K_1 , constante d'échange A , aimantation à saturation M_s et $\mu_0 M_s$, constante dipolaire K_d et longueur d'échange-dipolaire Λ [6].

	Nickel	Cobalt (hcp)	Fer	Permalloy
K_1 (kJ/m ³)	-5,7	520	48	0
A (10 ⁻¹² J/m)	9	30	21	13
M_s (kA/m)	490	1400	1700	860
$\mu_0 M_s$ (T)	0,62	1,8	2,1	1,1
K_d (GJ/m ³)	0,15	1,2	1,8	0,46
Λ (nm)	7,7	4,9	3,4	5,2

Longueurs caractéristiques

Lorsque l'aimantation n'est pas uniformément orientée selon un axe facile, les anisotropies magnétocristalline et de forme, regroupées sous une constante d'anisotropie effective

K_{eff} , entrent en compétition avec l'échange. Cette compétition donne lieu au paramètre de Bloch

$$\Delta = \sqrt{A/K_{\text{eff}}}, \quad (1.1)$$

qui a la dimension d'une longueur et est souvent appelé "largeur de paroi".

Dans le cas de matériaux ferromagnétiques doux, l'anisotropie magnétocristalline s'efface devant l'anisotropie de forme. Seuls l'échange et l'énergie magnétostatique, dont les effets sont opposés, déterminent alors la configuration magnétique du système au repos. La compétition entre les deux fait apparaître la longueur d'échange-dipolaire, souvent appelée "longueur d'échange",

$$\Lambda = \sqrt{A/K_d}, \quad (1.2)$$

qui détermine la limite des zones d'influence respectives. Dans l'exemple d'un système unidimensionnel, l'aimantation reste donc uniforme dans une section transverse de dimensions inférieures à quelques Λ et commence à boucler au-delà.

Comment se déplace-t-elle ?

Équation de Landau-Lifschitz-Gilbert

La propagation d'une paroi sous champ magnétique est gouvernée par l'équation de Landau-Lifschitz-Gilbert (LLG) [7, 8]

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\gamma_0 \mathbf{m} \wedge \mathbf{H}_{\text{eff}} + \alpha \mathbf{m} \wedge \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t}, \quad (1.3)$$

qui définit la dynamique de chaque vecteur unitaire de la configuration magnétique

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)/M_s$$

soumis à un champ effectif local

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\delta E}{\delta \mathbf{m}}. \quad (1.4)$$

Le premier terme, dans lequel apparaît le rapport gyromagnétique γ de l'électron dans la constante $\gamma_0 = \gamma \mu_0$ qui lui est associée, fait précéder le moment magnétique autour du champ effectif. Quant au deuxième terme, il amortit cette précession vers une position d'équilibre, à un rythme proportionnel à la constante d'amortissement α (de l'ordre de 0,01 dans les matériaux ferromagnétiques usuels).

Dans la section suivante, il sera montré comment le phénomène précessionnel induit la propagation des parois sous champ magnétique.

Équation LLG modifiée

L'application d'un courant électrique polarisé en spin tend également à déplacer les parois par transfert de spin entre les électrons de conduction et les électrons responsables de l'aimantation dans le matériau. Deux couples rendant compte de ce transfert de spin s'ajoutent alors à l'équation LLG :

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = \gamma_0 \mathbf{H}_{\text{eff}} \wedge \mathbf{m} + \alpha \mathbf{m} \wedge \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} - (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{m} + \beta \mathbf{m} \wedge [(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{m}]. \quad (1.5)$$

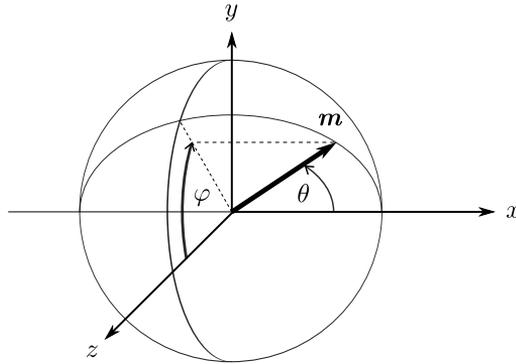


Fig. 1.1 – Coordonnées sphériques utilisées pour l’aimantation. Les paramètres θ et φ décrivent chaque moment normalisé \mathbf{m} de la configuration magnétique. L’axe du système unidimensionnel est l’axe x .

Le premier de ces termes additionnels dérive de la forme locale de transfert de spin adiabatique [2]. Pour un courant de densité J et de polarisation P , le vecteur \mathbf{u} , assimilable à une vitesse, est défini dans la direction du flux d’électrons \mathbf{J}/e par

$$\mathbf{u} = \frac{JP g \mu_B}{2 e M_s},$$

où $g \mu_B/2$ est le moment magnétique du spin de l’électron.

Le dernier terme, dit “non-adiabatique”, est phénoménologique [9]. Il fait apparaître une constante β sans dimension du même ordre de grandeur que α .

Modèle 1D

Cette section présente une application simple des notions abordées précédemment : un modèle analytique de propagation de paroi 1D qui permet de décrire, dans certaines limites, la structure et la dynamique de propagation des parois dans les systèmes unidimensionnels.

La paroi 1D en régime statique

Hypothèses

Dimensions réduites

Si les dimensions transverses d’un système unidimensionnel d’axe x sont suffisamment faibles (quelques Λ), on peut imaginer décrire la configuration magnétique comme un profil 1D pour lequel l’aimantation dans chaque section transverse est uniforme :

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(x).$$

La norme de l’aimantation étant toujours égale à M_s , ce profil d’aimantation peut être défini en coordonnées sphériques par deux paramètres : (1) l’angle $\theta(x)$ que fait l’aimantation avec l’axe x du système et (2) son orientation $\varphi(x)$ dans le plan transverse à l’axe x (Fig. 1.1).

Matériau doux

Il existe des systèmes unidimensionnels à forte anisotropie perpendiculaire dont l'axe de facile aimantation est transverse. L'aimantation est alors bistable le long de cet axe : $\theta = \pi/2$ et $\varphi \equiv 0 \pmod{\pi}$. Dans un tel système, l'aimantation au cœur d'une paroi peut rester transverse : $\theta(x) = \pi/2$, formant ainsi une paroi de Bloch¹. Cette paroi modèle a premièrement été décrite par Bloch (1932) dans le cas plus général de matériaux massifs [10].

Dans le cas contraire de matériaux doux, l'anisotropie perpendiculaire est suffisamment faible devant l'anisotropie de forme longitudinale. L'aimantation est alors bistable le long de l'axe x du système et contrairement à la paroi de Bloch celle-ci possède des charges de volume. Elle peut cependant être décrite par le modèle de Bloch en inversant les paramètres θ et φ : $\theta(\infty) \equiv 0 \pmod{\pi}$ et $\varphi(x) = \pi/2$.

Énergies mises en jeu

En l'absence de champ appliqué, seuls les anisotropies et l'échange déterminent la configuration magnétique. La densité totale d'énergie E est donc la somme des termes E_K et E_{ex} qui leur sont respectivement associés :

$$E = E_K + E_{ex}.$$

Anisotropie

La forme très anisotrope d'un objet unidimensionnel induit un champ démagnétisant \mathbf{H}_d (A.3), décrit en annexe A.1 p. 137, qui s'oppose à une composante transverse (\perp) de l'aimantation² :

$$\mathbf{H}_{d,\perp} = -M_s N_\perp \mathbf{m}_\perp.$$

En présence d'une anisotropie magnétocristalline longitudinale, un champ \mathbf{H}_m s'ajoute, et le champ d'anisotropie

$$\mathbf{H}_{K,\perp} = -(M_s N_\perp + H_m) \mathbf{m}_\perp$$

regroupe ces deux contributions.

Si la structure possède de surcroît une légère anisotropie perpendiculaire, le champ d'anisotropie varie avec φ de manière à privilégier secondairement un axe transverse particulier,

$$\mathbf{H}_{K,\perp}(\varphi) = -[M_s N_\perp(\varphi) + H_m(\varphi)] \mathbf{m}_\perp. \quad (1.6)$$

Cette anisotropie perpendiculaire non prédominante peut résulter de l'écrasement de la structure unidimensionnelle : $N_\perp(\varphi)$, mais aussi d'une anisotropie magnétocristalline secondaire, uniaxiale et transverse : $H_m(\varphi)$.

Dans les systèmes unidimensionnels, les anisotropies de forme et magnétocristalline peuvent donc être regroupées dans la plupart des cas sous une même expression comprenant un terme longitudinal (\parallel) prédominant qui impose $\theta \equiv 0 \pmod{\pi}$, et un terme³

1. Cette paroi est présentée schématiquement à la figure 1.9c. Si en revanche l'aimantation tourne en passant par l'axe longitudinal, c'est une paroi de Néel (Fig. 1.9d).

2. Pour un cylindre infini, les coefficients de champ démagnétisant perpendiculaire N_\perp et longitudinal N_\parallel valent respectivement 1/2 et 0 (Tab. A.1). Le champ démagnétisant est donc strictement transverse (4.1).

3. Dans des cas plus complexes, la partie transverse peut contenir plusieurs termes privilégiant des directions différentes.

transverse secondaire qui privilégie $\varphi = \pi/2$:

$$\begin{aligned} E_K &= K_{\parallel} \sin^2 \theta + K_{\perp} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \\ &= K_{\parallel} \sin^2 \theta (1 + \kappa \cos^2 \theta), \end{aligned} \quad (1.7)$$

où est défini le rapport des anisotropies $\kappa = K_{\perp}/K_{\parallel}$.

Échange

L'échange s'oppose à la rotation de l'aimantation (A.1), ce qui se traduit en 1D par

$$E_{\text{ex}} = A \left(\frac{d\mathbf{m}}{dx} \right)^2 = A \left[\left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right]. \quad (1.8)$$

Profil de la paroi 1D

Minimisation de l'énergie

Le profil magnétique s'obtient en trouvant les extrémales de la fonctionnelle

$$\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} E \, dx, \quad (1.9)$$

représentant l'énergie totale du système. La condition d'équilibre du système pour un paramètre X (choisi entre θ et φ) est donc donnée par l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta E}{\delta X} = \frac{\partial E}{\partial X} - \frac{d}{dx} \left[\frac{\partial E}{\partial \left(\frac{dX}{dx} \right)} \right] = 0,$$

qui devient, en utilisant une notation condensée :

$$\partial_X E - d_x \left[\partial_{(d_x X)} E \right] = 0. \quad (1.10)$$

Paramètre $\varphi(x)$

Echange et anisotropie ne sont pas en compétition concernant la résolution du paramètre $\varphi(x)$, si bien qu'aucune concession n'est nécessaire. Pour satisfaire l'échange, l'aimantation tourne dans un plan

$$\varphi(x) = \phi, \quad (1.11)$$

et en conditions statiques, ce plan est celui de l'anisotropie transverse :

$$\phi \equiv \pi/2 \pmod{\pi}, \quad (1.12)$$

comme défini dans les hypothèses.

Paramètre $\theta(x)$

En prenant en compte la contrainte sur φ définie en (1.11), les équations (1.7) et (1.8) se simplifient en

$$E_K = K_{\text{eff}} \sin^2 \theta \quad (1.13)$$

$$\text{et } E_{\text{ex}} = A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2, \quad (1.14)$$

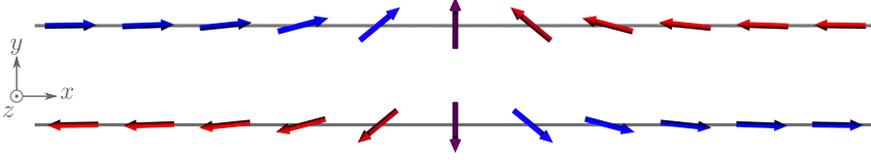


Fig. 1.2 – Parois de Bloch schématiques (pour $d_x\theta > 0$). En haut : tête-à-tête (charge magnétostatique positive), en bas : le contraire. La couleur de rouge à bleu code pour m_x de -1 à 1.

où est identifié le coefficient d'anisotropie effective $K_{\text{eff}} = K_{\parallel} + K_{\perp} \cos^2 \phi$.

L'équation d'Euler-Lagrange (1.10) est alors explicitée simplement lorsque l'on remarque que les termes $\partial_X E_{\text{ex}}$ et $d_x [\partial_{(d_x X)} E_K]$ sont nuls⁴ :

$$A d_{xx}\theta = K_{\text{eff}} \sin \theta \cos \theta.$$

En multipliant chaque membre par $d_x\theta$, puis en les intégrant avec les conditions aux limites suivantes (hors de la paroi) :

- aimantation uniforme : $d_x\theta(\infty) = 0$;
- aimantation axiale : $\theta(\infty) \equiv 0 \pmod{\pi}$;

cette expression devient

$$A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 = K_{\text{eff}} \sin^2 \theta, \quad (1.15)$$

et se simplifie en

$$dx = \pm \sqrt{\frac{A}{K_{\text{eff}}}} \frac{d\theta}{\sin \theta}. \quad (1.16)$$

L'intégration de cette dernière équation montre que la fonction θ admet 2×2 solutions :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \theta(x) = 0 & \text{et} \quad \theta(x) = \pi \\ \theta(x) = \pm 2 \tan^{-1} \exp\left(\frac{x-q}{\Delta}\right) & \text{et} \quad \theta(x) = \pm 2 \tan^{-1} \exp\left(\frac{x-q}{\Delta}\right) + \pi \end{array} \right. , \quad (1.17)$$

où q est la constante d'intégration et correspond à la position sur l'axe x du centre de la paroi. Par ailleurs, on retrouve le paramètre de Bloch Δ défini en (1.1).

Les deux premières solutions correspondent à un état uniformément aimanté, dans un sens ou dans l'autre, les deux dernières à des parois de Bloch de polarités différentes (Fig. 1.2). Ces polarités font référence au signe de la charge magnétostatique portée par la paroi :

- ⊕ lorsque l'aimantation est tête-à-tête ;
- ⊖ dans le cas de l'intraduisible anglicisme *tail-to-tail*.

L'expression du paramètre $\theta(x)$ (1.17) donne les composantes longitudinale⁵ et transverse de l'aimantation d'une paroi tête-à-tête⁶ :

$$m_{\parallel}(x) = -\tanh(x/\Delta) \quad \text{et} \quad m_{\perp}(x) = \pm 1/\cosh(x/\Delta). \quad (1.18)$$

4. La simplification du premier terme utilise le théorème de Schwartz ; celle du deuxième terme part du principe que l'anisotropie ne dépend que de la direction d'aimantation et pas de son gradient.

5. $\forall x \in \mathbb{R}, \cos^{-1}(\tanh x) + 2 \tan^{-1}(\exp x) = \pi$

6. La composante longitudinale d'une paroi *tail-to-tail* est opposée : $m_{\parallel}(x) = \tanh(x/\Delta)$.

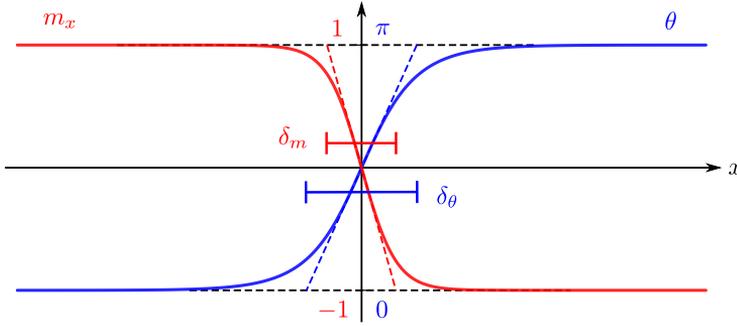


Fig. 1.3 – Deux définitions de la largeur δ de paroi tête-à-tête. Les bornes sont situées aux intersections entre les asymptotes horizontales et la tangente au centre des profils $m_x(x)$ pour $\delta_m = 2\Delta$ et $\theta(x)$ pour $\delta_\theta = \pi\Delta$.

Propriétés de la paroi 1D

Équipartition de l'énergie

L'équation (1.15), qui fait apparaître les expressions des densités d'anisotropie (1.13) et d'échange (1.14), montre l'équipartition de l'énergie. Les sites possédant une forte anisotropie voient l'aimantation tourner rapidement, augmentant d'autant l'énergie d'échange. La densité totale de l'énergie s'explique donc de deux manières différentes :

$$E = 2E_K = 2E_{\text{ex}}.$$

Énergie de la paroi

L'énergie totale du système (1.9) s'obtient donc en intégrant une de ces deux expressions. En utilisant l'anisotropie et en effectuant le changement de variable défini en (1.16),

$$\mathcal{E} = 4\sqrt{AK_{\text{eff}}}. \quad (1.19)$$

L'énergie d'échange vaut donc $\mathcal{E}_{\text{ex}} = 2A/\Delta$ et l'énergie d'anisotropie $\mathcal{E}_K = 2K_{\text{eff}}\Delta$.

Largeur de la paroi

L'expression analytique des composantes de l'aimantation (1.18) utilise des fonctions qui tendent en $-\infty$ et $+\infty$ vers les valeurs des domaines de part et autre de la paroi. La largeur de paroi est donc une question de vocabulaire.

Une première définition est obtenue graphiquement, lorsque l'on considère l'intersection des asymptotes horizontales et de la tangente à l'origine de la courbe $m_x(x)$ (Fig. 1.3). La largeur ainsi obtenue vaut

$$\delta_m = 2\Delta.$$

De nombreuses références bibliographiques choisissent en revanche de définir cette largeur par

$$\delta_\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} m_\perp dx = \pi\Delta.$$

La valeur $\pi\Delta$ est également celle obtenue graphiquement en utilisant les asymptotes horizontales et tangente à l'origine de la courbe $\theta(x)$ (1.17).

Dynamique de la paroi 1D

En présence d'un champ \mathbf{H}_a appliqué longitudinalement, une paroi se propage de manière à minimiser l'énergie Zeeman (A.6) en privilégiant le domaine dont l'aimantation est du même signe que H_a .

Lorsqu'un courant parcourt le système, les électrons de conduction se polarisent en spin dans les domaines, par transfert avec les électrons responsables du magnétisme du matériau. Lorsqu'ils rencontrent une paroi, ce transfert la propage dans le sens du flux d'électrons (sens de \mathbf{u}).

L'objet "paroi"

La dynamique de propagation de la paroi obéit à l'équation LLG (1.3), appliquée à chaque moment de la configuration magnétique. Cependant, dans le cas d'une paroi 1D, cette dynamique peut être décrite plus simplement si on la considère comme un objet à part entière, et non plus comme une zone particulière d'une configuration magnétique globale $\mathbf{M}(x, t)$ décrite par les paramètres $\theta(x, t)$ et $\varphi(x, t)$. Le modèle variationnel de la paroi de Bloch définit la configuration de l'aimantation par les équations dynamiques dérivées de (1.17) et (1.11) :

$$\theta(x, t) = 2 \tan^{-1} \exp\left(\frac{x - q(t)}{\Delta(t)}\right) \quad (1.20)$$

$$\text{et } \varphi(x, t) = \phi(t). \quad (1.21)$$

La paroi y est un objet rigide : le profil reste le même ; seule la largeur de paroi, proportionnelle à Δ , est une fonction de t . Elle peut se mouvoir par translation d'une distance q sur l'axe de propagation et rotation d'un angle ϕ autour de celui-ci. Les trois nouveaux paramètres q , ϕ et Δ ne dépendent alors plus que du temps.

Modèle analytique

Les équations de la dynamique d'une paroi 1D sous champ magnétique, posées par Slonczewski dans les années 1970 pour des parois de Bloch [11, 12], correspondent à :

- l'équation LLG (1.3) intégrée spatialement et projetée sur les axes longitudinal et transverse pour les deux premières équations ;
- la prise en compte d'une variation de la largeur de paroi pour la troisième équation.

Elles forment un système d'équations différentielles sur les paramètres q , ϕ et Δ :

$$\alpha \frac{\dot{q}}{\Delta} + \dot{\phi} = \gamma_0 H_a, \quad (1.22a)$$

$$\frac{\dot{q}}{\Delta} - \alpha \dot{\phi} = \gamma_0 H_{K,\perp} \frac{\sin 2\phi}{2}, \quad (1.22b)$$

$$\dot{\Delta} = \frac{12 \gamma_0}{\pi^2 \alpha \mu_0 M_s} \left[\frac{A}{\Delta} - (K_{\parallel} + K_{\perp} \cos^2 \phi) \Delta \right]. \quad (1.22c)$$

En appliquant le même traitement à l'équation LLG modifiée par les termes de transfert de spin, les deux premières équations deviennent [9] :

$$\alpha \frac{\dot{q}}{\Delta} + \dot{\phi} = \gamma_0 H_a + \frac{\beta u}{\Delta}, \quad (1.23a)$$

$$\frac{\dot{q}}{\Delta} - \alpha \dot{\phi} = \gamma_0 H_{K,\perp} \frac{\sin 2\phi}{2} + \frac{u}{\Delta}. \quad (1.23b)$$

Ainsi la vitesse de propagation \dot{q} de la paroi est *a priori* une fonction de sa précession $\dot{\phi}$ et de sa largeur $\propto \Delta$. Dans les cas particuliers d'un courant nul ou d'un champ nul, elle s'exprime respectivement

$$\dot{q}_H = \frac{\Delta}{\alpha} (\gamma H_a - \dot{\phi}) \quad (1.24a)$$

$$\text{et } \dot{q}_u = \frac{\beta}{\alpha} u - \frac{\Delta}{\alpha} \dot{\phi}. \quad (1.24b)$$

Parois dans les nanobandes

Le boom technologique de la microélectronique, associé à la disponibilité croissante de techniques de microscopie, a rendu possible la fabrication et l'étude de structures de petites dimensions. Plus particulièrement, le dépôt de couches minces magnétiques, dans lesquelles sont gravées des pistes par lithographie, permet de réaliser des systèmes unidimensionnels. La diminution de la largeur de ces structures est restreinte par les limites technologiques de la lithographie (typiquement 100 nm), mais elles offrent en revanche la possibilité de jouer avec des épaisseurs de quelques nanomètres.

Ces systèmes aplatis sont fréquemment dénommés **nanofils** dans la littérature. L'appellation **nanobandes** sera cependant préférée dans ce manuscrit pour rappeler la forte anisotropie de leur section transverse.

Structure des parois en régime statique

Dans les nanobandes, les simulations micromagnétiques s'accordent aux études expérimentales pour définir deux types de parois [13, 14].

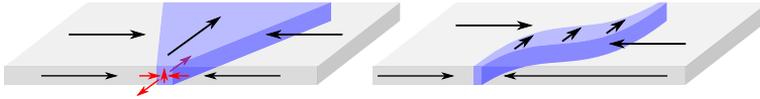
Types de parois

La paroi transverse (Fig. 1.4a) possède un cœur perpendiculaire à l'axe de la bande et dans le plan de celle-ci. Elle a une forme triangulaire : la géométrie de la bande permettant à l'aimantation de tourner légèrement dans la largeur, la paroi est pincée sur un côté de manière à restreindre les charges magnétostatiques. Au pincement, l'aimantation sort du plan de la bande dans un sens ou l'autre. Ce pincement peut donc être vu comme un demi-antivortex qui se décline en deux polarités. Lorsque les dimensions du système augmentent, la paroi transverse devient de plus en plus asymétrique [15].

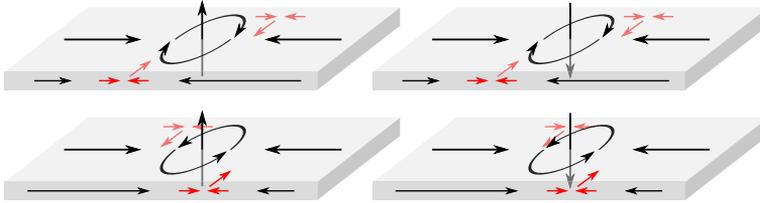
La paroi vortex présente un vortex dont le cœur, perpendiculaire à la bande, siège au centre de la largeur. Ce vortex se décline lui aussi en plusieurs versions selon sa chiralité (horaire / anti-horaire) et sa polarité (vers le haut / vers le bas) (Fig. 1.4b). Une analyse de cette structure fait également apparaître la présence de deux demi-antivortex, présents sur chacun des bords de la bande.

Domaine de stabilité

Pour les matériaux ferromagnétiques doux, la structure des parois est principalement gouvernée par la compétition entre les énergies d'échange et magnétostatique. La paroi transverse, dont l'aimantation plus uniforme satisfait l'échange, prévaut dans les petites structures. Dans les bandes de plus grandes dimensions, il existe une métastabilité entre la



(a) La paroi transverse est comparable à un antivortex dont le centre se situe au bord de la bande. Des dimensions plus grandes asymétrisent cette structure [15].



(b) Quatre parois vortex sont envisageables en prenant en compte la polarité et la chiralité du vortex. Cette structure fait apparaître deux demi-antivortex situés sur les bords de la bande.

Fig. 1.4 – Représentation schématique des deux types de parois présentes dans les bandes (paroi tête-à-tête). : (a) transverse pour les faibles dimensions, puis transverse asymétrique et (b) vortex quand le produit *épaisseur* \times *largeur* dépasse $60\Lambda^2$ [13].

paroi vortex et la paroi transverse asymétrique. C'est cependant la première qui l'emporte au-delà de la limite $L \times e = 60\Lambda^2$, où L est la largeur de la bande et e son épaisseur [13].

Dynamique de propagation

Paroi 1D

Il est aisé de comprendre le mécanisme propagationnel d'une paroi 1D dans un système à anisotropie longitudinale comportant également une légère anisotropie transverse, en examinant les couples définis par l'équation LLG (1.3) sur l'aimantation au centre de la paroi, c.-à-d. là où ils sont les plus intenses (annexe B.1).

Sous champ magnétique

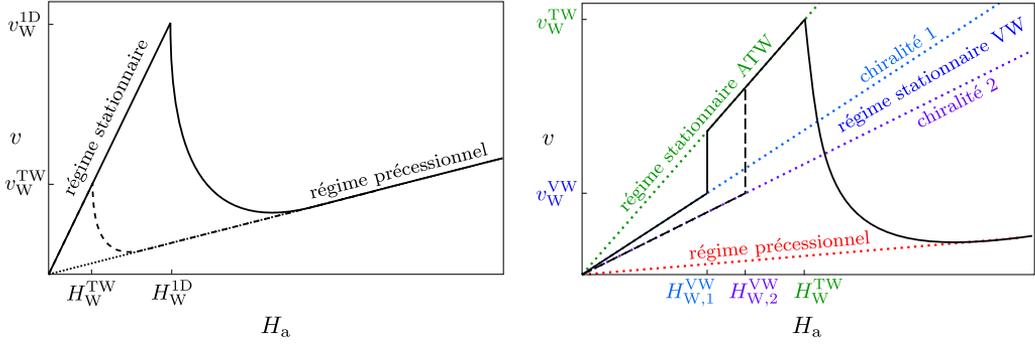
L'application d'un champ externe engage une précession de l'aimantation autour de ce champ, immédiatement contrebalancée par l'apparition d'un champ démagnétisant (1.6) qui stoppe la précession à un angle stationnaire. La rotation de l'aimantation autour de ce champ d'anisotropie propage la paroi à une vitesse inversement proportionnelle à α (1.24a).

Pour de forts champs appliqués, le champ d'anisotropie n'est plus suffisant pour neutraliser la précession autour de l'axe de propagation et c'est alors l'amortissement de celle-ci (proportionnel à α) qui déplace la paroi à une vitesse par conséquent amoindrie (Fig. 1.5a). Le champ seuil H_W , séparant ces deux comportements bien distincts, est appelé champ de Walker [16].

Par injection de courant

Le couple de transfert de spin adiabatique propage la paroi dans le sens des électrons.

Apparaît alors le couple d'amortissement de ce déplacement longitudinal (paramètre α), qui tend à faire précesser l'aimantation autour de l'axe de propagation. D'un autre côté, le terme de transfert de spin non-adiabatique (paramètre β) pousse l'aimantation à précesser dans l'autre sens. Le couple précessionnel résultant (non nul lorsque $\alpha \neq \beta$) agit de la même manière que celui appliqué par un champ magnétique et vient modifier d'autant



(a) Deux modes de propagation existent pour la paroi 1D (trait plein), de part et d'autre du champ de Walker H_W^{1D} [16] : un régime stationnaire avec une grande mobilité (proportionnelle à $1/\alpha$) à faible champ ; une propagation précessionnelle causant une diminution drastique de la vitesse au-delà (mobilité de l'ordre de α). La paroi transverse (pointillés) copie ce comportement en modifiant cependant le mécanisme précessionnel qui se déclenche pour des champs plus faibles (champ de Walker H_W^{TW}).

(b) Trois régimes de propagation de la paroi vortex se succèdent en champ croissant : un régime stationnaire où la paroi reste de type vortex, un autre où la paroi se transforme en transverse asymétrique (ATW), et enfin un régime précessionnel où les deux types de structures apparaissent périodiquement. La mobilité et la stabilité du vortex dépendent de sa chiralité (trait plein / pointillés) et donc du signe du champ appliqué. Les champs de Walker et vitesses limites sont donnés pour chacun des régimes.

Fig. 1.5 – Mobilité sous champ magnétique – Comportement vitesse v – champ appliqué H_a schématique des parois (a) 1D en trait plein et transverse (TW) en pointillés, (b) vortex (VW) pour les deux chiralités.

la vitesse de propagation, qui est donc proportionnelle à β/α dans le régime stationnaire (1.24b). Ainsi, lorsque $\beta > \alpha$ (cas des matériaux type permalloy où β est de l'ordre de 0.1), le comportement $v(u)$ est une droite augmentée d'une fonction similaire à $v(H_a)$ (Fig. 1.6).

Pour analyser plus finement cette propagation, une résolution analytique des équations dynamiques (1.22) est nécessaire.

Le comportement $v(H_a)$ (Fig. 1.5a) en deux régimes distincts est retrouvé analytiquement et les calculs, détaillés dans l'annexe B.1, donnent les expressions des vitesses, angle d'équilibre, largeur de paroi, champ de Walker, etc.

Parois réelles

Les parois dans les nanobandes montrent des structures bien plus complexes que le modèle de paroi 1D. Par ailleurs, la largeur des bandes permettant à la paroi d'adopter des structures moins énergétiques lorsque l'angle ϕ augmente, des déformations importantes ont lieu au cours de la propagation. Un modèle de paroi rigide est donc très éloigné de la réalité. Pour ces raisons, le modèle 1D ne donne pas de bonnes descriptions quantitatives. Il permet cependant de comprendre qualitativement le comportement dynamique des parois réelles sous force motrice.

Expérimentalement, la localisation de paroi via des mesures de magnétorésistance ou l'observation directe de la configuration magnétique du système par microscopie, ont permis de confirmer ces résultats.

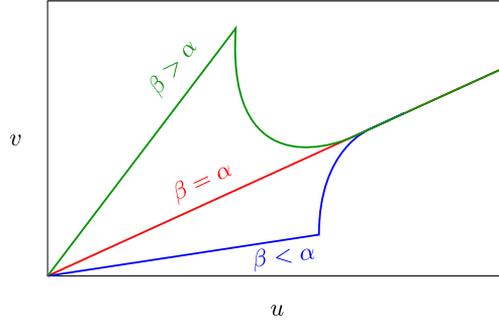


Fig. 1.6 – Mobilité sous courant électrique – Comportement vitesse v – courant (de vitesse u) schématique d'une paroi 1D. La dynamique de la paroi 1D sous courant est similaire à celle observée sous champ. Deux régimes existent autour du champ de Walker : l'un stationnaire régit par le terme non-adiabatique, l'autre turbulent où l'effet du terme adiabatique prédomine.

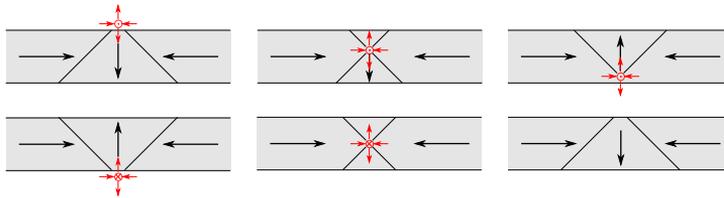


Fig. 1.7 – Précession de la paroi transverse dans une bande. Un antivortex traverse la largeur de la bande et renverse le sens de la paroi transverse (haut). La seconde partie de la précession s'effectue par le passage d'un antivortex opposé dans le sens contraire (bas).

Paroi transverse

La structure de la paroi transverse est la plus proche de la paroi 1D avec laquelle elle partage le comportement $v(H_a)$ (Fig. 1.5a).

Cependant, des différences notables surviennent dès lors que l'énergie apportée au système est suffisante pour adopter une configuration magnétique non-uniforme dans la largeur, ce qui définit le champ de Walker de la paroi transverse. La forte contrainte imposée sur l'aimantation par l'épaisseur réduite lorsqu'elle sort du plan d'anisotropie transverse est alors relaxée en déformant structurellement la paroi dans la largeur.

La précession prédite par le modèle 1D est donc traduite en réalité par l'injection dans la bande de l'antivortex (Fig. 1.4a) qui traverse la largeur pour retrouver la configuration d'une paroi transverse de sens opposé. Le retour à l'état initial s'effectue de la même manière après avoir renversé la polarité de l'antivortex (Fig. 1.7). L'injection de l'antivortex étant moins coûteuse énergétiquement qu'une précession uniforme de l'aimantation, le champ de Walker d'une paroi transverse est grandement réduit. Les vitesses pouvant être atteintes par cette paroi sont donc bien plus faibles que les prédictions théoriques valables pour la paroi 1D (Fig. 1.5a). Cependant, des défauts géométriques sur les bords de la bande (rugosité [14, 17], ajout de pièges lithographiés [18]) entravent l'injection de l'antivortex et repoussent légèrement la limite de Walker.

Paroi vortex

La très grande non-uniformité de la paroi vortex implique des déformations importantes de l'ensemble de la structure dès lors qu'un champ même faible est appliqué. En

conséquence, la paroi vortex est bien plus instable sous champ que la paroi transverse asymétrique qui lui est métastable. Dans une nanobande de dimension donnée, il existe donc plusieurs champs de Walker (et autant de mobilités et vitesses limites) pour les différentes structures de paroi.

En première approximation, le raisonnement appliqué au centre de la paroi 1D peut être effectué ici sur le cœur de vortex (annexe B.2). La précession d'un angle φ autour de l'axe de propagation est traduite pour la paroi vortex par un déplacement latéral de son cœur, déplacement qui dépend par ailleurs de sa chiralité. Une première transition intervient lorsque le cœur est éjecté de la bande. La configuration magnétique est alors celle de la paroi transverse asymétrique et le comportement $v(H_a)$ à des champs supérieurs est donc celui décrit précédemment, le vortex remplaçant l'antivortex dans les bandes de grande dimension.

Suivant l'intensité du champ appliqué, on s'attend donc à trois régimes de propagation différents, la mobilité du premier dépendant du signe du champ appliqué (Fig. 1.5b).

Inertie

Les déformations structurelles intervenant lors de la propagation des parois sont le résultat de la conversion d'une partie de l'énergie apportée au système. En dessous de la limite de Walker⁷, cette énergie se stocke dans la paroi dans les premiers temps de l'application de la force motrice ; elle est ensuite libérée à l'arrêt de cette dernière, lorsque la paroi revient à une structure stable au repos (*i.e.* transverse dans le plan de la bande ou vortex au milieu de la largeur). Le régime stationnaire est donc précédé et suivi par des régimes transitoires qui induisent une inertie de propagation et la notion de masse de paroi est abordée (annexe B.3).

Cette inertie est suffisamment importante pour que ses effets soient observés expérimentalement [19]. S'il est possible de prévoir son influence sur la propagation dans le régime stationnaire et de composer avec [20], son caractère aléatoire lors du régime précessionnel rend impropre l'utilisation des nanobandes à anisotropie planaire pour un déplacement précis et contrôlé de parois magnétiques.

Nanobandes à anisotropie perpendiculaire

La complexité structurelle des parois dans les nanobandes à anisotropie planaire, associée au manque de contrôle sur leurs transformations ont poussé la communauté scientifique à s'intéresser aux matériaux à anisotropie perpendiculaire.

Ces systèmes, très fins puisque ce sont les effets aux interfaces qui leur concèdent leur forte anisotropie, ont donc l'avantage de présenter des parois structurellement plus simples (parois de Bloch ou de Néel représentées Fig. 1.9). La forte anisotropie les rend également plus étroites (1.1). Elles sont donc plus sujettes à un transfert de spin efficace, bien que plus sensibles au piégeage.

Malgré l'effet prédominant des interfaces qui permet de repousser la limite de Walker en faisant intervenir de nouveaux couples qui sont à l'heure actuelle encore débattus [21], les vitesses de propagation de parois mesurées dans ces systèmes sont à l'heure actuelle limitées à quelques centaines de m/s.

7. Dans le régime précessionnel, le stockage de l'énergie et sa libération se font continuellement en alternance.

Parois dans les nanofils

La lithographie ne propose que des systèmes très aplatis, dans lesquels la propagation des parois est, soit lente et erratique, soit complexe, mais toujours bornée par le *Walker breakdown*. Cependant, il existe des techniques *bottom up* qui permettent d'envisager des systèmes unidimensionnels dont la section transverse est isotrope. La dimension caractéristique y est intermédiaire entre la largeur et l'épaisseur des nanobandes, typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. En sacrifiant l'anisotropie transverse, le système se simplifie grandement et propose une physique propagationnelle qui rompt avec celle des nanobandes, avec notamment l'apparition d'un nouveau type de paroi.

Paroi transverse-vortex

Structure

Dans les fils de faible diamètre, une paroi comportant une aimantation à quasi-uniforme dans la section du fil est à nouveau le type le plus stable.

La version disponible à très faible diamètre de cette topologie de paroi est dénommée à nouveau **paroi transverse** puisqu'elle possède une configuration semblable à celle de son équivalent dans les bandes.

Une augmentation du diamètre d revient à augmenter le pendant de l'épaisseur de la nanobande. Il est alors permis à l'aimantation de boucler autour du flux sortant ($d \leq 7 - 8\lambda$). Ainsi, selon l'angle avec lequel on observe cette paroi, elle sera comparable à la paroi transverse des nanobandes ou à leur paroi vortex si le fil est tourné de $\pi/2$. Ces considérations justifient le choix d'appeler cette structure **paroi transverse-vortex** afin de traduire l'évolution de cette topologie avec les dimensions du système. La distinction de cette transition, qui fait défaut à l'ensemble des études publiées à ce jour, est en effet pertinente puisque la description 2D de cette paroi est bien moins juste que celle de la paroi transverse.

Dynamique sous champ et sous courant

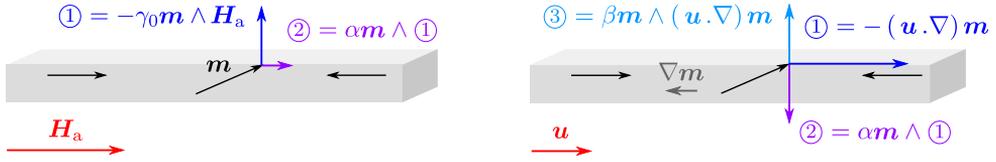
Modèle 1D

Bien que l'hypothèse d'une aimantation uniforme sur toute une section transverse de dimension supérieure à la longueur d'échange ne soit pas toujours vérifiée, le modèle 1D dynamique (1.23) permet une description qualitative et même quantitative du comportement de la paroi transverse(-vortex) [14, 22, 23], d'autant meilleure que sa structure interne est homogène, c.-à-d. que le diamètre est faible.

En l'absence d'anisotropie transverse ($H_{K,\perp} = 0$), l'équation (1.22c) montre que la paroi 1D est complètement rigide puisque sa largeur $\propto \Delta = \Delta_0$ ne varie pas en fonction de l'angle ϕ . La paroi transverse(-vortex) agit donc comme un objet de masse nulle [23] (voir annexe B.3). Les équations du système (1.23) se simplifient et les vitesses angulaire et de propagation s'expriment indépendamment l'une de l'autre, respectivement

$$\dot{\phi} = \frac{1}{1 + \alpha^2} \left(\frac{\beta - \alpha}{\Delta_0} u + \gamma_0 H_a \right)$$

et $\dot{q} = \frac{1 + \alpha\beta}{1 + \alpha^2} u + \gamma_0 \Delta_0 \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} H_a.$



(a) ① Dès l'application du champ, le premier terme de l'équation LLG (1.3) entame la précession de l'aimantation autour du champ (+y).

② L'instant d'après apparaît l'effet du second terme, $\alpha m \wedge \frac{dm}{dt}$, qui amortit cette précession en ramenant l'aimantation selon +x, propageant ainsi la paroi vers la droite.

(b) ① Le terme de Slonczewski pousse la paroi dans le sens du flux d'électrons (+x).

② En réponse à cette rotation de l'aimantation, le couple d'amortissement, proportionnel à α , tente de faire précesser l'aimantation (-y).

③ Le couple de transfert de spin non-adiabatique a un effet opposé proportionnel à β (+y).

Fig. 1.8 – Effets des différents couples de l'équation LLG modifiée sur le centre d'une paroi 1D dans un système sans anisotropie transverse : effet d'un champ magnétique longitudinal (a) et d'un courant électrique (b).

Propagation sous champ (Fig. 1.8a) [14, 24]

Lorsque seul un champ magnétique est appliqué, la première de ces équations montre que la paroi précesse avec une vitesse angulaire de l'ordre de $\gamma_0 H_a$. La mobilité, constante et faible comme dans le régime précessionnel des parois dans les nanobandes, est proportionnelle à $\gamma_0 \alpha \Delta_0$ ($\alpha \ll 1$ en pratique).

Propagation sous courant (Fig. 1.8b) [22, 23]

De la même manière que dans les bandes, la comparaison des paramètres α et β est déterminante pour la précession. La vitesse quant à elle est assez grande, proportionnelle à u et peu dépendante de α et β .

Dans un cas comme dans l'autre, le *Walker breakdown* n'existe pas (il est nul par continuité). La paroi transverse-vortex montre une mobilité constante et découplée de la précession, sur toutes les gammes envisageables de champs et de courants appliqués.

Paroi point de Bloch

Un nouveau type de paroi

Au dessus d'un diamètre critique $d_{c,DW} = 4 - 8\Lambda$ [14, 25], l'augmentation des dimensions du fil favorise un bouclage orthoradial de l'aimantation au sein du diamètre. Elle forme un pseudo-vortex dont le cœur serait orienté le long de l'axe du fil et non plus transverse comme dans le cas des bandes (Fig. 1.10a). Les domaines entourant la paroi étant aimantés dans des sens opposés, l'aimantation en son centre n'est plus libre de sortir continûment du plan du vortex dans un des deux sens. La perte de continuité de l'aimantation en ce point, appelé point de Bloch, est la seule singularité connue dans les matériaux ferromagnétiques [26].

Un point de Bloch ne peut apparaître dans une structure continue, il entre dans la configuration magnétique par un bord [27]. La paroi point de Bloch, parfois appelée paroi vortex dans la littérature [28–30], possède donc une topologie radicalement différente des parois décrites précédemment, dans lesquelles un flux d'aimantation traverse la nanobande ou le nanofil de part en part (Fig. 1.9).

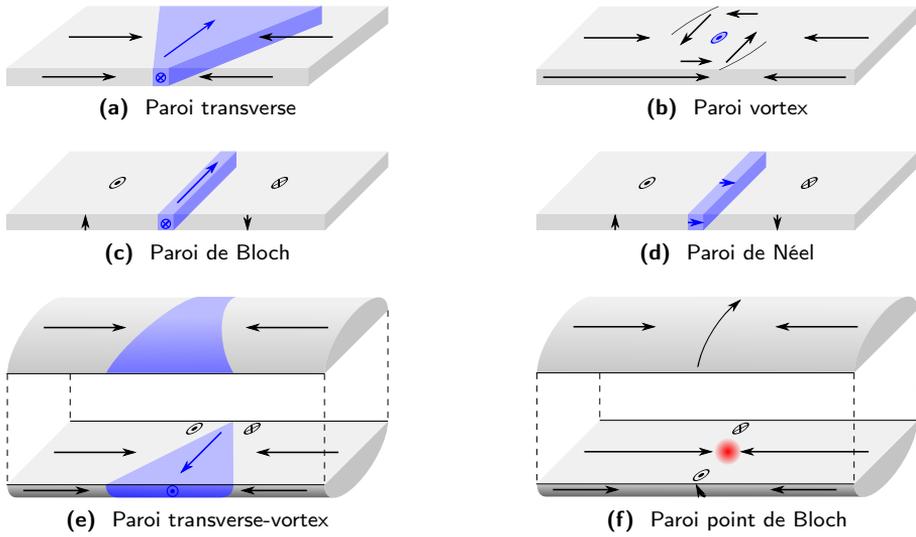


Fig. 1.9 – Topologie des différents types de parois dans les systèmes unidimensionnels usuels (schémas de [31]). (a-e) : une bande d'aimantation homogène (en bleu) traverse le système ; (f) : la paroi possède une singularité où la norme de l'aimantation n'est pas définie (en rouge).

Une chiralité – Pour chaque polarité, deux types de parois Point de Bloch sont possibles en changeant la chiralité du pseudo-vortex (Fig. 1.10a).

Une spirnalité – Si la minimisation locale de l'énergie magnétostatique en périphérie du fil pousse l'aimantation à s'aligner avec les contours pour annuler les charges surfaciques, la configuration magnétique prend également en compte l'interaction dipolaire avec le point de Bloch qui concentre une partie de la charge de la paroi. Ce dernier fait pivoter l'aimantation d'un angle ψ_0 (Fig. 1.10b), déplaçant ainsi une partie de sa charge vers la périphérie.

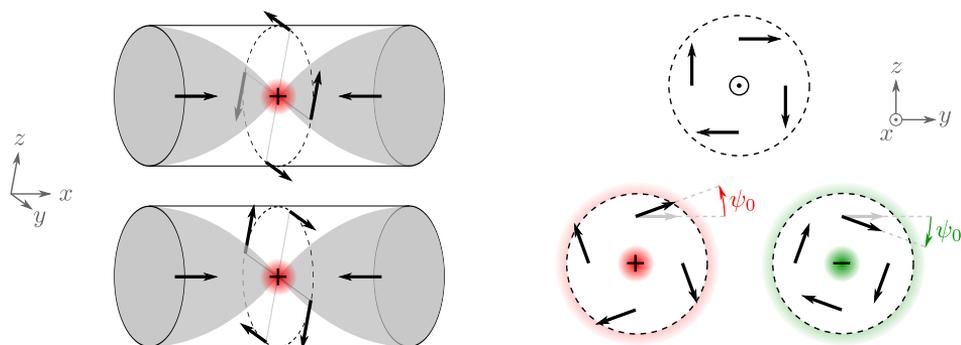
Ces deux derniers aspects sont illustrés à la figure 6.10c par le profil énergétique d'une paroi point de Bloch en fonction de son angle de spirnalité ψ [14]. Les deux chiralités correspondent à deux minima en énergie obtenus pour ψ_0 et $\pi - \psi_0$. Les deux barrières d'énergie, en $\pi/2$ et $-\pi/2 \pmod{2\pi}$, correspondent aux deux configurations radiales dont l'instabilité est liée aux charges de surface qu'elles impliquent. La hauteur de la petite barrière correspond à cette énergie démagnétisante périphérique. Celle de la grande barrière prend également en compte l'énergie dipolaire de l'interaction avec le point de Bloch, extrêmement contraignante lorsque l'ensemble des moments s'orientent vers celui-ci.

Dynamique de la paroi point de Bloch

Le mécanisme propagationnel d'une paroi point de Bloch est comparable à celui d'une paroi 1D dans un système à anisotropie biaxiale. En effet, pour chaque moment magnétique de la configuration les demi-axes transverses d'angle ψ_0 ou $\pi - \psi_0$ sont privilégiés.

Champ magnétique

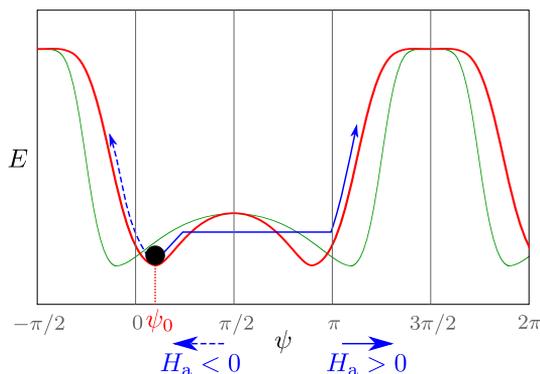
Lorsqu'un champ \mathbf{H}_a est appliqué longitudinalement, le premier terme de l'équation LLG fait pivoter l'aimantation et vient affaiblir ou renforcer la spirnalité induite par la



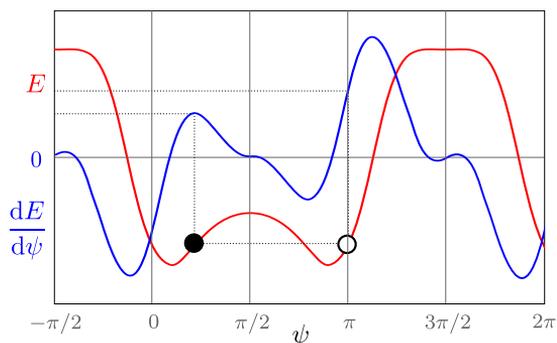
(a) Deux chiralités sont envisageables pour chaque polarité de paroi. Une grande partie de la charge est contenue au point de Bloch. Les zones grises correspondent à l'aimantation uniforme des domaines.

(b) En raison de la charge magnétostatique contenue au point de Bloch, l'aimantation pivote d'un angle ψ_0 . La charge contenue au point de Bloch est allégée au profit de la périphérie.

Fig. 1.10 – Structure de la paroi Point de Bloch : (a) chiralité et (b) spiralité.

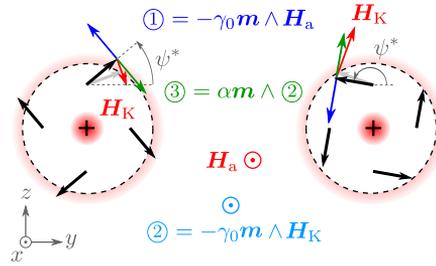


(a) Le profil énergétique (paroi tête à tête et tail-to-tail) présente deux minima en ψ_0 et $\pi - \psi_0$ qui correspondent aux angles de spiralité de chacune des deux chiralités. L'application d'un champ externe $H_a > 0$ (resp. < 0) fait tourner l'aimantation dans le sens des ψ croissants (resp. décroissants). La paroi dont la chiralité est la moins favorable se renverse brutalement lorsque le champ permet de passer la petite barrière.

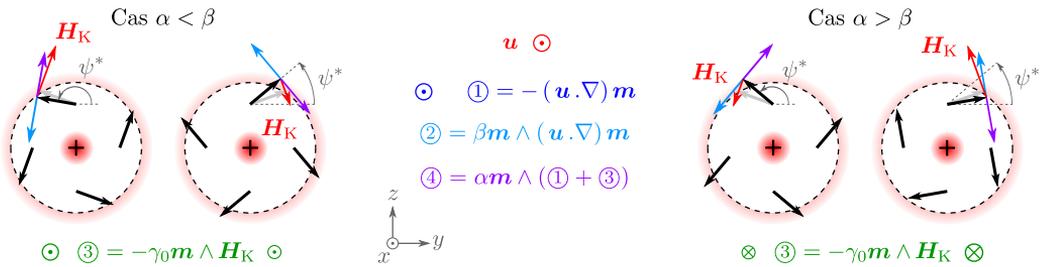


(b) Pour une même valeur de champ externe, le champ démagnétisant local (1.4) créé par la rotation de l'aimantation est plus fort pour l'une des deux chiralités.

Fig. 1.11 – Influence de la spiralité : profil énergétique et champ démagnétisant schématiques (inspiré de [14]).

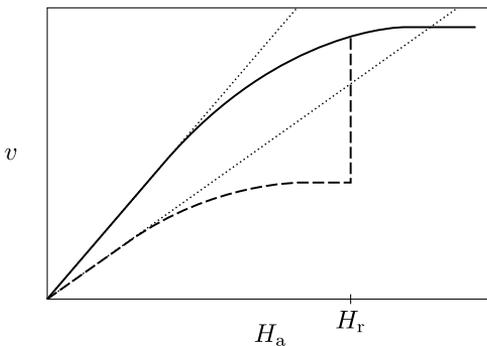


(a) Les couples ① et ③ stabilisent la spirauté à un angle ψ^* stationnaire; le couple ② exercé par le champ démagnétisant est responsable de la propagation.

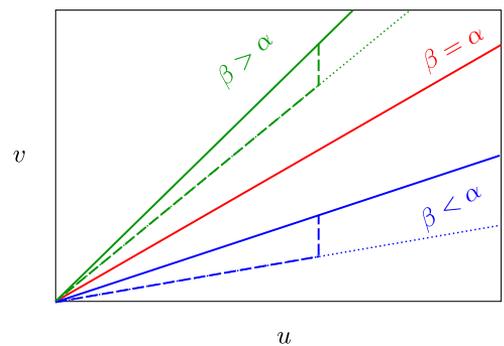


(b) Les couples ② et ④ stabilisent la spirauté à un angle ψ^* stationnaire. C'est le couple ① qui assure la propagation, modifiée par le couple ③ dont le signe est celui de $\beta - \alpha$ et dont l'intensité varie avec la chiralité.

Fig. 1.12 – Effet des différents couples de l'équation LLG sur un moment de la section centrale d'une paroi point de Bloch tête-à-tête, soumise (a) à un champ magnétique, (b) un courant polarisé en spin, pour les deux chiralités.



(a) Les deux chiralités ont des vitesses de propagation différentes. La chiralité la plus lente s'inverse au champ de renversement H_r .



(b) Lorsque $\beta > \alpha$ (resp. $\beta < \alpha$), la vitesse linéaire due au transfert de spin adiabatique est augmentée (resp. diminuée) de la vitesse sous champ magnétique (à champ démagnétisant égal).

Fig. 1.13 – Comportement vitesse v – force motrice schématisé d'une paroi point de Bloch, (a) sous un champ magnétique H_a , (b) sous un courant électrique polarisé de vitesse u , pour les deux chiralités.

charge de la paroi (Fig. 1.12a). L'énergie apportée au système permet de monter sur le profil énergétique (Fig. 6.10c) qui définit l'angle $\psi^*(H_a)$ qu'adopte alors l'aimantation. Cette énergie est donc convertie en énergie magnétostatique qui induit un champ démagnétisant s'opposant à la précession. Ce dernier exerce un couple qui agit dans l'axe longitudinal et propage donc la paroi.

En revanche, une différence fondamentale avec la paroi 1D provient du fait que les deux demi-axes transverses privilégiés ne sont pas équivalents dès lors que la paroi est soumise à un couple : les barrières d'énergie associées à une même rotation sont différentes. Le champ d'anisotropie variant comme la dérivée de l'énergie qui lui est associée (1.4), la vitesse de propagation diffère selon la chiralité (Fig. 1.11b & 1.13a). Ainsi, une paroi tête-à-tête de chiralité positive (rond blanc) se propage plus rapidement que son alter-ego (rond noir) de chiralité négative.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, cette dernière se renverse, c.-à-d. qu'elle passe la petite barrière d'énergie, dès lors que le champ d'anisotropie ne suffit plus à la maintenir dans sa chiralité. Le champ de renversement H_r est donc celui qui amène l'aimantation à l'angle pour lequel le champ d'anisotropie est maximal :

$$\frac{d^2 E_K}{d\psi^2} [\psi^*(H_r)] = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^3 E_K}{d\psi^3} [\psi^*(H_r)] < 0.$$

Le profil $v(H_a)$ de cette paroi montre donc un saut brutal de vitesse à ce champ (Fig. 1.13a), comportement confirmé par des simulations micromagnétiques [14].

Cette même condition appliquée pour la grande barrière d'énergie donnerait le champ de Walker de la paroi Point de Bloch. Cependant, pour des champs élevés l'énergie contenue dans la paroi est dissipée par des ondes de spin et des transformations de la paroi abaissent son énergie magnétostatique. La paroi y est alors plus lente que dans le modèle 1D (perte de la quasi-linéarité de (1.24a) entraînant une vitesse limite), mais son champ de Walker en est d'autant repoussé hors des gammes de champs intéressants à utiliser pour la propagation.

Courant électrique

Lorsque la paroi est soumise à un courant polarisé en spin, elle retrouve à nouveau le comportement $v(u)$ d'une paroi 1D dans un système à anisotropie biaxiale, avec cependant un dédoublement pour les deux chiralités et une limite de Walker repoussée dans les gammes élevées de courant (Fig. 1.13b).

Études expérimentales

L'ensemble du contenu ci-avant, concernant aussi bien la structure que la dynamique de propagation de parois dans les nanofils, est le résultat de considérations théoriques ou numériques ; le modèle atomistique récemment proposé par Andreas *et al.* [32] vient conforter les conclusions des simulations micromagnétiques jusqu'alors réalisées [28, 30, 33].

Bien que la communauté scientifique ait commencé à s'intéresser au magnétisme des nanofils il y a plus d'une dizaine d'années, le manque de résultats expérimentaux a endormi l'engouement pour ces systèmes particulièrement intéressants du point de vue de la physique propagationnelle de paroi. La grande majorité des études expérimentales menées sur ce sujet portent uniquement sur le renversement de l'aimantation, dont il a été prouvé qu'il s'effectue par la nucléation d'une paroi en bout de fil combiné à sa propagation immédiate à l'autre extrémité (cf. section Nucléation/propagation de paroi, p. 66). De part la difficulté de contrôler la forme des fils, il est en effet délicat de stabiliser des

parois dans ces systèmes pour pouvoir les étudier proprement. Cette affirmation n'est plus vraie lorsque les nanofils sont constitués d'un matériau à forte anisotropie magnétocristalline et dont les grains sont orientés aléatoirement. Ainsi, Henry *et al.* [34] ont reporté en 2001 l'observation par microscopie à force magnétique (MFM) de parois dans des nanofils de cobalt. Cependant, les joints de grains qui ont permis ici l'observation de parois deviennent des défauts rédhibitoires dès lors que l'étude est poussée au régime dynamique ou à la structure interne de paroi, pour lesquels est nécessaire un matériau doux comportant peu de défauts structurels ou géométriques.

Les résultats présentés dans ce manuscrit, obtenus peu avant la parution d'une étude par holographie de parois dans des nanofils de nickel par Bizière *et al.* [35], mettent donc fin à ce qui semblait être une stagnation du sujet durant ces dernières années.

Les membranes d'alumine nanoporeuse

Des nombreuses méthodes qu'il existe pour fabriquer des nanofils, certaines, parmi lesquelles la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) assistée par catalyse, ne permettent qu'une nucléation aléatoire sur une surface. Afin de les intégrer à un dispositif, la méthode de fabrication se doit d'obtenir des nanofils de faible distribution en diamètre et en longueur, mais aussi une organisation de ceux-ci en réseaux ordonnés. Cette organisation peut-être réalisée à la surface d'un matériau support, par lithographie à faisceau électronique [36], photolithographie interférentielle, manipulation assistée par microsonde ou dépôt assisté par faisceau électronique convergent [37]. Ces procédés sont toutefois particulièrement lents et onéreux. A l'inverse, d'autres voies utilisent des propriétés d'auto-organisation permettant une baisse des coûts et temps de fabrication. C'est le cas des membranes poreuses utilisées comme gabarits qui ont la particularité d'ordonner les pores lors de leur croissance.

Une membrane poreuse est élaborée par un procédé d'anodisation d'un métal qui permet la croissance de son oxyde métallique. Parmi les matériaux disponibles (oxydes d'Al, Hf, Zr, Nb, Ta, Ti [38–42]), l'alumine présente une densité importante ($\simeq 10^{11}$ /cm²) de pores de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et d'un rapport d'aspect de l'ordre du millier.

Ce chapitre explicite la formation d'alumine nanoporeuse par anodisation de l'aluminium : dans quelles conditions et comment les pores se forment-ils ? Comment s'organisent-ils en réseau ? Comment sont définis les paramètres géométriques ? Ce chapitre décrit enfin les possibilités d'ajuster la géométrie en agissant directement sur l'anodisation ou après la formation de la membrane.

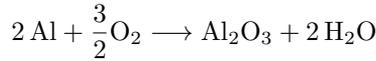
Sommaire

2.1	Anodisation de l'aluminium	27
2.1.1	Formation de l'alumine	27
2.1.2	Deux types de couches	28
2.2	Formation des pores	28
2.3	Auto-organisation des pores	30
2.3.1	Mécanisme d'auto-organisation	30
2.3.2	Réseau ordonné de pores	30

2.4	Géométrie des pores	32
2.4.1	Paramètres géométriques	32
2.4.2	Influence des paramètres d'anodisation	32
2.5	Possibilités d'ajustement de la géométrie des pores et du réseau	35
2.5.1	Augmenter l'ordre	35
2.5.2	Moduler le diamètre	36
2.6	Au-delà de l'anodisation	37
2.6.1	Réduire la porosité	37
2.6.2	Fabriquer les nanofils	39

Anodisation de l'aluminium

Exposé à une substance contenant de l'oxygène, l'aluminium s'auto-passive en formant une couche d'alumine de quelques nanomètres d'épaisseur. A l'air par exemple, la réaction de passivation



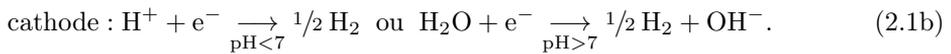
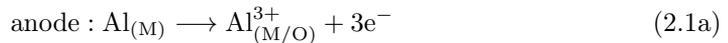
correspond à un transfert spontané d'électrons du couple Al^{3+}/Al vers le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dont les potentiels standards sont respectivement de -1,66 et 1,23 V.

Cette couche d'oxyde peut être épaissie par un procédé d'anodisation de l'aluminium, développé en premier lieu dans l'industrie afin de protéger le métal de la corrosion, qui renforce le transfert d'électrons en imposant un potentiel positif à l'aluminium.

Formation de l'alumine

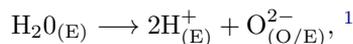
Réaction électrochimique

Lors de la réaction d'anodisation en solution aqueuse (phase E pour électrolyte), l'aluminium-anode (phase M pour métal) est oxydé en ions Al^{3+} à l'interface avec l'alumine (phase O pour oxyde), tandis que du dihydrogène est libéré à la cathode :

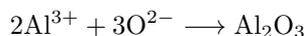


Migration ionique

Sous l'effet du champ électrique \mathcal{E} dérivé de la différence de potentiel $\Delta U_{(O)}$ de part et autre de la couche d'oxyde, les ions aluminium Al^{3+} migrent à travers la couche d'alumine [43]. Un transfert d'oxygène issu de la décomposition de l'eau



responsable d'une augmentation locale de l'acidité de l'électrolyte, se produit également et pour les mêmes raisons dans le sens contraire [44]. La réaction de formation de l'alumine



se fait donc aux interfaces de la couche d'oxyde (Fig. 2.1a).

Ce phénomène de migration est également responsable de l'inclusion dans l'oxyde des anions constituant l'acide [45, 46], qui selon leur concentration modifient ses propriétés chimiques.

1. Le transfert d'oxygène s'effectue également sous la forme OH^- issu de $\text{H}_2\text{O}_{(E)} \longrightarrow \text{H}_{(E)}^+ + \text{OH}_{(O/E)}^-$ et conduit à la formation d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_x$. Peu stable, celui-ci est rapidement décomposé en alumine hydratée.

Deux types de couches

Couche de type barrière

La migration des espèces ioniques étant entraînée par le champ électrique $\mathcal{E} = \Delta U_{(O)}/\varepsilon$, la densité de courant J (électrique dans le métal, ionique dans l'oxyde et l'électrolyte) dépend de l'épaisseur ε de la couche d'alumine selon la loi de Tafel

$$J \propto \exp\left(\frac{\zeta \Delta U_{(O)}}{\varepsilon}\right), \quad (2.2)$$

où ζ est un paramètre qui dépend du matériau et de la température.

Ainsi, lorsque seules les réactions décrites précédemment sont mises en jeu, la croissance d'alumine, d'abord rapide à la surface du métal nu, s'atténue exponentiellement au cours du temps (Fig. 2.2a). On s'attend ainsi à ce qu'elle s'éteigne lorsque la couche atteint une épaisseur limite

$$\varepsilon_0 = C_{\varepsilon_0/U} U, \quad (2.3)$$

avec un $C_{\varepsilon_0/U}$ typique de 1,4 nm/V dans la gamme de potentiels inférieurs au potentiel de claquage de la couche [47].

Couche nanoporeuse

Des épaisseurs de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres ne peuvent donc être obtenues qu'avec des électrolytes qui réagissent avec l'oxyde et conduisent ainsi à la formation d'alumine nanoporeuse. C'est le cas de certains acides, dans lesquels les procédés d'anodisation ont été brevetés dans les années 20 : acide chromique [48], oxalique, et enfin sulfurique aujourd'hui encore très largement utilisé dans l'industrie.

Formation des pores

La nature poreuse de l'alumine formée dans ces acides a été pressentie dès les années 30 [49]. La compréhension de son mécanisme de formation est en revanche plus délicate et suscite encore l'intérêt des chimistes. Seules les grandes lignes en sont présentées ici.

La réaction supplémentaire intervenant dans la formation de l'alumine poreuse est la dissolution de l'alumine rendue possible par l'acidité de l'électrolyte



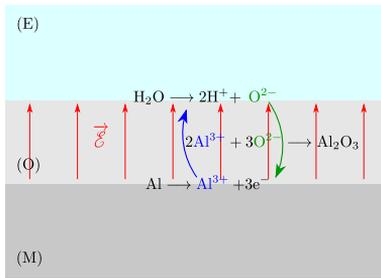
qui libère de l'aluminium en solution [50, 51].

Assistée par le champ électrique, plus intense là où la couche d'alumine est la plus fine (2.2), la dissolution creuse les irrégularités de la surface (Fig. 2.1b). C'est ce mécanisme d'instabilité qui induit la formation des pores. La progression du front (O/E) vers le métal est en effet entretenue par

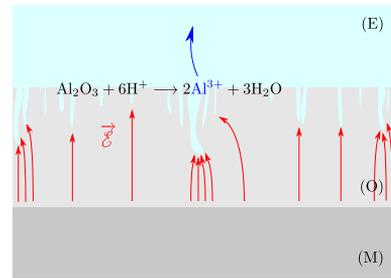
- la polarisation et l'affaiblissement par électrostriction de la liaison Al–O [52] ;
- l'augmentation locale de la température par effet Joule,

qui favorisent la réaction de dissolution,

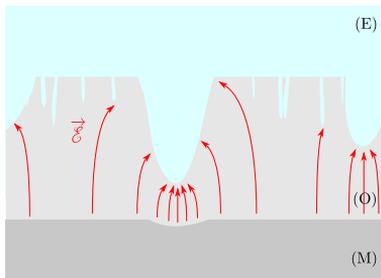
- la migration de l'espèce Al^{3+} vers le volume de l'électrolyte,



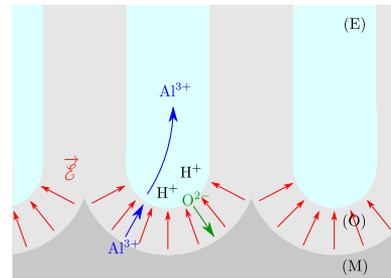
(a) Les ions O^{2-} et Al^{3+} issus respectivement de l'eau et de l'anodisation de l'aluminium migrent à travers la couche d'alumine sous l'effet du champ électrique. Ils réagissent pour donner de l'alumine.



(b) La dissolution de l'alumine assistée par l'acidité de l'électrolyte et la chaleur dégagée, elles-mêmes entretenues par le champ électrique, creuse les irrégularités de la surface.

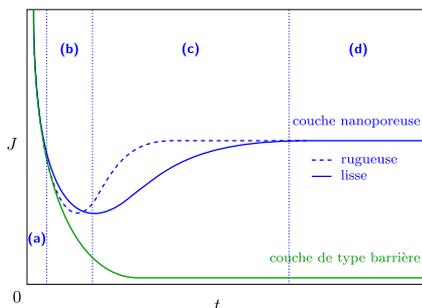


(c) Certaines des irrégularités s'élargissent et deviennent prédominantes.

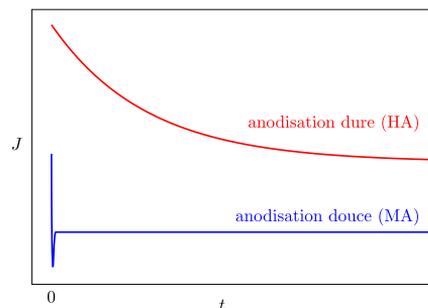


(d) Des pores dont le fond est constitué d'une couche barrière d'oxyde d'épaisseur uniforme sont le siège de la croissance stationnaire d'alumine.

Fig. 2.1 – Mécanisme de formation d'une couche d'alumine de type barrière (a) et nanoporeuse (a-d)



(a) Les zones (a), (b), (c) et (d) correspondent aux étapes du processus de formation de l'alumine nanoporeuse décrites figure 2.1. La vitesse de leur déroulement diffère selon l'état de la surface.)



(b) Contrairement à l'anodisation douce qui atteint un régime stationnaire, le courant mis en jeu lors d'une anodisation dure décroît exponentiellement au cours du temps.

Fig. 2.2 – Évolutions schématique densité de courant J – temps t d'une anodisation potentiostatique (a) dans les 1^{ers} temps de l'application d'un potentiel modéré formant une couche de type barrière (vert) et une couche nanoporeuse (bleu), (b) pour une anodisation dure (rouge) comparée à l'anodisation douce.

qui inhibe la formation d'alumine à cette interface. Certains de ces chemins de pénétration prennent le pas sur les autres, s'élargissent (Fig.2.1c), puis forment des pores dont le fond est constitué d'une couche uniforme d'alumine (Fig.2.1d).

L'épaisseur de cette couche barrière atteint une valeur stationnaire, inférieure à la limite des couches de type barrière (2.3), correspondant à un équilibre entre formation de l'oxyde à l'interface (M/O) et sa dissolution à l'interface (O/E).

Les étapes transitoires se déroulent d'autant plus rapidement que la surface d'aluminium présente des irrégularités, la nucléation des pores étant plus aisée. La densité totale de courant (resp. le potentiel) lors d'une anodisation à potentiel constant (resp. à courant constant) est un bon indicateur des différentes étapes de ce processus [53]. Ainsi, le suivi en courant de la phase transitoire de l'anodisation permet de rendre compte de l'état de la surface (Fig.2.2a).

Auto-organisation des pores

Mécanisme d'auto-organisation

La densité d'atomes d'aluminium dans sa forme oxydée est deux fois plus faible que dans le métal. Malgré la libération en solution d'une partie de ses atomes, l'oxydation du métal est souvent accompagnée d'une expansion de volume (de 0,85 [54] à 1,9 [55] selon les paramètres d'anodisation). La croissance de l'alumine se faisant par la progression du front (M/O) hémisphérique (Fig. 2.1d), c'est la composante verticale de cette expansion qui est responsable d'une croissance parfaitement verticale des pores. La composante radiale est en revanche contrariée par le front voisin et crée, entre les pores, des forces répulsives qui favorisent une forme de pore circulaire et une organisation de ceux-ci les uns par rapport aux autres [56]. Il a en effet été observé dès les années 50 que chaque pore a tendance à s'entourer de six voisins [57]².

Cependant, les pores restent la plupart du temps désordonnés. D'une part, leur nucléation suit la topologie aléatoire de la surface et d'autre part, leur auto-organisation au cours de l'anodisation est un processus lent. Dans certains cas seulement, les conditions d'anodisation rendent possible la formation d'un réseau de pores ordonné en nid d'abeille.

Réseau ordonné de pores

Influence du potentiel d'anodisation

Les forces répulsives augmentent avec l'expansion en volume qui croit elle-même avec le potentiel [60,61].

Toutefois, les fortes densités de courant mises en jeu à potentiel élevé favorisent la déplétion au fond des pores des anions de l'acide et l'accumulation des ions Al^{3+} et H^+ . Un régime limité par la diffusion apparaît avec ces gradients de concentration, dit d'anodisation dure (HA pour *Hard Anodization*) en opposition à l'anodisation douce (MA pour *Mild Anodization*). La densité de courant à potentiel constant est alors réduite au fur et à mesure que les pores se creusent (Fig. 2.2b) [62,63].

2. D'après la conjecture de Kepler prouvée en dimension 2 par Thue [58], "tout empilement de cercles dans le plan euclidien a une densité au plus égale à la densité $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$ de l'empilement hexagonal" [59]. C'est donc vers cet empilement le plus compact possible que les cellules contenant les pores tendent à s'organiser au cours de l'anodisation.

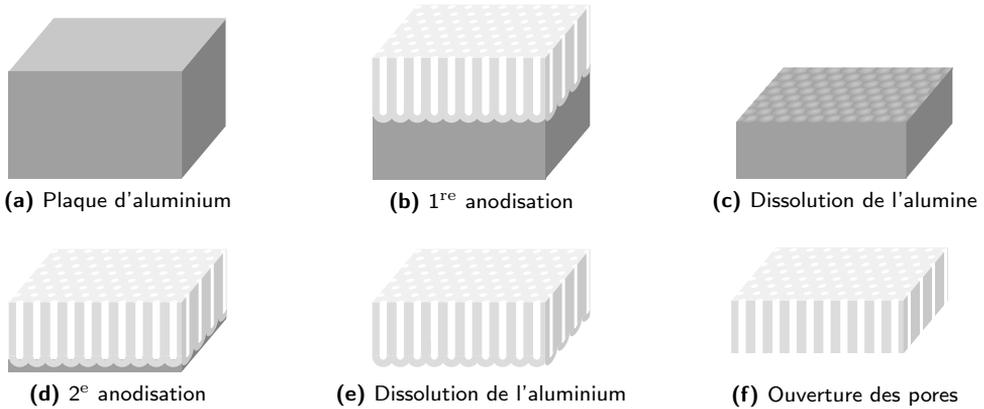


Fig. 2.3 – Procédé d’anodisation en 2 étapes. Une plaque d’aluminium de grande pureté (a) est électroplée. Les anodisations (b) et (d) sont réalisées au potentiel optimisé pour l’électrolyte utilisé. Les étapes (c) et (f) nécessitant une dissolution de l’alumine sont réalisées dans de l’acide phosphorique dilué. Une solution d’ HgCl_2 saturé permet la dissolution de l’aluminium restant (e) .

En somme, l’intensité et la constance des forces répulsives ente les pores, qualités conduisant à une auto-organisation efficace, varient avec le potentiel appliqué [56].

Procédé d’anodisation de l’aluminium en 2 étapes

Les acides sulfurique, oxalique et phosphorique présentent une plage de potentiels dans le régime d’anodisation douce qui permet une organisation des pores en réseau ordonné (Tab. 2.1). Les conditions d’anodisation optimales correspondent alors toujours à une expansion en volume d’environ 1,2 [54, 56, 63]. C’est donc en déterminant ces conditions et en augmentant le temps d’anodisation à plus d’une centaine d’heures que Masuda *et al.* ont les premiers maîtrisé la fabrication de réseaux de pores ordonnés sur des domaines de plusieurs μm^2 [64–66].

Le procédé d’anodisation de l’aluminium en deux étapes est depuis largement utilisé. Il scinde en deux la durée d’anodisation nécessairement longue, de manière à préserver une épaisseur réduite et contrôlée de la membrane formée :

1. après avoir été électroplée (Fig. 2.3a), une plaque d’aluminium subit une première anodisation longue qui laisse le temps aux pores de s’ordonner (Fig. 2.3b) ;
2. la couche d’oxyde est alors sacrifiée, laissant la surface de l’aluminium imprimée à l’emplacement de chacun des anciens pores (Fig. 2.3c) ;
3. ces cuvettes servent alors de sites privilégiés pour la nucléation de nouveaux pores lors d’une deuxième anodisation conduite pendant la durée nécessaire pour obtenir l’épaisseur de membrane désirée (Fig. 2.3d) ;
4. à la fin de l’anodisation, l’aluminium restant est enlevé (Fig. 2.3e) et la couche barrière dissoute de manière à ouvrir les pores (Fig. 2.3f).

Anodisation dure

Bien que moins constante, la grande efficacité de l’auto-organisation à fort potentiel laisse la possibilité d’utiliser également une anodisation dure pour former des réseaux or-

acide	U (V)	anodisation	D (nm)	Ref.
sulfurique	25	MA	65	[68]
sulfurique	40–80	HA	70–145	[69, 70]
oxalique	40	MA	100	[64]
oxalique	120–150	HA	220–300	[71]
malonique	120–140	HA	300	[72, 73]
phosphorique	195	MA	500	[66]
tartrique	195	HA	500	[72, 74]
citrique	240	HA	600	[67, 74]

Tab. 2.1 – Anodisation potentiostatique optimisée pour l’auto-organisation des pores en réseaux ordonnés. Les potentiels U adaptés aux différents acides pour des anodisations douce et/ou dure couvrent un large choix de distances interpores D .

donnés de pores [67]. La gamme de potentiel utilisée est alors délimitée en borne inférieure par une expansion conséquente et en borne supérieure par la préservation de l’intégrité de la couche barrière. En effet, la difficulté provient ici de l’existence d’un potentiel critique, qui dépend de l’état de la surface et des conditions de l’anodisation, au delà de laquelle la couche d’oxyde craque [67]. Pour repousser cette limite, il est nécessaire de contrôler le champ électrique dans l’oxyde en préparant la couche avant l’anodisation dure.

Les trois acides précédents présentent donc une deuxième plage de potentiels plus élevée conduisant à un ordre légèrement plus faible mais satisfaisant. L’utilisation d’autres acides organiques pour une anodisation dure de l’aluminium, tels les acides malonique, maléique, tartrique, glycolique et citrique, est également documentée (Tab. 2.1).

Géométrie des pores

Paramètres géométriques

Lorsque le réseau est ordonné, les cellules de Voronoï décomposant la membrane autour des pores sont de forme hexagonale (Fig. 2.4a). De manière plus générale, elle contiennent chacune un pore de diamètre d entouré d’une couche d’oxyde barrière d’épaisseur ε (Fig. 2.4b). Lors de l’anodisation, cette cellule s’étend jusqu’à rencontrer sa voisine qui bloque son expansion latérale. La distance D entre les pores, ou taille de la cellule, s’écrit donc

$$D = d + 2\varepsilon. \quad (2.5)$$

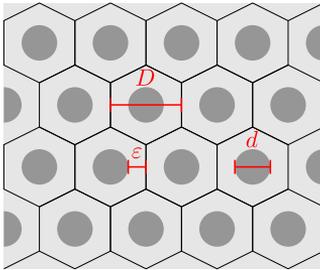
Les distributions en diamètre et distance interpore varient selon que les pores sont désordonnés ou organisés en réseau régulier.

Influence des paramètres d’anodisation

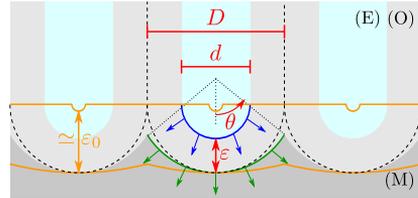
Les paramètres géométriques dépendent des vitesses des deux réactions qui conduisent à la croissance d’alumine nanoporeuse (Fig. 2.4b) :

- la formation d’alumine à l’interface (M/O) ;
- et la dissolution de l’alumine à l’interface (O/E),

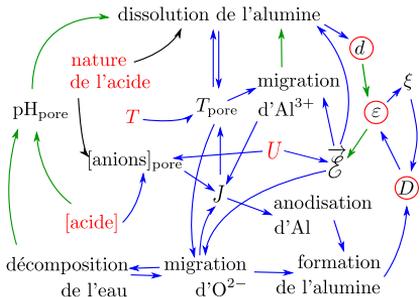
pour lesquelles le champ électrique est un paramètre-clé. Pour l’utilisateur d’une anodisation potentiostatique, l’ajustement de ce champ électrique se fait principalement *via* le



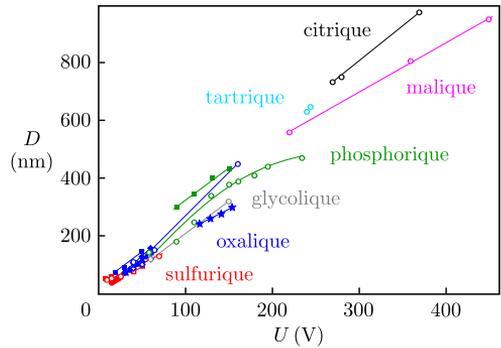
(a) Les cellules contenant chacune un pore de diamètre d ont une forme hexagonale lors d'un ordonnement parfait. La distance interpore D correspond alors à l'apothème de l'hexagone.



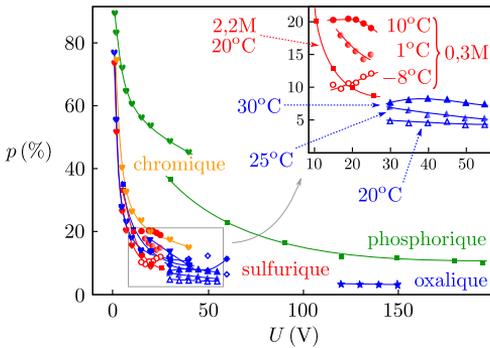
(b) Le diamètre d du pore est défini par la vitesse de progression de l'interface O/E (bleu), la distance interpore D par celle de l'interface M/O (vert). Ces dernières dépendent des vitesses des réactions de formation et de dissolution de l'alumine.



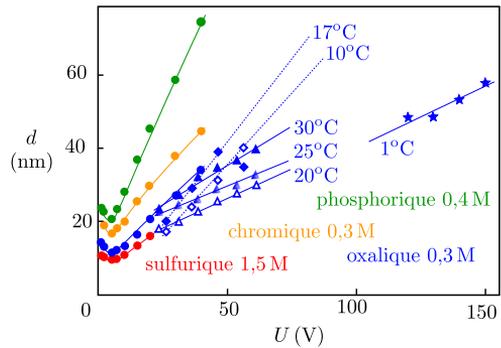
(c) Relations entre les paramètres d'anodisation potentiostatique (rouge) et les paramètres géométriques (cercles de rouge) : fonctions croissantes (bleu) et décroissantes (vert).



(d) Dépendance linéaire de la distance interpore D avec le potentiel appliqué U : points issus de la littérature [54, 71, 74–79].



(e) Dépendance porosité p – potentiel U : évolution avec la température [76, 79] et le pH [67, 76]. Autres points extraits des références [71, 80–82].



(f) Évolution du diamètre d avec le potentiel appliqué U : résumé de données de la littérature [71, 78–80].

Fig. 2.4 – Géométrie du réseau de pores – Paramètres morphologiques et influence des paramètres d'anodisation.

potentiel (2.2). Il peut jouer également sur la nature et la concentration de l'acide (et son pH) et la température³. Les liens entre paramètres d'anodisation et géométriques forment en fait un imbroglio difficile à démêler (Fig. 2.4c), qui ajoute à chaque effet principal des effets secondaires qui le restreignent ou l'accroissent. Par exemple, une augmentation du potentiel agit exponentiellement sur le courant qui chauffe l'oxyde par effet Joule et modifie la cinétique de la dissolution, réaction elle-même entraînée par le champ électrique et donc par le potentiel. C'est pourquoi les observations expérimentales, pour certaines comparées à des simulations [83] et des modèles théoriques nécessairement (trop) simplificateurs [53, 84, 85], donnent parfois des tendances qui semblent contradictoires.

Distance entre les pores

La distance interpore correspond à la formation de l'alumine sur le front (M/O). Elle dépend principalement du potentiel appliqué, selon une relation linéaire [53, 57],

$$D = C_{D/U} U. \quad (2.6)$$

Il semblerait cependant que d'autres paramètres entrent légèrement en jeu, puisque le facteur de proportionnalité $C_{D/U}$ varie de 1,7 à 2,8 nm/V selon les nombreuses études publiées à ce sujet (Fig. 2.4d). Lorsque le taux de dissolution tend vers 0, cas limite d'une couche type barrière (2.3), la géométrie des pores donne la relation $D = 2\varepsilon_0 = 2C_{\varepsilon_0/U}U$ (Fig. 2.4b), en accord avec la valeur maximale relevée pour le coefficient $C_{D/U}$ [54]. Les autres mesures correspondraient à des conditions qui limitent la formation d'alumine ou l'expansion en volume. Dans ce sens, certaines publications font état d'une atténuation de la pente vers les potentiels forts [73, 86], d'autant plus forte que la concentration est faible [87], observation cohérente avec une limitation par la diffusion.

A potentiel constant, la distance interpore est en revanche peu sensible à la température [82, 88].

Épaisseur de la couche barrière

L'épaisseur de la couche barrière est une fonction de l'équilibre entre les deux réactions composant la croissance d'alumine. Une augmentation du potentiel d'anodisation, qui accélère plus la formation d'alumine que sa dissolution, renforce la couche barrière. Sur de faibles variations, on peut considérer sa dépendance comme linéaire.

$$\varepsilon = C_{\varepsilon/U} U. \quad (2.7)$$

Le coefficient de proportionnalité $C_{\varepsilon/U}$ est de l'ordre de grandeur du nanomètre par volt. Par exemple, d'après le modèle de Su *et al.* [81] appuyé par des valeurs expérimentales des références [67] et [71] notamment, l'épaisseur de la couche barrière à 40 V dans l'acide oxalique 0,3 M est de 49 nm. D'après ce modèle encore, le coefficient de proportionnalité semble s'atténuer vers les potentiels forts et la synthèse des données de la littérature disponible dans la référence [74] montre qu'il est indépendant de la nature de l'acide. Une hausse de température en revanche, qui favorise quant à elle la réaction de dissolution, amincit la couche d'oxyde [82, 86].

3. D'autres paramètres plus secondaires entrent en jeu : la concentration d'ions aluminium ou d'éthanol en solution, l'agitation, *etc.*

Diamètre des pores

D'après l'équation (2.5), le diamètre des pores est donc sensible à l'ensemble des paramètres d'anodisation :

- sa linéarité avec le potentiel, décrite par les modèles des références [53] et [84], est effectivement observée expérimentalement [76, 79, 82], avec toujours une atténuation dans le régime des courants forts [71] ;
- il croit avec le pH [53, 84, 89]

$$d \propto \frac{1}{1 - C_{d/\text{pH}} \text{pH}}, \text{ avec } C_{d/\text{pH}} \text{ une constante } > 0 ; \quad (2.8)$$

- il augmente avec la température : linéairement selon les références [53, 76, 78] ; selon une loi d'Arrhenius d'après [88].

Porosité

La porosité p , ou taux de dissolution, est définie comme le rapport du volume des pores (quantité d'alumine dissoute) sur le volume total de la membrane (quantité d'alumine formée). Pour un réseau en nid d'abeille parfait (Fig. 2.4a),

$$p = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d}{D} \right)^2. \quad (2.9)$$

Si l'expansion en volume $\xi = 2(1 - p)$ augmente avec le potentiel, la porosité diminue (Fig. 2.4e). Elle semble également diminuer avec le pH, dépendre de l'acide et augmenter avec la température.

Il est important de noter que sur les domaines permettant l'ordonnement en réseau, la porosité ne varie que faiblement.

Possibilités d'ajustement de la géométrie des pores et du réseau

Augmenter l'ordre

Le procédé d'anodisation en deux étapes permet la fabrication de réseaux ordonnés sur des domaines de l'ordre du μm^2 . Ce procédé se contente de laisser jouer la faculté d'auto-organisation des pores les uns par rapport aux autres au cours de l'anodisation. Or la nucléation des pores, point de départ à l'organisation, est déterminée par l'état de la surface.

Augmenter la taille des domaines

Les joints de grains de l'aluminium, sur lesquels la vitesse de dissolution de l'alumine est plus importante, agissent comme des défauts de surface qui limitent la taille des domaines ordonnés [62]. Plus subtilement, une anisotropie des taux de dissolution résulte du cristal ; l'orientation planaire du réseau de pores dépend donc de l'orientation cristallographique de la surface d'aluminium [90].

De son côté, la rugosité force la nucléation de pores sur des sites choisis par sa topologie aléatoire, donc éloignés d'un état ordonné. Par ailleurs, pour qu'il y ait auto-organisation,

l'expansion en volume lors de la croissance d'alumine d'un pore doit être contrainte radialement par celle du pore voisin : il est nécessaire que leur profondeur soit la même, ce qui implique une surface initialement aussi plane que possible [62].

Ainsi, la préparation de l'aluminium par un recuit, un polissage mécanique et un électropolissage permet l'obtention de domaines ordonnés de plus grandes dimensions en améliorant aussi bien la localisation initiale des pores que le processus d'auto-organisation.

Dans certaines conditions, l'électropolissage forme en surface des structures périodiques de type tôle ondulée ou boîte à œufs [91]. La longueur d'onde de ces textures peut être ajustée entre 60 et 150 nm en jouant sur le potentiel appliqué, la température et la durée de l'électropolissage [92]. Il est ainsi envisageable de former un réseau hexagonal de sinuosités séparées d'une distance choisie qui prédispose les pores à un arrangement ordonné.

Ordonner à grande distance

Il est possible, comme dans le cas d'un électropolissage optimisé, d'influencer la nucléation des pores sur des sites donnés. Des réseaux parfaitement ordonnés sur de longues distances ne peuvent être obtenus que par l'impression préalable sur la surface d'aluminium d'un réseau de trous judicieusement espacés et eux-mêmes parfaitement ordonnés en nid d'abeille.

Ces dernières années, une grande variété de techniques de prétexturation a été implémentée : des dépressions produites par le pressage de pyramides Si_3N_4 [93], de nanosphères de silice [94], par lithographie holographique [95], ou réseaux de diffraction optiques [96].

Ce procédé permet également de fabriquer des réseaux de pores de longueur réduite, mais parfaitement ordonnés dans des configurations triangulaire ou carrée [97].

Moduler le diamètre

Si les membranes nanoporeuses issues de l'anodisation de l'aluminium sont communément employées depuis la mise en place du procédé de double anodisation, les géométries exotiques telles que les modulations du diamètre des pores publiées pour la première fois en 2006 [71] restent encore peu maîtrisées par la plupart des laboratoires.

Des paramètres permettant de modifier la géométrie des pores lors d'une anodisation potentiostatique (Fig 2.4c), la concentration en acide et la température ne semblent pas influencer suffisamment le diamètre. Les moyens restant à disposition sont donc :

– *le changement d'acide [71]*

Le choix des potentiels appliqués pour chacun des acides doit alors permettre à la distance interpore de concorder afin de prévenir le branchement des pores. La lourdeur de ce procédé qui nécessite de changer de bains électrolytiques pour chaque modulation restreint l'utilisation de cette technique à un nombre limité de modulations, ce qui amène à considérer une seconde voie :

– *l'anodisation pulsée*

Une variation du potentiel appliqué influe sur de nombreux paramètres qui modifient à la fois le diamètre, la distance interpore et l'épaisseur de la couche barrière. La modulation de diamètre est l'effet recherché ; le changement de distance interpore est en revanche un effet limitant qui nécessite de réduire la durée du changement de potentiel (pulse). De son côté, l'épaisseur de la couche barrière n'atteint pas immédiatement sa valeur à l'équilibre : une marche sur le profil en potentiel entraînera un pic du champ électrique présent dans

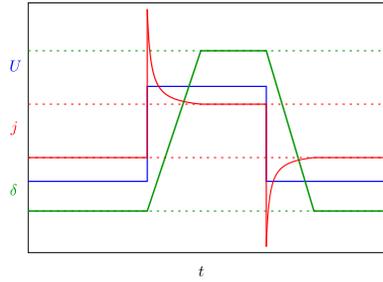


Fig. 2.5 – Évolution schématique de la densité de courant j (rouge) lors d'un pulse en potentiel U (bleu) en supposant une évolution linéaire de l'épaisseur de la couche barrière (vert) avec le temps.

la couche d'alumine d'une durée égale à la transition d'une épaisseur de couche barrière à l'autre (Fig. 2.5) C'est ce pic du champ électrique, bien plus que sa valeur à l'équilibre, qui est responsable de la variation locale du diamètre.

Au-delà de l'anodisation

Réduire la porosité

Le procédé d'anodisation de l'aluminium ne permet pas de jouer finement sur la porosité. Elle peut en revanche être modifiée après la fabrication de la membrane. La prolongation de l'étape d'ouverture des pores (Fig. 2.3f) est couramment utilisée pour augmenter leur diamètre [98] : dès lors que la couche barrière se rompt, l'acide phosphorique s'infiltre dans les pores et y ronge l'alumine.

La diminution de la porosité en revanche, nécessite quant à elle un autre procédé. En déposant de l'alumine de manière conforme, c.-à-d. épousant parfaitement la topographie d'un substrat aussi compliquée soit elle, le diamètre des pores est réduit. L'atomic layer deposition (ALD) est particulièrement adaptée à cette procédure puisqu'elle permet de plus un contrôle très fin de l'épaisseur du dépôt et donc de la porosité finale.

Principe de l'ALD

À l'inverse des techniques de dépôts physiques en environnement d'ultra vide, comme la pulvérisation cathodique ou l'épithaxie par jet moléculaire, l'ALD est une technique de dépôt en phase vapeur dérivée de la CVD (Chemical Vapor Deposition). Cependant, contrairement à la CVD où tous les réactifs sont présents dans la chambre de dépôt pour réagir par activation thermique et former le composé souhaité, la réaction de dépôt ALD est basée sur la chimisorption saturante de chacun des réactifs injectés séquentiellement dans la chambre de dépôt à l'aide d'un gaz porteur (N_2).

La chimisorption saturante permet de déposer à chaque cycle une monocouche de matériau sur l'ensemble de la surface en contact avec le gaz, conduisant à un dépôt d'épaisseur contrôlée et extrêmement conforme (Fig. 2.6a).

Cette méthode laisse la possibilité de déposer de nombreux matériaux : des oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , HfO_2), des nitrures métalliques (TiN , TaN , WN , NbN), des métaux (Pt, Ir, Ru), et des sulfures métalliques (ZnS). Elle reste néanmoins inaccessible à des matériaux comme le silicium.

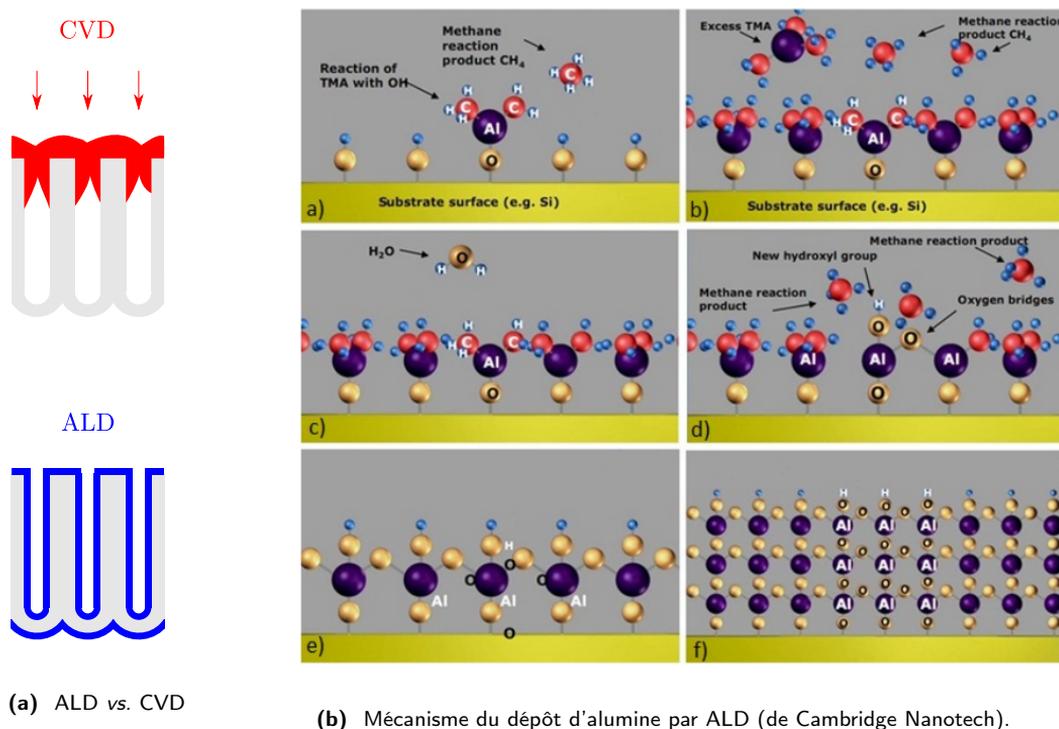
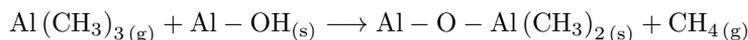


Fig. 2.6 – Dépôt ALD – Au contraire de techniques comme la CVD, l'ALD permet des dépôts conformes même sur des structures de grand rapport d'aspect telles que les membranes nanoporeuses (a). Cette conformité est permise par le mécanisme de chimisorption saturante (b).

Dépôt d'alumine

Les précurseurs utilisés pour former de l'alumine sont le triméthyl-aluminium (TMA) et l'eau. Qu'elle que soit la surface, des groupes hydroxydes $-OH$ sont nécessaires pour initier le premier cycle : à l'air, l'alumine, comme beaucoup d'autres surfaces, forme des liaisons $Al-OH$ avec la vapeur d'eau adsorbée. Le cycle de formation d'alumine par ALD se déroule comme suit (Fig. 2.6b) :

- injection du TMA et réaction de ce dernier avec les groupes hydroxydes



jusqu'à ce que la surface soit passivée. Le TMA ne réagit pas avec lui-même, formant donc une monocouche sur l'ensemble de la surface en contact avec le gaz. Dans le cas d'un substrat nanostructuré, un mode d'exposition long est indispensable, afin de permettre la diffusion des molécules du gaz sur toute la surface. L'excès de TMA est pompé avec le méthane produit ;

- injection de la vapeur d'eau et réaction de celle-ci avec les groupes méthyles $-CH_3$ de la surface formés par la réaction précédente



Cette réaction produit des ponts $-O-$ entre les atomes d'aluminium de a nouvelle

surface et des groupes hydroxyles qui seront utilisés au cycle suivant lors de l'injection du TMA. Les gaz en excès ou produits sont pompés. Ils ne réagissent pas avec la surface, cette dernière étant de nouveau passivée après la création d'une couche monoatomique.

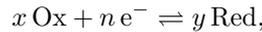
Fabriquer les nanofils

Ces pores sont par la suite remplis par dépôt sol-gel, croissance chimique en phase vapeur, dépôt Vapeur-Liquide-Solide ou dépôt électrolytique. Ce dernier garantit la fabrication de fils électriquement continus puisque le dépôt ne se fait que sur les surfaces conductrices.

Dépôt électrolytique

Réaction d'oxydo-réduction du métal

La réaction électrochimique d'un couple oxydo-réducteur Ox/Red dont l'équation d'équilibre chimique est

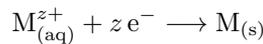


est gouvernée par le potentiel d'équilibre du couple redox, appelé potentiel de Nernst

$$U_{\text{Ox/Red}}^{\rightleftharpoons} = U_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^x}{a_{\text{Ox}}^y},$$

avec $U_{\text{Ox/Red}}^0$ le potentiel standard du couple redox, R la constante des gaz parfaits, T la température, a_i l'activité chimique de l'espèce i et F la constante de Faraday.

Pour le dépôt électrochimique sur substrat d'un métal M issu d'un couple M^{z+}/M , la réaction de dépôt correspond à la réduction des ions métalliques en métal



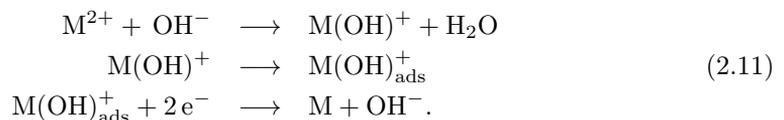
qui a donc lieu pour des potentiels inférieurs au potentiel de Nernst

$$U_{M^{z+}/M}^{\rightleftharpoons} = U_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]. \quad (2.10)$$

La vitesse de dépôt est alors reliée à la densité de courant mise en jeu, elle-même influencée d'une part par la concentration de l'ion métallique en solution et d'autre part par le potentiel appliqué lors d'un dépôt potentiostatique. Ce dernier permet par ailleurs de jouer sur la taille des grains du dépôt polycristallin : en augmentant le taux de nucléation, les forts potentiels forment de plus petits grains [99].

pH de l'électrolyte

Le mécanisme couramment admis pour la réduction des ions M^{2+} met en jeu la formation et l'adsorption d'ions hydroxyles du métal :



Le pH de l'électrolyte influence donc la réaction de dépôt.

Il a été montré que la modification du pH peut permettre de choisir la structure cristallographique de ces dépôts fortement texturés et l'orientation principale de celle-ci [100,101]. Cette observation est d'un grand intérêt pour la synthèse de nanofils de cobalt, matériau possédant une forte anisotropie magnétocristalline sous sa forme hexagonale compacte.

Réaction de réduction des protons

Dans un électrolyte acide, une réaction parasite vient par ailleurs perturber les dépôts des métaux les moins nobles⁴. Simultanément à la réduction des ions M^{z+} , intervient alors la réduction des ions H^+



Cette réaction, mettant en jeu le couple H^+/H_2 référence de l'électrode normale à hydrogène (ENH), utilise donc une partie du courant relevé qui ne peut donc être directement relié à la vitesse de dépôt du métal. Elle augmente par ailleurs localement le pH dans la double couche électrochimique.

Restreinte autant que possible lors de la fabrication de fils, cette réaction parasite peut en revanche être utilisée pour la fabrication de nanotubes, réalisée dans des conditions similaires à la différence d'un potentiel de dépôt particulièrement élevé.

Mode continu / pulsé

La diffusion des espèces électroactives dans cette double couche électrochimique limite la vitesse de réaction. Cette limitation est d'autant plus importante que le dépôt s'effectue au fond des pores sur une couche métallique préalablement déposée après leur ouverture (Fig. 2.3f). En mode continu, la réaction électrochimique est donc limitée par la diffusion de l'espèce électroactive, non plus uniquement aux abords de l'interface dépôt/électrolyte mais aussi le long des pores, comme le montre le suivi en courant lors d'un dépôt potentiostatique (Fig. 2.7a).

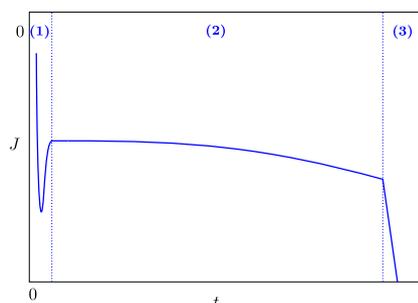
Il est également possible de procéder au dépôt électrochimique dans les membranes encore supportées par l'aluminium [102]. La couche barrière, dont l'épaisseur est préalablement modifiée en prolongeant l'anodisation de quelques minutes à bas potentiel, agit alors comme une capacité qui se doit d'être déchargée régulièrement. Le dépôt s'effectue par l'application d'un potentiel négatif de dépôt durant une dizaine de millisecondes, suivi d'un pulse positif de décharge (Fig. 2.7b). Un temps de repos permet enfin à l'ion métallique de diffuser dans les pores.

Alliages

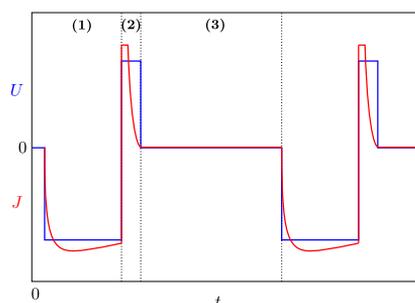
La fabrication de fils d'alliages métalliques d'une composition donnée requiert le dépôt simultané de deux espèces selon un rapport choisi. Le potentiel appliqué et la concentration des ions métalliques en solution doivent être adoptés de manière à adapter les vitesses des réactions électrochimiques aux proportions stoechiométriques de l'alliage.

Le choix du potentiel doit cependant prendre en compte le fait que ces vitesses de réaction sont modifiées lors du dépôt simultané des deux métaux. Lors de ce co-dépôt anormal, la compétition entre les deux métaux pour la formation de leurs ions hydroxydes respectifs (2.11) favorise le dépôt du métal le moins noble.

4. Pour des concentrations en H^+ et M^{z+} semblables, cette réaction apparaît dès lors que $U_{M^{z+}/M}^0 < U_{H^+/H_2}^0$.



(a) Après une phase transitoire (1), le dépôt est limité par la diffusion (2). Le courant augmente brutalement lorsque les pores sont remplis (3).



(b) La phase de dépôt (1) est suivie d'une phase de décharge de la couche barrière (2) et d'un temps de repos (3).

Fig. 2.7 – Suivi en courant schématique pour un dépôt électrochimique potentiostatique (a) en mode continu et (b) en mode pulsé.

Par ailleurs, dans le régime limité par la diffusion, les vitesses de diffusion disparates des différents ions métalliques modifient les concentrations relatives de ces espèces aux abords du site de réaction. Lors d'un dépôt en membrane nanoporeuse, ces concentrations relatives évoluent selon la profondeur des pores et conduit à des gradients de composition de l'alliage déposé. Le mode pulsé semble donc *a priori* préférable pour la fabrication de fils d'alliages métalliques.

Fabrication des échantillons

Le début de ce manuscrit a mis en évidence l'intérêt des systèmes à géométrie cylindrique pour y étudier les parois magnétiques, puis détaillé un procédé d'anodisation de l'aluminium permettant de les fabriquer. Cette méthode de fabrication, qui comprend l'élaboration d'un gabarit nanoporeux d'alumine et son remplissage électrolytique, est la seule qui permette la production de réseaux denses et ordonnés de nanofils cylindriques de grand rapport d'aspect et de faible distribution en diamètre. Son faible coût en fait par ailleurs une technique de production particulièrement adaptée à de futures applications industrielles de stockage magnétique utilisant le déplacement de parois.

Les études présentées dans les chapitres suivants ont été menées sur ces systèmes modèles, dont la fabrication a nécessité la maîtrise de procédés, pour certains classiques et pour d'autres proches de l'état de l'art. La mise au point ou le développement de ces procédés est présenté dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie indique pas à pas les étapes de la réalisation des échantillons et dresse la liste des paramètres utilisés.

Sommaire

3.1	Mise au point et développement de procédés	44
3.1.1	Modulation du diamètre des pores	44
3.1.2	Maîtrise de la porosité	46
3.1.3	Dépôt électrolytique de métaux purs et d'alliages	46
3.2	Les échantillons réalisés	53
3.2.1	Fabrication des membranes	53
3.2.2	Dépôt des fils	54
3.2.3	Dispersion des fils	55
3.2.4	Qualité morphologique et structurelle des fils	56

Mise au point et développement de procédés

Modulation du diamètre des pores

Plusieurs procédés peuvent être employés pour moduler le diamètre le long des pores d'une membrane d'alumine (cf. section 2.5.2, p. 36).

Les impulsions de potentiel lors d'une anodisation dure a été préféré aux changements de bains électrolytiques, plus lourd à mettre en œuvre et donc plus difficile à généraliser pour un grand nombre de répétitions. Le procédé décrit ci-dessous, dont le développement initié par Michaël Darques a été poursuivi dans le cadre de cette thèse, permet de faire varier le diamètre des pores en se restreignant à l'utilisation d'une unique solution d'acide oxalique 0,3 M.

Avant l'anodisation dure

Les premières étapes de la fabrication de ce type de membrane visent avant tout à préparer la surface aux forts potentiels qui lui seront appliqués lors de l'anodisation dure. Il est en effet primordial de borner au maximum le champ électrique auquel sera soumise la future couche d'oxyde.

Ce contrôle passe dans un premier temps par la réduction de la rugosité. Les disques d'aluminium sont soumis à un polissage soigné combinant polissage mécanique et électropolissage. Ce dernier est réalisé pendant 4 min dans un mélange HClO_4 /éthanol (3 : 1) sous un potentiel de 16 V et à une température proche de 5 °C.

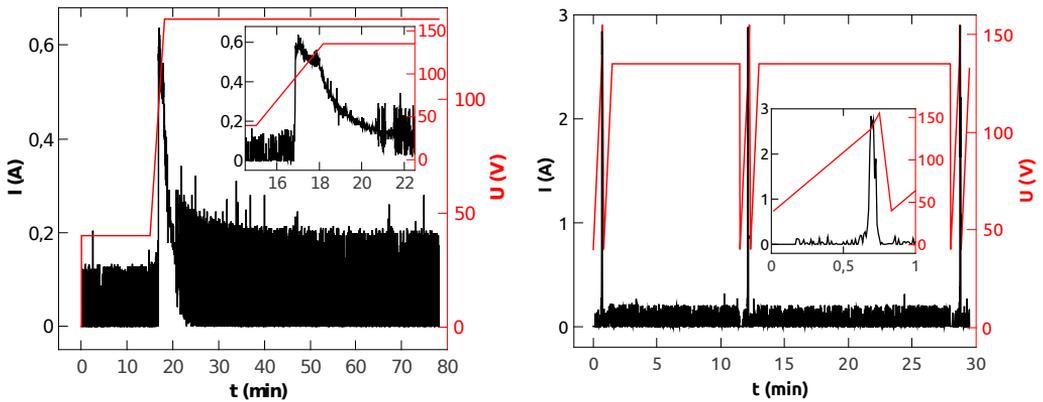
La seconde étape de cette préparation consiste à créer une couche protectrice d'alumine lors d'une anodisation douce de 10 à 15 min. Cette première anodisation préparatoire, réalisée à un potentiel $U_1 = 40$ V, est terminée par une rampe lente de 0,5 V/s qui épaissit progressivement la couche barrière jusqu'à sa valeur d'équilibre au potentiel d'anodisation dure U_2 , choisi entre 130 et 140 V (Fig. 3.1a). Cette phase, critique pour l'intégrité de la couche, nécessite d'effectuer cette première anodisation à une température de -5 °C permettant l'évacuation de la chaleur qui accompagne les courants de forte intensité et réduisant les risques de claquage de la couche d'oxyde. La dissolution de l'acide oxalique à 0,3 M est donc réalisée par un mélange eau/éthanol ; mélange particulièrement adapté puisqu'il a de plus été montré qu'il minimisait les risques de claquage [86]. La première anodisation est enfin achevée par un palier d'1 h au potentiel d'anodisation dure, durant lequel la membrane est épaissie pour sa tenue mécanique.

Deux morphologies de modulations

Les modulations de diamètre sont réalisées en pulsant le potentiel jusqu'à $U_3 = U_2 + 20$ V lors d'une deuxième anodisation (Fig. 3.1b). Inspirés de [103] et présentés à la figure 3.2, deux profils en potentiel typiques permettent de créer deux morphologies de modulations :

- un rétrécissement local du diamètre, ou constriction ;
- un élargissement du diamètre, ou excroissance ; il faut malgré tout noter que pour celui-ci, l'augmentation de diamètre s'amorce par un rétrécissement.

Les membranes ainsi fabriquées présentent une distance interpore $D = 250\text{--}280$ nm et un diamètre moyen d de 150-200 nm, les modulations permettant de diminuer localement le diamètre à $d_- = 100\text{--}150$ nm et de l'augmenter éventuellement jusqu'à $d_+ = 220\text{--}275$ nm sur une longueur d'environ 700 nm.



(a) La couche barrière est préparée lors de la 1^{re} anodisation. Celle-ci démarre par une anodisation douce au potentiel $U_1 = 40$ V qui crée une couche nanoporeuse et amène la couche barrière à son épaisseur d'équilibre sous U_1 . Un découplement du courant apparaît ensuite lors de l'augmentation progressive du potentiel jusqu'au potentiel d'anodisation dure $U_2 = 135$ V. L'épaisseur de cette couche et le courant se stabilisent finalement à leurs valeurs d'équilibre sous U_2 , plus importantes que sous U_1 .

(b) Les modulations du diamètre des pores sont créées lors de la 2^{de} anodisation. Les impulsions de potentiel jusqu'à $U_3 = 155$ V s'accompagnent de pics de courant ($\simeq 3000\%$) et font varier le diamètre. Ces variations sont espacées les unes des autres en appliquant un potentiel constant durant plusieurs minutes.

Fig. 3.1 – Profils en courant I et potentiel U lors de la 1^{re} et de la 2^{de} anodisation de la membrane M1, avec accroissances de diamètre. Les pics en courant correspondent à un déséquilibre entre l'épaisseur de la couche barrière et le potentiel appliqué et dénotent la faible réactivité de la couche barrière à s'épaissir.

Chaque modulation de potentiel est séparée par un palier, effectué au potentiel d'anodisation dure U_2 et dont la durée est ajustée à la longueur désirée de section droite qui espace deux variations de diamètre.

Maîtrise de la porosité

Le procédé d'anodisation de l'aluminium laisse une faible marge de manœuvre sur l'ajustement de la porosité qui nécessite donc un traitement ultérieur à la fabrication de la membrane. En section 2.6.1 (p. 37) du chapitre précédent, il est dit que si la prolongation de l'ouverture des pores par voie humide est couramment employée pour l'augmenter, sa diminution peut en revanche être réalisée avec une grande précision par le dépôt conforme d'alumine par *atomic layer deposition* (ALD), visant à réduire le diamètre des pores.

Des séries d'échantillons de diverses porosités ont ainsi été fabriqués en appliquant des traitements ALD comprenant un nombre variable de cycles n_{ALD} compris entre 0 et 150 sur des fragments de la même membrane.

Les figures 3.3a-c présentent à la même échelle les images en microscopie électronique à balayage (MEB) des faces de trois de ces fragments (0, 100 et 150 cycles ALD), mettant en évidence la diminution de la porosité. Les figures 3.3d-f présentent les images en microscopie électronique en transmission (TEM) des fils déposés dans ces membranes. La réduction du diamètre des fils est drastique : de la soixantaine de nanomètres initiale à une vingtaine de nanomètres. Les statistiques sur les diamètres mesurés directement sur les images des fils (cf. annexe C, p. 149) a permis d'estimer précisément l'épaisseur d'alumine déposée par cycle ALD à $0,12 \pm 0,01$ nm (Fig. 3.3g).

Dépôt électrolytique de métaux purs et d'alliages

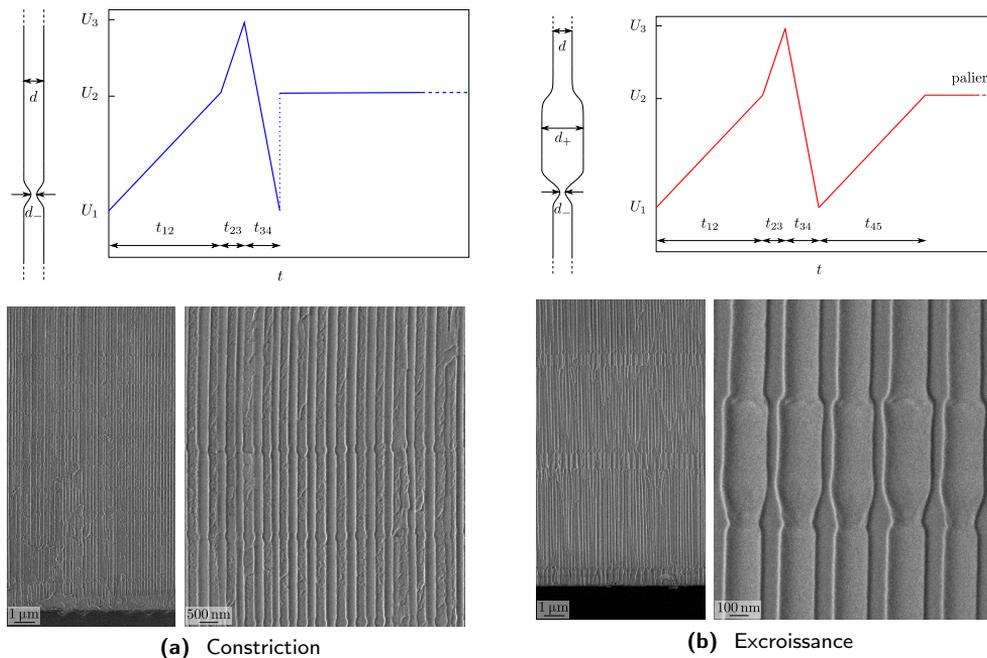
Les pores des membranes sont remplis dans une cellule à trois électrodes constituées par :

- la membrane métallisée comme électrode de travail ;
- une grille de platine constituant la contre-électrode ;
- une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

Pour des raisons de disponibilités de matériel, les dépôts sont fait en mode potentiostatique continu. Les électrolytes, dont le pH est ajusté par ajout d'acide sulfurique concentré, sont préparées à partir de sels de qualité "pour analyse" et d'eau désionisée (Tab. 3.1).

Métaux purs : Ni et Co

Le dépôt électrolytique de métaux purs en membrane nanoporeuse est bien connu et parfaitement maîtrisé. La composition des électrolytes de nickel et de cobalt utilisés dans le cadre de cette thèse est donnée au tableau 3.1. Le potentiel de dépôt U doit être choisi inférieur au potentiel de Nernst U^{Nernst} (2.10), calculé d'après les concentrations en ions métalliques et les potentiels standards U^0 . Une voltamétrie cyclique réalisée parallèlement à une gravitométrie sur une microbalance à quartz (Fig. 3.4a) a permis de désigner un potentiel de dépôt conciliant une vitesse de croissance acceptable et une polycristallinité réduite. De cette manière, les potentiels choisis pour le nickel et le cobalt sont respectivement de -1,0 et -1,1 V_{ECS}. Les courbes chronampérométriques du dépôt de métal (Fig. 3.4b) montrent la forme typique d'une limitation par la diffusion, d'autant plus importante que le diamètre des pores est réduit.



modulation	excroissance				constriction			
1 ^{re} anodisation	acide oxalique 0,3 M / -5 °C							
	MA		rampe		HA			
	40 V / 15 min		0,5 V/s		135 V / 1 h			
2 ^e anodisation	acide oxalique 0,3 M / 0 °C							
	U_1	U_2	U_3		U_1	U_2	U_3	
	40 V	135 V	153-155 V		40 V	135 V	155 V	
	t_{12}	t_{23}	t_{34}	t_{45}	t_{12}	t_{23}	t_{34}	t_{45}
	40 s	4 s	4-5 s	40 s	40 s	4 s	1-5 s	-
D (nm)	250-280				250-280			
$d_- / d / d_+$ (nm)	125 / 175				125 / 175 / 150			

Fig. 3.2 – Les deux types de modulations – Profils en potentiel utilisés et géométries obtenues.

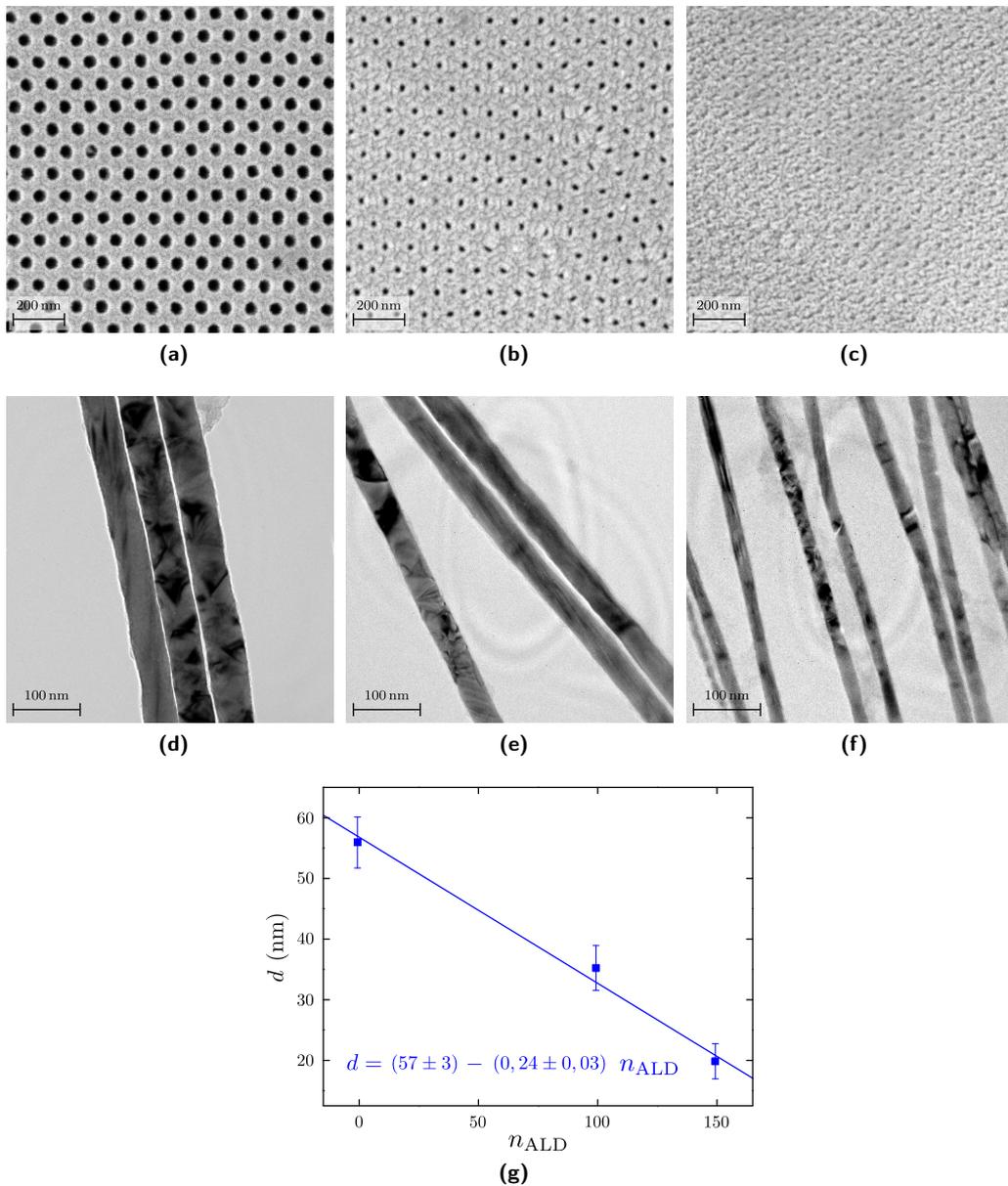
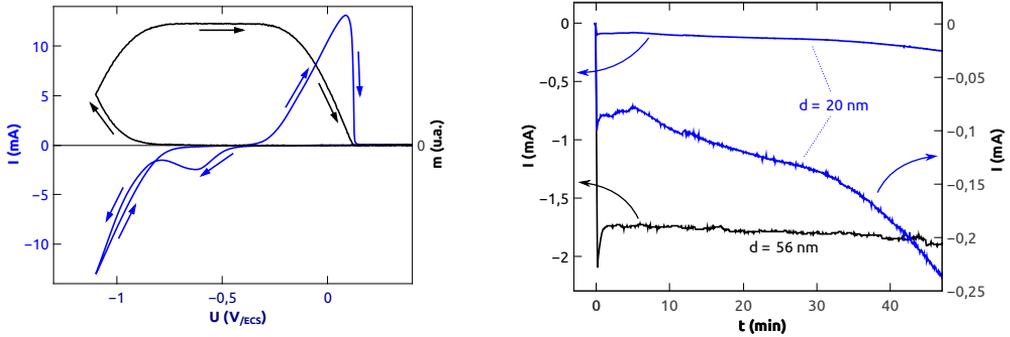


Fig. 3.3 – Diamètre des pores/fils et réduction du diamètre par ALD – (a-c) Images MEB de la face aluminium d'une membrane. **(d-f)** Images TEM des fils de nickel correspondants, libérés de leur matrice. Les images **(a,d)** correspondent au diamètre initial de 56 ± 4 nm après ouverture des pores, **(b,e)** au diamètre $d = 35 \pm 4$ nm après application de 100 cycles ALD, **(c,f)** à $d = 20 \pm 3$ nm après 150 cycles ALD. **(g)** Evolution du diamètre avec le nombre de cycles ALD et extraction de l'épaisseur d'alumine déposée par cycle $e_{ALD} = 0,12 \pm 0,1$ nm



(a) Voltampérométrie (bleu) et gravitogramme correspondant (noir) obtenus dans la solution de nickel décrite tableau 3.1. Le potentiel de Nernst $U^{\rightleftharpoons} = -0,51 \text{ V}_{\text{ECS}}$ sépare la zone de dépôt du métal ($U < U^{\rightleftharpoons}$) de celle de sa dissolution ($U > U^{\rightleftharpoons}$). La "bosse" en courant à $-0,52 \text{ V}$ correspond à la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

(b) Chronampérométrie réalisée lors de dépôts de nickel dans la membrane n°1. La forme typique d'une limitation par la diffusion (Fig. 2.7a) est reconnaissable, diffusion d'autant plus restreinte que les pores sont de faible diamètre (20 nm vs. 56 nm) et de grande longueur (début vs. fin du dépôt).

Fig. 3.4 – Dépôt électrolytique de métal : choix du potentiel et suivi en courant du dépôt.

La comparaison entre la quantité de matériau déposée, déduite des observations morphologiques, et le transfert de charge utilisé lors du dépôt, calculé quant à lui grâce au suivi en courant, indique un rendement

$$\eta = -\frac{2ep l}{\mathcal{V}_M \int_{\text{dépôt}} J(t) dt} \quad (3.1)$$

de l'ordre de quelques pourcents (\mathcal{V}_M est le volume molaire du métal déposé). Ce faible rendement est en partie expliqué par la réaction de réduction des protons (2.12), responsable de la variation d'intensité sans dépôt de matière sur le voltampérométrie. Dès lors que le dégagement gazeux est important ou que le diamètre des pores est réduit, cette réaction parasite rend difficile le remplissage homogène des pores.

Alliage : Ni–Fe

La propagation aisée de parois dans les nanofils nécessite l'utilisation d'un matériau doux de magnétostriction négligeable qui n'existe pas sous forme d'élément pur. Le choix s'est porté vers le permalloy, un alliage Ni–Fe de composition 80–20 qui répond à ces exigences.

Tab. 3.1 – Conditions de dépôt pour les différents métaux utilisés.

métal	Ni	Co	Py
composition de l'électrolyte (mol/L)	H_3BO_4 : 0,64 NiCl_2 : 0,12 NiSO_4 : 0,38	H_3BO_4 : 0,48 CoCl_2 : 0,12 CoSO_4 : 0,38	H_3BO_4 : 0,40 NiSO_4 : 0,50 FeSO_4 : 0,02
pH	2	1,2	3
U^{\rightleftharpoons} (V/ECS)	-0,51	-0,54	Ni : -0,51 / Fe : 0,74
U (V/ECS)	-1,0	-1,1	-1,0

Composition de l'électrolyte

Lors du dépôt d'un alliage, la composition de l'électrolyte doit être adaptée au fait que le codépôt Ni-Fe est anormal, c.-à-d. qu'il favorise l'enrichissement de l'alliage formé par le métal le moins noble. Pour le permalloy, les potentiels standards $U_{M^{2+}/M}^0$ des couples métalliques M^{2+}/M mis en jeu s'ordonnent comme suit :

$$U_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ V}_{/ENH} < U_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ V}_{/ENH}.$$

Ainsi, la concentration en fer de l'électrolyte a été choisie 25 fois plus faible que celle du nickel (Tab. 3.1).

Potentiel de dépôt

L'influence du potentiel de dépôt sur la composition de l'alliage a été testé dans l'électrolyte décrit au tableau 3.1 sur une gamme allant de $-0,9$ à $-1,3 \text{ V}_{/ECS}$.

Les dépôts ont dans un premier temps été réalisés en couches minces sur substrats de cuivre ou de silicium dégénéré recouvert d'or. La composition des alliages Ni-Fe obtenus a été déterminée par analyse diffusive en énergie (EDX pour *Energy-Dispersive X-ray*) disponible sur le MEB du laboratoire. Bien que réalisés en mode continu, les dépôts paraissent homogènes en composition, abstraction faite de certaines imperfections de surface qui semblent enrichir l'alliage en nickel. D'après les résultats obtenus sur deux solutions nominale-ment identiques, le potentiel à utiliser pour fabriquer des films d'alliage Ni-Fe en proportion 80-20 est fixé à $-1,0 \text{ V}_{/ECS}$ (Fig. 3.5b).

La composition de fils formés à ce potentiel en membrane nanoporeuse de diamètre $d \approx 60 \text{ nm}$ a ensuite été évaluée. Il est attendu que le dépôt en membrane entraîne un léger enrichissement en fer. Lors de ces dépôts limités par la diffusion, une différence de mobilité des ions mis en jeu modifie en effet la composition locale de l'électrolyte au fond des pores. En utilisant une même solution électrolytique, la composition en nickel du dépôt sur substrat et en membrane a en effet été évaluée à $78 \pm 3\%$ et $76 \pm 2\%$ respectivement. L'écart est cependant faible et le dépôt de nanofils par une solution nominale-ment identique à un potentiel légèrement supérieur de $-1,05 \text{ V}$ montre des teneurs en nickel trop élevées (90 ± 1 et $85 \pm 2\%$). Le choix d'un potentiel de dépôt à $-1,0 \text{ V}_{/ECS}$ a donc été conservé pour les dépôts de permalloy en membrane.

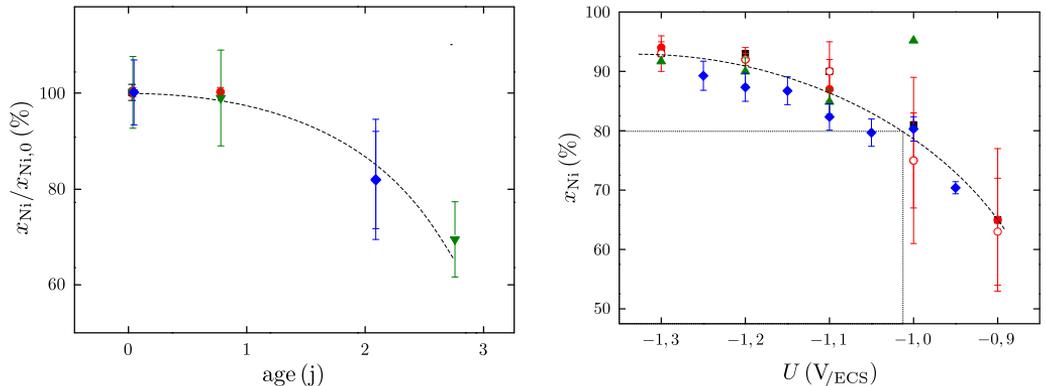
Oxydation du fer en solution

Contrairement au cobalt et au nickel, les solutions électrolytiques contenant du fer sont sujettes au vieillissement. L'espèce Fe^{2+} s'oxyde en effet en Fe^{3+} , d'autant plus rapidement que la solution est acide :



Le pH choisi à 3 est donc un compromis entre l'acidité nécessaire pour le dépôt et un vieillissement ralenti. Dans ces conditions, les couches minces déposées à un même potentiel ont montré une dégradation de la composition de l'alliage dès 24 h (Fig. 3.5a).

L'augmentation contre-intuitive de la teneur en fer avec l'âge de la solution peut s'expliquer par le fait que l'hydroxyde de fer formé à partir du fer(III) s'incorpore dans la couche électrodéposée (2.11) Il remplace les atomes de fer dans l'alliage et une analyse EDX ne permet pas de déceler la teneur de fer métal réelle. L'hydroxyde de fer provoque cependant un changement des propriétés magnétiques du matériau déposé, notamment une baisse de l'aimantation à saturation.



(a) Des dépôts de couche minces de permalloy effectués à -1 volt_{ECS} dans trois solutions semblables de composition donnée tableau 3.1 montrent une diminution de la teneur en nickel x_{Ni} après une journée.

(b) La composition en nickel x_{Ni} des films déposés à partir de trois solutions nominale-ment identiques varie de manière monotone avec le potentiel de dépôt U . Le permalloy $Ni_{80}\text{-}Fe_{20}$ est déposé à $U = -1,0 \text{ V}$.

Fig. 3.5 – Dépôt électrolytique de permalloy – Influence des (a) vieillissement de l'électrolyte et (b) potentiel de dépôt. Les lignes pointillées sont de guides pour l'œil.

Propriétés magnétiques

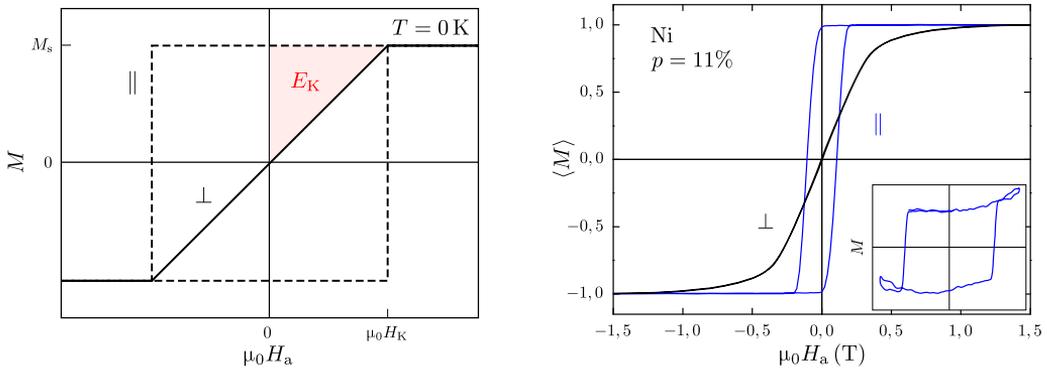
Bon indicateur de la qualité du dépôt formé, l'évolution de l'aimantation à saturation M_s avec le potentiel de dépôt a été évaluée sur les couches minces.

Dans ces systèmes à géométrie fortement anisotropes, un champ démagnétisant H_d s'oppose à la sortie de l'aimantation hors du plan de la couche (cf. annexe A.1, p. 138). En supposant celle-ci infinie (l'épaisseur du film est négligeable devant les dimensions latérales), son coefficient de champ démagnétisant dans la direction transverse au plan (\perp) vaut 1 (Tab. A.1). La densité d'énergie démagnétisante E_d (A.4) stockée dans le système lorsque son aimantation est alignée avec cet axe vaut donc :

$$E_{d,\perp} = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2.$$

En considérant que l'anisotropie magnétocristalline est négligeable dans cet alliage à symétrie cubique, l'énergie démagnétisante est peu différente de l'énergie d'anisotropie effective, dont la densité E_K correspond à l'aire contenue au dessus de la courbe d'aimantation $M_\perp(H_\perp)$ (Fig. 3.6a).

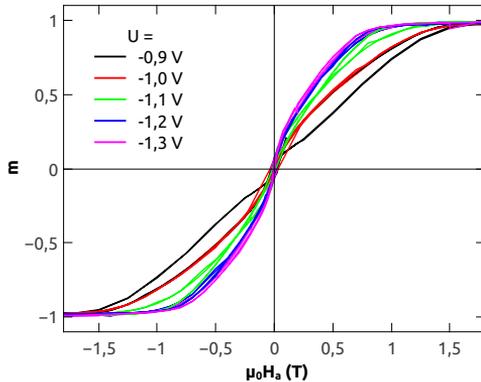
L'aimantation à saturation des films Ni-Fe électrodéposés à plusieurs potentiels de dépôt a ainsi été estimée par magnétométrie à échantillon vibrant en mesurant les cycles d'aimantation en champ perpendiculaire à la couche (Fig. 3.7a). Comparées aux données de la littérature en utilisant la correspondance entre le potentiel de dépôt et la composition de l'alliage (Fig. 3.5b), ces valeurs s'accordent remarquablement à la courbe de Slater-Pauling (Fig. 3.7b). La théorie de Slater-Pauling décrit l'aimantation à saturation par une loi généralisée à tous les métaux ferromagnétiques (cf. section Ferromagnétisme, p. 111). Cette étude de l'aimantation à saturation permet donc d'avoir confiance en les valeurs de composition caractérisées par EDX.



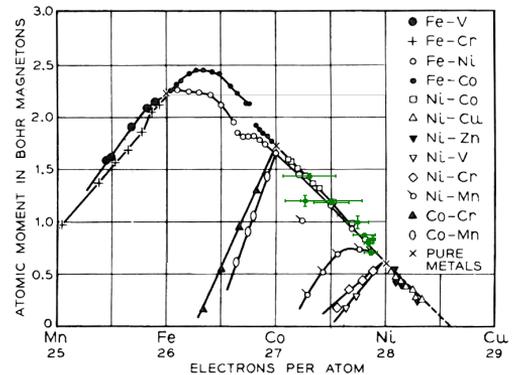
(a) Le modèle de Stoner-Wohlfarth décrit le renversement par rotation cohérente d'une particule uniformément aimantée. La courbe $M(H)$ est un cycle d'hysteresis carré dans le direction de facile aimantation (\parallel) et une droite dans la direction de difficile aimantation (\perp). Dans ce cas, l'aire au dessus de la courbe correspond à la densité d'énergie d'anisotropie $E_K = 1/2 \mu_0 M_s H_K$ du système, H_K étant son champ d'anisotropie.

(b) Sans valider un renversement par rotation cohérente, les similitudes entre le modèle de Stoner-Wohlfarth et les cycles mesurés au VSM sur les assemblées de fils Ni et Co, $M_{\parallel}(H_{\parallel})$ le long de l'axe des fils et $M_{\perp}(H_{\perp})$ dans le plan de la membrane, dénotent un axe facile le long de l'axe du fil. Le cycle d'hysteresis carré obtenu au magnétomètre Kerr sur un fil unique de nickel le long de son axe (encart) suggère que chaque fil est uniformément aimanté.

Fig. 3.6 – Cycles d'hysteresis – (a) Modèle de Stoner-Wohlfarth, (b) Fil et assemblée de fils.



(a) D'après le modèle de Stoner-Wohlfarth (Fig. 3.6a), l'aire comprise au dessus des courbes $m_{\perp}(\mu_0 H_{\perp})$ des couches minces vaut $1/2 \mu_0 M_s$. Mesurées à chaque potentiel de dépôt testé, elles permettent d'accéder à la valeur de leur aimantation à saturation M_s .



(b) La courbe de Slater-Pauling décrit la loi générale de l'aimantation à saturation selon le nombre d'électrons moyen par atome. Les valeurs extraites de la figure 3.7a (ronds verts) sont en bon accord avec les données de la littérature [104].

Fig. 3.7 – Évolution de l'aimantation à saturation avec la composition de l'alliage Ni-Fe : (a) Cycles d'aimantation selon l'axe difficile utilisés pour l'estimation de l'aimantation à saturation ; (b) Comparaison des résultats avec la courbe de Slater-Pauling.

Les échantillons réalisés

Les différentes étapes de fabrication et leur paramètres, ainsi que les paramètres géométriques qui en résultent, sont résumés à la fin de ce chapitre aux tableaux 3.2 et 3.3.

Fabrication des membranes

Réseaux ordonnés de pores de diamètre constant

Préparation à l'anodisation

Cinq disques d'aluminium commerciaux (Goodfellow, pureté 99,999%) ont été polis mécaniquement, puis électropolis 3 min dans un mélange HClO_4 /éthanol (3 : 1) sous un potentiel de 30 V et à une température proche de 0 °C jusqu'à atteindre un aspect "miroir".

Anodisation en 2 étapes

La fabrication de membranes d'alumine aux pores ordonnés a été réalisée par le procédé d'anodisation de l'aluminium en deux étapes, proposé par Masuda *et al.* [64–66] et détaillé à la figure 2.3 du chapitre précédent (p. 31).

Les disques d'aluminium ont été anodisés dans une solution d'acide oxalique 0,5 M à son potentiel d'ordonnement optimal de 40 V. Les sites de nucléation des pores ont été préparés par une première anodisation de 17 h. L'alumine ainsi formée a été dissoute dans un mélange d'acide chromique et d'acide phosphorique à 60 °C durant 2 h. Les membranes sont élaborées lors d'une seconde anodisation de 7 h qui conduit leur croissance sur une épaisseur de $e = 65 \pm 1 \mu\text{m}$, estimée sur des observations MEB de leur tranche (Fig. 3.8b).

Ces conditions permettent d'obtenir un réseau de pores ordonné en nid d'abeille sur des domaines de l'ordre du μm^2 et imposent une distance interpore $D = 101 \pm 2 \text{ nm}$, mesurée sur des images MEB (Fig. 3.8a).

Post-anodisation

L'aluminium restant a par la suite été dissout dans une solution CuCl_2/HCl , qui oxyde l'aluminium métal simultanément à la réduction de ses ions cuivre.

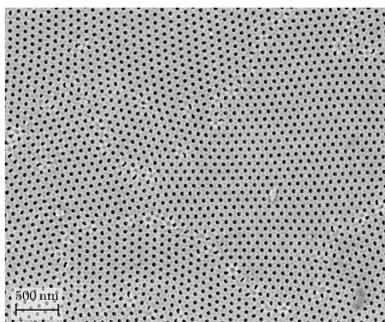
Le fond des pores a été ouvert par une solution d'acide phosphorique dilué, stabilisée à 35 °C, sur laquelle les membranes C1 à C5 ont été déposées en flottaison entre 30 à 45 min. Ce traitement entraîne un élargissement des pores dès lors que la couche barrière se rompt et que la solution s'y infiltre (vers 25 min dans ces conditions). Cet élargissement, plus important du côté de la face en contact avec la solution lors de l'anodisation que de celle en contact avec l'aluminium, est responsable d'un gradient du diamètre le long des pores qui a été évalué à (cf. annexe C, p. 149). L'ensemble de ce procédé a mené les pores de chacune des cinq membranes à un diamètre moyen d compris entre 56 et 66 nm.

Des fragments d'1 cm^2 ont été prélevés de ces membranes et leur porosité réduite par l'application d'un nombre de cycles ALD compris entre 0 à 150 (Fig. 3.3). Les diamètres finaux des pores s'évalent ainsi de 20 nm à 66 nm.

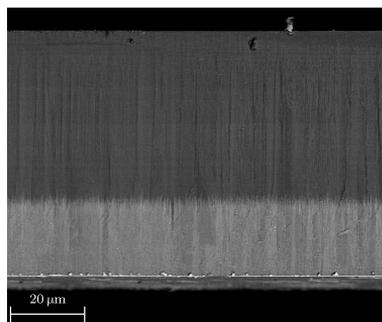
Pores à diamètre modulés

Anodisation pulsée

Une membrane M1 comprenant des excroissances de diamètre a été fabriquée en appliquant les paramètres résumés au tableau de la figure 3.2.



(a) Le procédé de double anodisation de l'aluminium dans l'acide oxalique à 40 V permet l'organisation des pores en un réseau triangulaire de pas $D \approx 100$ nm sur des domaines de l'ordre du μm^2 .



(b) Après ouverture des pores et métallisation de la face aluminium (bas), les pores sont remplis électrochimiquement (de bas en haut). La longueur l des fils, de faible distribution, dépend de la durée du dépôt.

Fig. 3.8 – Fabrication de réseaux ordonnés de fils droits – Images MEB (a) de la face aluminium d'une membrane après ouverture des pores, en électrons secondaires, (b) de sa tranche après dépôt des fils, en électrons rétrodiffusés.

Trois excroissances ont été élaborées, ainsi que l'indique le profil en tension de la seconde anodisation et la réponse en courant du système (Fig. 3.1b). Celles-ci sont éloignées de $4,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ et $5,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ en séparant les impulsions de potentiel par deux paliers d'une durée respective de 10 et 15 min.

Post-anodisation

Après dissolution de l'aluminium restant, les étapes finales consistent à :

- dissoudre la partie supérieure de l'alumine fortement désordonnée et comprenant des pores de faibles diamètres puisqu'anodisée à potentiel doux ;
- ouvrir les pores face aluminium.

Ces deux étapes sont idéalement réalisées en laissant la membrane en flottaison sur un liquide dissolvant l'alumine ; dans un premier temps face solution, puis face aluminium en contact avec la solution. Elles ont été exécutées en utilisant d'acide phosphorique 0,2 M à 42°C , en flottaison face solution pendant 2 h puis en immersion pendant 18 min.

Le dépôt uniforme d'alumine par ALD permet d'augmenter la variation relative des modulations. Les 475 cycles appliqués ont également été utiles pour rectifier l'élargissement des pores particulièrement important lors de l'immersion non désirée de la membrane à l'étape précédente. Ce traitement a ensuite été complété par 20 cycles de dépôt d' HfO_2 , permettant le gainage des pores d'une couche protectrice de 2 nm. Le diamètre est alors réduit à $d_- = 25$ nm, $d = 80$ nm et $d_+ = 145$ nm, estimés de manière approximative sur des images MEB en tranche.

Dépôt des fils

Métallisation des membranes

Le remplissage électrolytique d'une membrane nécessite de métalliser la face aluminium qui sert d'électrode de travail. Ce procédé a été réalisé par le dépôt d'une couche d'or par pulvérisation ou évaporation, jusqu'à obturation des pores : de 100 nm à 260 nm selon leur diamètre. Ayant constaté un léger décollement de ce dépôt sur la membrane C2,

les métallisations des membranes C3–5 et M1 ont été initiées par une couche d'accroche en titane de 10 nm.

Les fragments de membranes ont ensuite été montés face métallisée en contact sur des lames de cuivre, et isolés pour que la réaction n'intervienne qu'au fond des pores.

Dépôt

Les membranes ont été remplies de nickel, de cobalt ou de permalloy. Les paramètres de dépôt sont ceux résumés au tableau 3.1.

Les dépôts de nickel ont été effectués dans les fragments de la membrane C1 de diverses porosités pendant ≈ 1 h. Le potentiel utilisé pour le cobalt étant plus élevé et le dépôt plus rapide, les durées de remplissage par ce métal des fragments de la membrane C2 ont été abaissées à 10-30 min pour éviter le débordement.

Le dépôt dans la membrane C5 a été réalisé pendant 2 h à partir d'une solution pour permalloy fraîchement préparée. Une solution nominale identique, fraîche et bullée à l'azote durant la nuit précédente, a été utilisée pour remplir les fragments des membranes C3 et C4 pendant 3 à 5 h.

Dans la membrane M1, le dépôt de permalloy a été poursuivi jusqu'à son débordement, atteint en 2 h 12 min. La mauvaise qualité du décapage de la couche superficielle anodisée à 40 V a gêné la diffusion de la solution dans les pores, défaut renforcé par le traitement ALD appliqué. Malgré l'application d'ultrasons durant la totalité du dépôt, le taux de remplissage de la membrane est de quelques pourcents. Le nombre réduit de fils a cependant été suffisant pour procéder à leur dispersion sur un substrat.

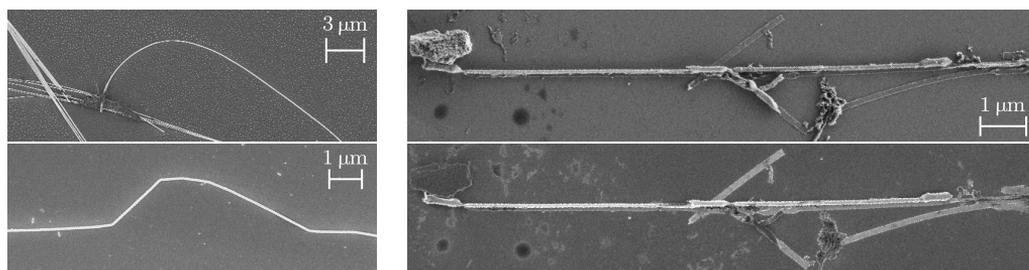
Dispersion des fils

Lorsque l'étude nécessitait des fils isolés, ceux-ci ont été libérés de leur membrane et dispersés à la surface d'un substrat.

Après polissage de la couche de métallisation, la matrice d'alumine est dissoute dans une solution de soude 2 M à température ambiante. La durée de cette étape, déterminée visuellement, est un compromis entre dissolution de l'alumine et oxydation des fils. Si la dissolution de l'alumine est accélérée par l'application d'ultrasons, ces derniers ont en revanche tendance à dégrader les fils (Fig. 3.9a). C'est la raison pour laquelle une gaine protectrice d'oxyde d'hafnium HfO_2 , matériau peu réactif à la soude, a été déposée dans la membrane par ALD. Cette gaine semble effectivement pouvoir résister à son passage dans la soude (Fig. 3.9b). Une analyse PEEM-XAS de fils avec et sans gaine montre en revanche que son impact sur l'oxydation des fils est réduite. Ce point est détaillé dans la partie Oxydation des métaux du dernier chapitre consacré aux observations réalisées en rayonnement synchrotron (p. 116).

Les fils en suspension dans la soude sont alors rincés à l'eau distillée jusqu'à ce que la solution retrouve un pH neutre, puis à l'isopropanol, un solvant très pur, non oxydant et hautement volatil dans lequel ils sont stockés.

Une à plusieurs gouttes de cette suspension de fils est enfin déposée sur un substrat de silicium dégénéré comprenant des marques de repérage, posé sur un aimant permanent dont le champ de fuite aligne les fils les uns par rapport aux autres. Lors du séchage, les forces de capillarité, particulièrement intenses à ces dimensions, permettent de courber aléatoirement certains fils. Il semblerait de plus que l'application durant le séchage d'un flux de gaz transverse aux fils augmente la probabilité de les courber.



(a) Lors du séchage de la dispersion, certains fils se courbent. L'application d'ultrasons durant la dissolution de la matrice casse les fils (en haut : échantillon C, en bas échantillon K).

(b) Les fils déposés dans la membrane M1 présentent deux sections de diamètre constant, séparées par des excroissances. Les gaines d' HfO_2 des pores non remplis sont visibles sur la dispersion (en haut : en électrons rétrodiffusés sensibles à la topologie ; en bas : en électrons secondaires sensibles au numéro atomique).

Fig. 3.9 – Dispersion des nanofils (a) courbés à diamètre constant, (b) modulés en diamètre – images MEB.

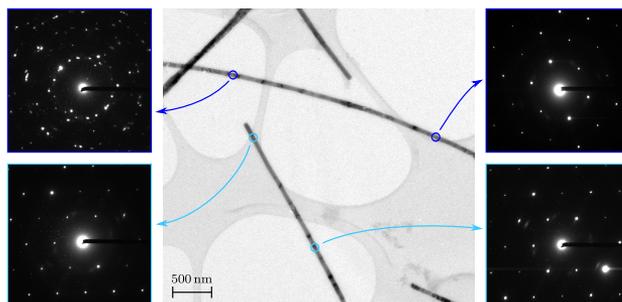


Fig. 3.10 – Cristallinité des fils électroéposés – Clichés de diffraction réalisés au TEM sur les fils de nickel..

Qualité morphologique et structurale des fils

Distribution en diamètre et rugosité

Dans l'estimation des diamètres des fils, détaillée en annexe C (p. 149), une partie de l'incertitude est attribuée à une distribution interfil, évaluée à de manière très approximative à 2 nm. A celle-ci s'ajoute la variation de diamètre le long des fil, inhérente à l'ouverture des pores par voie humide, de 2 à 8 nm selon la longueur des fils déposés.

La rugosité des fils, autour de 1 nm quelque soit l'importance du traitement ALD appliqué, correspond à 2-4% du diamètre des fils.

Cristallinité

Les images TEM présentées à la figure 3.3 démontrent la nature polycristalline des fils électroéposés. Les tailles de grains semblent aléatoires ; des clichés de diffraction TEM (Fig.3.10) montrent à la fois des structures monocristallines et polycristallines sur la largeur du faisceau (~ 100 nm). Les spectres de diffraction aux rayons X réalisés à la surface des membranes où affleurent les fils de nickel et de cobalt, mettent en revanche en évidence la forte texture du cristal (Fig. 3.11). Le nickel, 100% cubique face centrée,

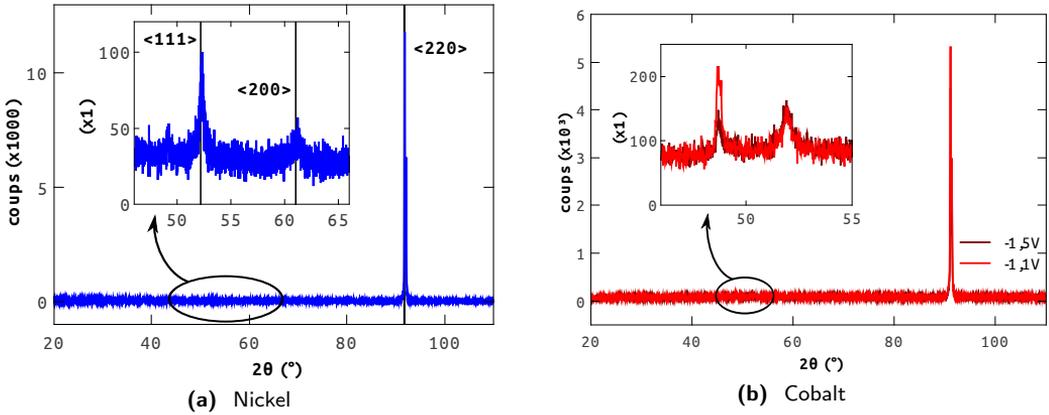


Fig. 3.11 – Diffraction aux rayons X – Spectres obtenus à la surface des membranes remplies et polies jusqu'à affleurement des fils.

oriente préférentiellement son axe cristallographique $\langle 110 \rangle$ selon celui du fil.

Impact sur le magnétisme

Ces structures cristallines principalement cubiques, où l'anisotropie magnétocristalline est supposée négligeable, sont confirmées par une caractérisation magnétique.

Les mesures des courbes d'aimantation réalisées au magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) permettent de se rassurer quant à l'influence d'une éventuelle anisotropie transverse, contraire à l'axe facile longitudinal attendu pour ces réseaux de fils (cf. section 4.1.3, p. 64). Par comparaison avec le modèle de Stoner-Wohlfarth dont la description est faite plus loin (section 4.1.4, p. 65), les courbes d'aimantation des assemblées de fils, réalisées selon l'axe des fils \mathcal{M}_{\parallel} (H_{\parallel}) et dans le plan de la membrane \mathcal{M}_{\perp} (H_{\perp}), montrent en effet que l'axe facile est celui des fils (Fig. 3.6).

Par ailleurs, bien que polycristalline, la structure du matériau déposé semble être suffisamment continue pour que l'échange influence l'aimantation sur l'ensemble du fil. Le cycle d'hysteresis d'un fil de nickel libéré de sa membrane, mesuré au magnétomètre Kerr avec un champ aligné le long de son axe, montre par sa forme carrée que le fil se renverse abruptement (au minimum sur une longueur supérieure à la focalisation du laser $\approx 1 \mu\text{m}$).

	C1		C2						
membrane									
recuit	X		X						
polissage	✓		✓						
électropolissage	HClO ₄ – éthanol 0 °C / 30 V / 3 min		idem						
1 ^{re} anodisation	acide oxalique 0,5M 15 °C / 40 V / 17 h		idem						
dissolution Al ₂ O ₃	acide chromique + phosphorique 60 °C / 2 h		idem						
2 ^e anodisation	acide oxalique 0,5M 15 °C / 40 V / 7 h		idem						
dissolution Al	CuCl ₂ – HCl		idem						
ouverture des pores	H ₃ PO ₄ 0,2M / 35 °C 30 min		idem 35 min						
ALD Al ₂ O ₃ (cy.)	0	35	75	100	150	50	75	100	125
métallisation	pulvérisation Au(150 nm)		évacuation Au(150 nm)						
dépôt électrolytique	48 min	1 h	1 h	1 h	1 h	1/2 h	20 min	20 min	10 min
	Ni / -1,0 V		Co / -1,1 V						
<i>D</i> (nm)	101 ± 2		idem						
<i>d</i> (nm)	56 ± 4	49 ± 4	39 ± 5	35 ± 4	20 ± 3	44 ± 14	38 ± 14	32 ± 15	26 ± 15
<i>p</i> (%)	28 ± 3	21 ± 4	13 ± 4	11 ± 2	4 ± 1	17 ± 11	13 ± 10	9 ± 9	6 ± 7
<i>l</i> (µm)	10 ± 2	13 ± 1	20 ± 2	20 ± 2	30 ± 4	?	?	?	?

Tab. 3.2 – Réseaux ordonnés de fils de nickel et de cobalt utilisés pour les études des chapitres 4 et 5– Résumé des différentes étapes de fabrication avec les conditions utilisées et paramètres géométriques.

membrane	C3		C4	C5
recuit	✗		✗	✗
polissage	✓		✓	✓
électropolissage	HClO ₄ – éthanol (1 : 4) 0 °C / 30 V / 3 min		idem	idem
1 ^{re} anodisation	acide oxalique 0,5 M 15 °C / 40 V / 17 h		idem	idem
dissolution Al ₂ O ₃	acide chromique/phosphorique 60 °C / 2 h		idem	idem
2 ^e anodisation	acide oxalique 0,5 M 15 °C / 40 V / 7 h		idem	idem
dissolution Al	CuCl ₂ – HCl		idem	idem
ouverture des pores	H ₃ PO ₄ 0,2 M / 35 °C 45 min		idem 38 min 30 s	idem 35 min
ALD (cy.)	Al ₂ O ₃ HfO ₂	75 20	0 20	0 20
métallisation	évaporation Ti(10 nm)+Au(100 nm)			10+150 nm
dépôt électrolytique	Py -1,0 V / 5 h	Py -1,0 V / 3 h	Py -1,0 V / 5 h	Py -1,0 V / 2 h
dissolution de la matrice	soude 2 M + rinçages	idem	idem	idem
ultrasons	✗	✗	✗ ✓	✗
échantillons	A	B	C	K
<i>d</i> (nm)	41 ± 4	57 ± 4	66 ± 3	60

membrane	M1							
recuit	✗							
polissage	✓							
électropolissage	HClO ₄ – éthanol (1 : 4) 5 °C / 16 V / 4 min							
1 ^{re} anodisation	acide oxalique 0,3 M / -5 °C							
	MA 40 V / 15 min		rampe 0,5 V/s		HA 135 V / 1 h			
dissolution Al ₂ O ₃	✗							
2 ^e anodisation	acide oxalique 0,3 M / 0 °C							
	<i>U</i> ₁ 40 V	<i>U</i> ₂ 135 V	<i>U</i> ₃ 155 V	<i>t</i> ₁₂ 40 s	<i>t</i> ₂₃ 4 s	<i>t</i> ₃₄ 5 s	<i>t</i> ₄₅ 40 s	palier 10 min
	id.	id.	153 V	id.	id.	id.	id.	15 min
	id.	id.	155 V	id.	id.	id.	–	–
dissolution Al	CuCl ₂ – HCl							
ouverture des pores	H ₃ PO ₄ 0,2 M / 42 °C 2 h en flottaison face solution, puis 18 min en immersion							
ALD (cy.)	Al ₂ O ₃ HfO ₂	475 20						
métallisation	évaporation Ti(10 nm) + Au(260 nm)							
dépôt électrolytique	Py / -1,0 V / 2 h 12 min (débordement)							
dissolution de la matrice	soude 2 M + rinçages eau, puis isopropanol							
échantillons	D, E, N							
<i>d</i> ₋ < <i>d</i> < <i>d</i> ₊ (nm)	20 < 80 < 145							

Tab. 3.3 – Fils isolés de permalloy réalisés pour les études des chapitres 5 et 6 – Résumé des différentes étapes de fabrication avec les conditions utilisées et paramètres géométriques.

Dans un réseau de fils : les interactions dipolaires

Si la course à la densité de stockage, à la base du concept de la *racetrack memory*, implique pour celle-ci une grande densité de fils, ceux-ci se doivent également d'être manipulés indépendamment. Il est notoire que les interactions dipolaires sont de longue portée et interviennent à l'échelle macroscopique. Il est donc évident qu'elles interviennent dans les réseaux denses de nanofils et modifient le champ effectif ressenti par chaque moment magnétique. Il est donc primordial de veiller à s'affranchir de l'influence des fils voisins. Cette considération a motivé une étude préliminaire, présentée dans ce chapitre, visant à diminuer les interactions dans ces réseaux en matrice d'alumine.

Dans la première partie, des généralités sur la configuration d'aimantation des fils et leur renversement par un champ magnétique sont présentés. L'utilité des cycles d'aimantation pour évaluer l'intensité de ces interactions y est montrée. Une méthode expérimentale permettant de réduire la porosité est proposée pour diminuer les interactions. Sa validité est montrée expérimentalement dans la deuxième partie, où un modèle analytique des interactions est également proposé. L'influence de la méthode proposée sur le champ coercitif est également investiguée.

Sommaire

4.1	Mesurer la réponse macroscopique d'une assemblée de fils	62
4.1.1	Configuration magnétique d'un nanofil	62
4.1.2	Considérations magnétométriques	62
4.1.3	Interactions dipolaires	63
4.1.4	Renversement de l'aimantation par un champ magnétique . . .	64
4.1.5	Évaluation des interactions par l'étude du renversement	70
4.2	Diminuer les interactions – étude sur la nucléation	71
4.2.1	Réduction des interactions avec la porosité	71
4.2.2	Influence de la diminution du diamètre sur le champ coercitif .	79

Mesurer la réponse macroscopique d'une assemblée de fils

Configuration magnétique d'un nanofil

Axe de facile aimantation

De toutes les énergies liées au magnétisme, décrites en section A.1 p. 137, le rôle qui prédomine dans le choix de la configuration magnétique d'un objet nanométrique de forme anisotrope est joué par l'énergie magnétostatique.

Dans le cas d'un nanofil cylindrique de longueur infinie uniformément aimanté (NW pour *Nano Wire*), le champ démagnétisant $\mathbf{H}_{d,NW}$ (A.3) qui dérive de cette énergie s'exprime à l'aide de coefficients démagnétisants simples : $N_{\parallel} = 0$ et $N_{\perp} = 1/2$ (Tab. A.1). Il n'apparaît donc que lorsque l'aimantation $\mathbf{M} = M_s \mathbf{m}$ sort de l'axe longitudinal du système et s'écrit :

$$\mathbf{H}_{d,NW} = -\frac{M_s}{2} \mathbf{m}_{\perp}. \quad (4.1)$$

Dans la convention géométrique définie à la figure 1.1 p. 6, cette expression reportée dans l'équation (A.2) donne alors la densité d'énergie magnétostatique

$$E_{d,NW} = \frac{K_d}{2} \sin^2 \theta$$

d'un nanofil infiniment long. En l'absence d'une quelconque anisotropie magnétocristalline, l'aimantation d'un nanocylindre est donc parfaitement uniforme selon son axe de révolution : $\theta \equiv 0 \pmod{\pi}$, sans qu'un sens ou l'autre ne soit privilégié.

En bout de fil

Dans un fil cylindrique réel de longueur finie, un effet de bord se fait sentir aux extrémités du système, y entraînant une diminution du champ démagnétisant transverse et l'apparition d'une composante longitudinale. En l'absence d'un champ externe maintenant l'aimantation dans l'axe, cette dernière tend alors à s'y coucher transversement à l'axe pour minimiser les charges en bout de fil. Intervient alors l'échange qui détermine de quelle manière et dans quelle mesure, en accord avec les dimensions latérales du système [105].

En diamètres croissants, se trouvent les états suivants, illustrés figure 4.1 :

1. un état *feuille*, où l'aimantation se couche plus ou moins uniformément selon une unique direction transverse ;
2. un état *fleur*, caractérisé par une composante radiale de l'aimantation [33] ;
3. et un état *curling*, où le diamètre permet à l'aimantation de boucler.

Considérations magnétométriques

Le moment magnétique particulièrement faible d'un nano-objet restreint la liste des outils de caractérisation magnétique disponibles à l'utilisation. La détection quantitative du moment d'un nanofil unique, par exemple 2.10^{-15} Am^2 si celui-ci est fait de nickel et a un diamètre de 20 nm sur une longueur de 10 μm , n'est permise que par l'usage de techniques fines et localisées, nécessitant une observation directe de l'objet étudié.

Un moyen, simple en revanche, pour étudier collectivement la réponse magnétique de systèmes encastrés est d'utiliser un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM pour *Vibrating Sample Magnetometer*), classique ou couplé à un détecteur SQUID (pour *Superconducting Quantum Interference Device*). Le VSM mesure, à travers ses bobines de détection, les variations d'induction magnétique produites par la vibration à quelques dizaines de Hertz de l'échantillon, soumis à un champ magnétique extérieur variable.

Un fragment d' 1 mm^2 de membrane nanoporeuse d'une distance interpore de 100 nm comprend 10^8 nanofils. Même dans le cas de nanofils dont le diamètre est réduit à 20 nm, le moment de ce système, qui s'élève alors à $2 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$, est bien supérieur aux sensibilités des magnétomètres disponibles au laboratoire (respectivement $5 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$ pour le VSM Oxford et 10^{-11} Am^2).

Les exemples d'utilisation de VSM pour mesurer la réponse macroscopique de ces assemblées de nanofils sont nombreux dans la littérature. Ils s'intéressent au retournement de l'aimantation du système, à partir d'un état saturé dans un sens, lors de la variation d'intensité d'un champ externe appliqué selon une direction donnée (voir section 4.1.4).

Interactions dipolaires

La proximité d'éléments magnétiques agencés en réseau fait apparaître entre eux des interactions de type magnétostatique. De cette énergie magnétostatique dérive un champ démagnétisant, dont la nature est identique à celui qui résulte de l'anisotropie de forme d'un nano-objet.

Champ dipolaire

Une membrane (AAM pour *Aluminium Anodized Membrane*), de porosité p (2.9) et remplie par électrodépôt d'un matériau d'aimantation à saturation M_s , porte en moyenne une aimantation \mathbf{M}' , orientée selon le vecteur unitaire \mathbf{m}' et de norme $p\langle M \rangle$ telle que $-M_s \leq \langle M \rangle \leq M_s$. En raisonnant en champ moyen et en supposant le réseau de dimensions infinies latéralement, le champ dipolaire rendant compte de la contribution des interactions entre fils est invariant dans le plan, ce qui donne la possibilité de ne considérer qu'un unique fil.

En première approximation¹, le champ induit par les voisins est exprimé en champ moyen par le champ de cavité de Lorentz d'un milieu portant l'aimantation $p\langle M \rangle \mathbf{m}'$. Le fil voit le reste du réseau comme une plaque uniformément aimantée, extrudée d'un cylindre qui la traverse (lui-même). La contribution du réseau est donc celle d'une plaque infinie, dont les coefficients démagnétisants sont $N_{\parallel} = 1$ et $N_{\perp} = 0$ (Tab. A.1 p. 139), à

1. Un modèle plus fin du champ dipolaire ressenti en bout de fil est développé en section 4.2.1.

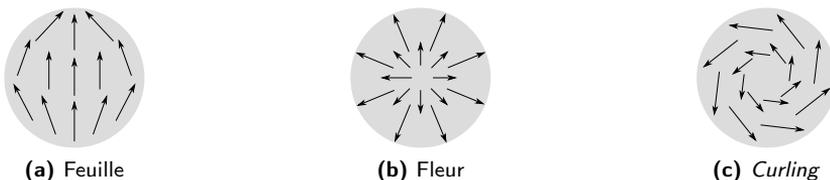


Fig. 4.1 – États schématiques d'aimantation en bout de fil – composante transverse de l'aimantation

laquelle est soustraite celle d'un cylindre ($N_{\parallel} = 0$ et $N_{\perp} = 1/2$). Le champ dipolaire \mathbf{H}_d issu des interactions avec le reste de la membrane s'écrit donc (A.3) :

$$\mathbf{H}_d = -p\langle M \rangle \left(\mathbf{m}'_{\parallel} - \frac{1}{2}\mathbf{m}'_{\perp} \right). \quad (4.2)$$

Le champ démagnétisant total ressenti par ce nanofil est la somme de sa propre contribution (4.1) et de celle du réseau (4.2), soit :

$$\mathbf{H}_{d,\text{AAM}} = -\frac{M_s}{2}\mathbf{m}_{\perp} - p\langle M \rangle\mathbf{m}'_{\parallel} + \frac{p\langle M \rangle}{2}\mathbf{m}'_{\perp}. \quad (4.3)$$

Axe de facile aimantation

En utilisant la convention géométrique de la figure 1.1 (p. 6), θ étant associé au fil et θ' au reste du réseau, la densité d'énergie

$$E_{d,\text{AAM}} = \frac{1}{2}\mu_0 \left[p\langle M \rangle M_s \left(\cos\theta \cos\theta' - \frac{1}{2}\sin\theta \sin\theta' \right) + \frac{M_s^2}{2}\sin^2\theta \right],$$

contenue dans chaque nanofil du réseau, se simplifie lorsque ce dernier est uniformément aimanté ($\theta' = \theta$ et $\langle M \rangle = M_s$) :

$$E_{d,\text{AAM}} = K_d \left(p + \frac{1-3p}{2}\sin^2\theta \right). \quad (4.4)$$

Cette expression permet de retrouver les champs démagnétisant et densité d'énergie des cas limites du fil isolé ($p \rightarrow 0$) et de la plaque ($p \rightarrow 100\%$). L'aimantation de nanofils en réseau de faible porosité s'aligne donc le long de l'axe des fils, c.-à-d. $\theta \equiv 0 \pmod{\pi}$, tandis que des porosités importantes conduisent à une aimantation transverse, c.-à-d. $\theta \equiv \pi/2 \pmod{\pi}$, ces deux configurations étant séparées par une porosité limite de 33%. Les membranes de l'étude présente affichant des porosités inférieures à cette valeur (Tab. 3.2), un axe de facile aimantation longitudinal est attendu et confirmé (Fig. 3.6).

Sens de l'aimantation

Contrairement au fil isolé, l'aimantation d'un fil appartenant à un réseau possède un sens privilégié. Le fil dont la composante longitudinale de l'aimantation s'oppose à l'aimantation moyenne de la membrane est de plus basse énergie ($E_d < 0$) que celui qui est entouré de voisins globalement longitudinalement aimantés dans le même sens ($E_d > 0$). Cette stabilisation/déstabilisation de l'aimantation d'un fil par le champ dipolaire d'un voisin est illustrée à la figure 4.3a. Son impact sur le renversement des réseaux de fils fait l'objet de l'étude expérimentale présentée en section 4.2.

Renversement de l'aimantation par un champ magnétique

L'application d'un champ externe permet d'apporter l'énergie nécessaire pour retourner l'aimantation d'un fil d'un sens à l'autre. De manière générale, le mécanisme par lequel s'effectue le retournement d'un objet magnétique dépend de sa forme, de sa taille et des constantes magnétiques intrinsèques au matériau.

Mécanismes cohérents

Rotation à l'unisson (\searrow)

L'hypothèse d'une aimantation uniforme sur l'ensemble de la particule permet de résoudre analytiquement les grandeurs associées au retournement de l'aimantation. Dans ce modèle simplifié décrit par Stoner et Wohlfart [106], l'ensemble des moments de l'objet tournent de manière cohérente. Ils sont donc assimilés à un macrospin, dont le seul degré de liberté est l'angle θ formé avec l'axe facile. En pratique, cette hypothèse n'est approchée que dans les nanoparticules dont le volume V est réduit au point d'imposer par échange (A.1) un quasi-alignement de tous les moments. En présence d'une anisotropie K_{eff} , que son origine soit magnétostatique ou magnétocristalline, l'apport d'énergie Zeeman associée à un champ externe \mathbf{H}_a faisant un angle ϑ avec l'axe facile (\parallel) doit permettre de surmonter la barrière

$$\Delta\mathcal{E} = K_{\text{eff}}V = K_dV(N_{\perp} - N_{\parallel}) + K_{\perp}V \quad (4.5)$$

correspondant au passage par l'axe difficile (\perp). La détermination des points d'équilibre, stables ou instables, est déduite des dérivées premières et secondes de l'énergie totale du système

$$\mathcal{E} = K_{\text{eff}}V \sin^2\theta - \mu_0 M_s V H_a \cos(\theta - \vartheta),$$

somme de l'anisotropie (1.13) et de l'énergie Zeeman (A.6).

Si le champ est parallèle à l'axe facile, c.-à-d. $\vartheta \equiv 0 \pmod{\pi}$, les *minima* d'énergie se trouvent en 0 et π . Le retournement de l'aimantation par un champ antiparallèle à l'aimantation initiale ($\vartheta = 0$) intervient quand le champ appliqué atteint la valeur du champ d'anisotropie H_K , ce dernier ne dépendant pas des dimensions du système :

$$H_{r,\searrow}(\vartheta = 0) = H_K = M_s \frac{K_{\text{eff}}}{K_d}. \quad (4.6)$$

Le cycle d'aimantation longitudinal, schématisé dans l'encart de la figure 4.2a associé à l'axe \parallel , montre donc un hystérésis de forme carrée qui caractérise le renversement abrupt de l'aimantation d'un minimum d'énergie à l'autre, lorsque le premier disparaît.

Si en revanche la direction du champ externe forme un angle $\vartheta \not\equiv 0 \pmod{\pi}$ avec l'axe facile, une partie de la variation d'aimantation lors de ce cycle correspond à une rotation graduelle du macrospin jusqu'à l'angle θ_0 tel que $\tan\theta_0 = -\tan^{1/3}\vartheta = -t$. Ce n'est qu'à cet angle, que le champ correspondant

$$H_{r,\searrow}(\vartheta) = \frac{\sqrt{1-t^2+t^4}}{1+t^2} H_K \quad (4.7)$$

permet le renversement abrupt (Fig. 4.2a). Pour des angles $\vartheta \in [\pi/4; 3\pi/4] \pmod{\pi}$, cette rotation réversible est à l'origine de plus de la moitié de la variation d'aimantation. Le champ coercitif H_c pour lequel l'aimantation est strictement transverse, représenté en pointillés sur la figure 4.2a, est donc atteint avant le champ de renversement. Deux encarts de cette figure schématisent les cycles d'aimantation : l'un dans un cas quelconque de $\vartheta \in [-\pi/2; -\pi/4]$; l'autre dans le cas limite de l'axe difficile, pour lequel le cycle forme une droite exempte d'hystérésis.

Curling (\odot)

Lors du retournement de l'aimantation de nanoparticules de plus grandes dimensions, il est permis à l'aimantation d'adopter temporairement (voire en condition statique) une configuration non-uniforme.

Le *curling* est un modèle de renversement quasi-cohérent et non-uniforme, simplifié à un degré de liberté pour mener les calculs. Dans ce mode de renversement, les moments tournent chacun simultanément dans le plan perpendiculaire à l'axe transverse sur lequel ils se situent [107]. La configuration orthoradiale adoptée est alors semblable au *curling* décrit en bout de fil (Fig. 4.1). Le seul degré de liberté est encore l'angle θ que font les moments avec l'axe facile, qui varie de $-\pi$ à 0 au cours du retournement.

Comme dans le modèle de Stoner et Wohlfart, le retournement de l'aimantation est abrupt lorsque le champ est appliqué selon l'axe facile, et inclut une part grandissante de rotation graduelle de l'aimantation à mesure que le champ s'aligne avec l'axe difficile. La forme des cycles d'hystérésis schématisés à la figure 4.2a est donc conservée pour un retournement par *curling*. La dépendance angulaire du champ de renversement dans ce dernier mode est cependant en $1/\cos \vartheta$ [108].

Étroitement lié à la compétition entre échange et énergie magnétostatique, l'adoption d'une configuration orthoradiale dépend de la comparaison de la dimension transverse à l'axe facile de la particule, notée ici d , avec la longueur d'échange-dipolaire Λ , caractéristique du matériau (1.2). Le rapport des deux se retrouve donc dans l'expression du champ $H_{r,\odot}(\vartheta = 0)$ auquel intervient ce mode de renversement initié par un champ antiparallèle à l'aimantation [109] :

$$H_{r,\odot}(d, \vartheta = 0) = \frac{K_{\perp}}{K_d} M_s - N_{\parallel} M_s + C M_s \left(\frac{\Lambda}{d} \right)^2, \quad (4.8)$$

où C est une constante sans dimension qui dépend de la forme de l'objet : 17,89 pour une couche infinie, 17,34 pour une sphère et 13,56 pour un fil infini. La littérature fait également mention d'un mode *buckling* [107] à deux degrés de liberté, dont la configuration magnétique peut être décrite par une analogie avec le flambage mécanique d'une poutre : l'aimantation reste uniforme dans une section, mais adopte un angle $\theta(x)$ qui varie le long de l'axe facile. Souvent ignoré, ce mode *buckling* ne serait de plus basse énergie que sur un faible intervalle de d à la limite entre les zones de prédominance respectives de la rotation cohérente et du *curling*.

Dimension critique

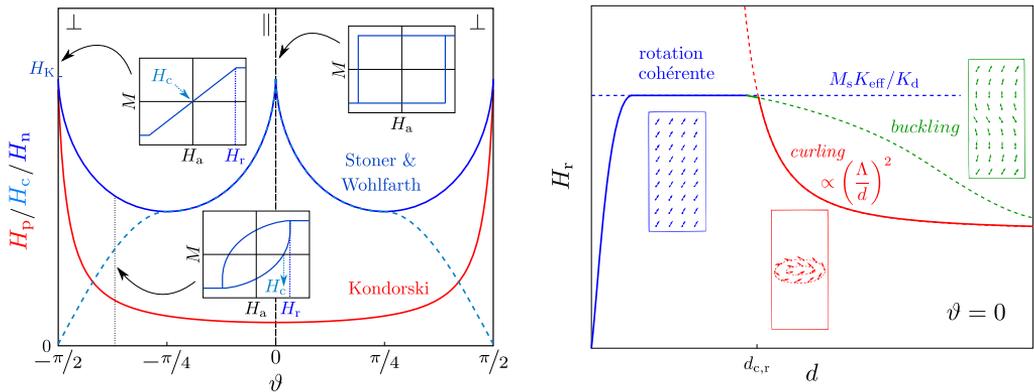
La figure 4.2b résume l'évolution avec les dimensions du système des champs de renversement qui résulteraient de chacun des modes énoncés précédemment. La transition rotation cohérente \rightarrow *curling* s'effectue à la dimension caractéristique critique

$$d_{c,r} = \sqrt{\frac{C}{N_{\perp}}} \Lambda, \quad (4.9)$$

obtenue en égalisant (4.6) et (4.8). D'après le tableau A.1), cette transition se situe à 5,21 Λ pour un fil infini et 7,21 Λ pour une sphère.

Nucléation/propagation de paroi

Un autre mode de retournement est souvent plus adapté pour décrire les objets dont au moins une dimension est plus importante et permet une configuration en domaines. Le retournement de l'aimantation s'effectue alors dans un premier temps sur de petits volumes, nucléant ainsi des parois qui se propagent dans un second temps en étendant le volume des domaines énergétiquement favorisés. Appartiennent à ce groupe les nanofils caractérisés par un diamètre suffisamment faible pour qu'ils soient aimantés quasi-uniformément dans leur section, et un rapport d'aspect suffisamment grand pour permettre à une configuration défavorable de se relaxer dans la longueur [110].



(a) Dans le modèle de rotation cohérente de Stoner&Wohlfarth [106], la dépendance angulaire du champ de renversement H_r suit l'équation (4.7). De par la rotation graduelle de l'aimantation, majoritaire pour $\frac{\pi}{4} \leq \vartheta \pmod{\pi} \leq \frac{3\pi}{4}$, le champ coercitif H_c n'est pas équivalent au champ de renversement (pointillés). De son côté, le modèle de Kondorski, qui traite du renversement par propagation de paroi, prédit une loi en $1/\cos \vartheta$ pour le champ de propagation H_p .

(b) Une dimension critique $d_{c,r}$ sépare deux modes de renversement (4.9). Au dessus de $d_{c,r}$, le *curling* fait évoluer le champ de renversement selon (4.8); en dessous, la rotation cohérente le rend indépendant des dimensions (4.6); le mode *buckling* intermédiaire est généralement ignoré puisque très restreint. L'excitation thermique pousse les très faibles diamètres vers le superparamagnétisme. Les schémas des configurations sont tirés de [107].

Fig. 4.2 – Modèles de l'évolution du champ de renversement H_r d'une nanoparticule uniformément aimantée avec (a) l'angle ϑ d'application du champ par rapport à l'axe facile, et (b) les dimensions caractéristiques d du système.

Nucléation de paroi

La première étape du renversement est le retournement préalable d'un volume d'activation. Pour les fils, c'est à l'une des extrémités que celui-ci s'initie [111, 112] : la diminution du champ démagnétisant transverse y rend le retournement de l'aimantation plus facile, que celui-ci se fasse selon un mécanisme proche de la rotation cohérente (4.6) ou du *curling* (4.8).

Le champ auquel intervient ce retournement en bout de fil, appelé champ de nucléation, dépend du mode de renversement de ce petit volume. De la même manière que pour les types de parois dans les bandes et les fils (p. 12 et 17), les états en bout de fils (p. 62) et les modes de renversement quasi-cohérents décrits ci-dessus, c'est le rapport des dimensions de ce volume d'activation avec la longueur d'échange-dipolaire Λ (1.2) qui détermine si son renversement s'effectue *via* une configuration uniformément transverse, ou bien orthoradiale. Il a été montré que, lorsque le fil est d'un grand rapport d'aspect, le volume de nucléation ne varie pas avec sa longueur [110, 111, 113] et ne dépend alors que de la dimension transverse [114, 115]. Cette dimension du volume de nucléation, notée ici d , est donc à comparer à la dimension critique $d_{c,r}$ (4.9) associée à la forme du volume de nucléation (entre sphère et fil infini). Elle est donc comprise entre 5,2 et $7,2\Lambda$.

Le fait qu'un renversement de type *curling* (resp. rotation cohérente) en bout de fil favorise la nucléation d'une paroi point de Bloch (resp. transverse-vortex) est assez intuitif et a été démontré par des simulations micromagnétiques [33]. Le diamètre critique $d_{c,r}$ séparant les deux modes de nucléation est donc à rapprocher du diamètre $d_{c,DW}$ de transition de stabilité entre les parois transverse-vortex et point de Bloch dans les nanofils. Les deux types de parois étant souvent métastables sur les dimensions des nanofils étudiés, il est tout à fait envisageable que le mécanisme de nucléation agisse sur le type de la paroi formée *in fine*. La dimension critique $d_{c,r}$ se situe dans la gamme de 4 à 8Λ annoncée pour $d_{c,DW}$ selon les études micromagnétiques [14, 25]. Étant définie pour un champ externe longitudinal, elle indique que la paroi créée dans cette configuration est du type le plus stable. Tel que mentionné dans la référence [25], il est en revanche fortement probable qu'un champ appliqué avec une composante transverse à l'axe du fil avantage la nucléation d'une paroi transverse-vortex. La rotation pseudo-uniforme de l'aimantation s'alignant avec le champ initierait le renversement, et ce alors même que la paroi point de Bloch est la plus stable à ces dimensions.

Propagation de paroi

Le mécanisme de propagation a été modélisé par Kondorski [116]. Initialement développé pour des matériaux massifs, ce modèle est ici transposé au cas du nanofil.

L'énergie totale \mathcal{E} d'un système est liée à sa configuration magnétique. En faisant l'hypothèse d'un fil infini de section S , dont l'aimantation dans un domaine est uniformément longitudinale, l'énergie du système est celle de la paroi qui y est éventuellement présente. En supposant celle-ci indéformable, seule l'énergie Zeeman s'ajoute à celle de la paroi au repos, lorsqu'un champ extérieur \mathbf{H}_a est appliqué. D'après l'expression de l'énergie Zeeman (A.6), si le champ \mathbf{H}_a fait un angle ϑ avec l'axe du fil, c'est sa projection le long de l'aimantation des domaines qui contribue au déplacement de la paroi.

Déplacer celle-ci de q à $q + dq$ à travers une éventuelle barrière d'énergie revient donc à appliquer un champ $\mathbf{H}_p(q)$, nommé champ de propagation, qui puisse compenser exactement l'augmentation d'énergie interne :

$$\mathcal{E}(q + dq) - \mathcal{E}(q) = 2S\mu_0 M_s \cos \vartheta H_p(q) dq \Leftrightarrow \mu_0 H_p(q) = \frac{1}{2SM_s \cos \vartheta} \frac{d\mathcal{E}}{dq}(q).$$

Le champ

$$H_{\text{out}} = \frac{1}{2S\mu_0 M_s \cos \vartheta} \max \left(\frac{d\mathcal{E}}{dq} \right), \quad (4.10)$$

correspond au champ minimum à appliquer pour propager cette paroi à travers l'ensemble du fil et dépend donc de la longueur du fil.

Si le fil n'est pas idéal, c.-à-d. $d\mathcal{E}/dq \neq 0$, ce modèle donne une dépendance angulaire du champ de propagation en $1/\cos \vartheta$. Cette dépendance en angulaire du renversement est souvent utilisée dans les matériaux massifs comme preuve expérimentale d'un renversement limité par la propagation. Le champ de renversement par *curling* varie cependant de manière identique. Cette similitude peut se comprendre par le fait que lorsque le *curling* apparaît, l'aimantation non uniforme prend une direction transverse au champ appliqué, qui ressort dans les calculs comme une paroi.

Limitation par l'un ou l'autre des deux processus

D'un côté le champ de propagation à travers l'ensemble du fil H_{out} s'intensifie avec l'importance de défauts ; de l'autre le champ de nucléation H_n évolue avec les dimensions transverses. Selon sa qualité structurale et son diamètre, le champ de renversement H_r de la totalité d'un fil correspond à l'un ou l'autre des mécanismes :

$$H_r = \min(H_{\text{out}}, H_n).$$

En étudiant de manière isolée des nanofils de nickel de 75 nm de diamètre, Pignard *et al.* [117] ont observé des renversements par à-coups, caractéristiques d'une limitation par la propagation. La courbe de magnétorésistance présentée (figure 3 de la référence) permet d'évaluer les champs de nucléation et propagation à 35 et 40 mT respectivement.

Dans des nanofils de plus faible diamètre tels que ceux réalisés dans le cadre de cette thèse, le renversement du volume d'activation intervient à un champ plus élevé (Fig. 4.2b), qui excède probablement le champ de propagation. Pour ce type de système, il est donc souvent pris comme hypothèse que la paroi tout juste nucléée se déplace immédiatement à l'autre extrémité, renversant la totalité du fil de manière rapide et abrupte. L'étude présentée dans le chapitre suivant permet par ailleurs de s'en convaincre (encart de la figure 5.2a).

Rotation graduelle de l'aimantation

D'après ce qui précède, un nanofil dont le renversement est limité par la nucléation affiche un cycle d'hystérésis longitudinal de forme carrée, semblable à celui attendu dans le cas d'une rotation cohérente, et preuve d'un processus de renversement irréversible. Selon le diamètre du fil et son rapport d'aspect, le volume concerné par la diminution du champ démagnétisant en bout de fil peut cependant être suffisamment important pour que la configuration magnétique au repos ne puisse plus être qualifiée d'uniformément longitudinale. De la même manière qu'un macrospin de Stoner et Wohlfarth soumis à un champ qui n'est pas aligné avec l'axe facile, les moments ayant une composante transverse au repos se voient tourner progressivement, à mesure que varie l'intensité du champ appliqué, et ce jusqu'à une valeur qui permette leur renversement (quel qu'en soit le mécanisme).

La variation de l'aimantation d'un fil lors d'un cycle, schématisé en noir à la figure 4.3b, est alors partagée entre :

- le mécanisme irréversible intervenant au champ de renversement ;

- une part réversible, correspondant à la rotation graduelle des moments en bout de fil, causant la perte de la forme carrée du cycle d'hystérésis [118, 119].

Cette rotation graduelle a été montrée de manière élégante par Wang *et al.* [120] sur des réseaux de fils de cobalt ($d = 30$ nm et $p = 8\%$). Cette étude compare les cycles d'aimantation en champ parallèle, obtenus par magnétométries à gradient alternatif et à effet Kerr magnéto-optique (MOKE). Le premier détecte le moment de l'ensemble du réseau, tandis que le second est une technique de surface qui ne sonde que l'extrémité des fils. La rotation réversible de l'aimantation, localisée en bout de fil, est mise en évidence par un renversement moins abrupt des cycles mesurés au magnétomètre MOKE.

Évaluation des interactions par l'étude du renversement

Influence des interactions sur le cycle d'aimantation

Si les fils sont en réseaux suffisamment denses pour interagir, le champ qu'ils ressentent est la somme du champ appliqué et du champ dipolaire H_d émanant des voisins. Le signe et l'intensité de ce champ dipolaire dépendent de l'aimantation globale $\langle M \rangle'$ du réseau (4.2). Cette dépendance est telle que lorsque la moitié des fils sont renversés, l'effet des uns compense celui des autres. Le champ coercitif d'un réseau de fils identiques correspond donc au champ coercitif de l'un d'eux s'il était isolé.

En résumé, le cycle d'hystérésis d'un réseau de fils est la somme d'une multitude de cycles, qu'ils soient carrés ou contenant la composante réversible décrite ci-dessus, dont les champs de renversement $H_r(\langle M \rangle)$ sont distribués autour du champ de renversement $H_{r,NW}$ d'un fil unique (Fig. 4.3b). Cette distribution des champs de renversement (SFD pour *switching field distribution*) peut être suffisamment large pour diminuer l'aimantation à rémanence $\langle M \rangle_R$, si $H_d|_{\langle M \rangle = M_s} \geq H_{r,NW}$. Dans ce cas, elle fait état d'un renversement spontané de certains nanofils sous l'influence du réseau, alors même qu'aucun champ n'est appliqué.

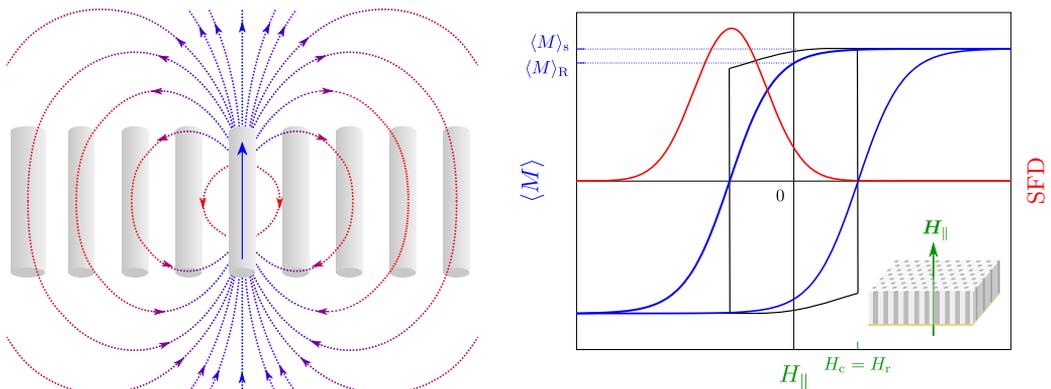
Méthodes expérimentales

Dans l'étude présente, les processus qui entrent en jeu dans le renversement de l'aimantation des réseaux de fils fabriqués ont été analysés par le biais de cycles mineurs, mesurés au VSM à température ambiante. Un cycle mineur est obtenu en stoppant le cycle normal en un point arbitraire, puis en retournant de ce point à la saturation initiale (encart Fig. 4.4a).

La pente d'une branche du cycle majeur χ_{maj} traduit la réponse totale du système à une variation du champ extérieur, somme de processus réversibles et irréversibles. Au champ de rebroussement d'un cycle mineur, la pente du retour à saturation χ_{min} est quant à elle associée uniquement à la rotation graduelle de l'aimantation en bout de fil. La densité d'événements irréversibles correspond donc à la différence de ces deux pentes, normalisée par un facteur $2M_s$ correspondant à la variation d'aimantation d'un fil qui se renverse :

$$\text{SFD} = \frac{1}{2M_s} (\chi_{maj} - \chi_{min}). \quad (4.11)$$

La littérature montre que la SFD de réseaux de nanofils peut également être évaluée en imageant la face d'une membrane, à laquelle les fils affleurent, par microscopie à force magnétique [120, 121]. Les fils aimantés dans un sens ou l'autre y apparaissent en effet par un contraste opposé. La rotation d'aimantation aux extrémités faisant varier ce contraste



(a) Chaque fil du réseau, aimanté uniformément, crée un champ de fuite qui est ressenti par ses voisins. Ce champ dipolaire s'oppose à une aimantation dans le même sens (bleu) et stabilise les fils dont l'aimantation est de sens contraire (rouge).

(b) Le cycle d'hystérésis d'un réseau de fils (bleu) est la somme d'une multitude de cycles quasiment carrés, dont les champs de renversement sont distribués autour de celui d'un fil isolé (noir). Cette distribution SFD (rouge) peut dans certains cas être suffisamment large pour diminuer l'aimantation à rémanence $\langle M \rangle_R$.

Fig. 4.3 – Interactions dipolaires dans un réseau de nanofils – Représentation schématique (a) du champ dipolaire émanant d'un fil, ressenti par ses voisins, et (b) du cycle d'hystérésis d'un réseau de fils et la distribution de leur champs de renversement SFD (4.11).

sans en changer le signe, la SFD peut être extraite de la comptabilisation du nombre d'individus de chaque famille [122].

Diminuer les interactions – étude sur la nucléation

Il est assez intuitif de penser que le champ dipolaire associé au réseau augmente avec la porosité de la membrane (4.2). Ce résultat a par ailleurs déjà été démontré dans la littérature sur un ensemble d'échantillons de diverses porosités, obtenu en augmentant le diamètre des pores par une gravure humide réalisée après l'anodisation [98]. Pour s'affranchir des interactions, la nécessité est en revanche de réduire la porosité. Dans cette étude, une étape d'ALD, visant à diminuer le diamètre des pores une fois la membrane fabriquée, est proposée pour répondre à cette problématique encore jamais résolue.

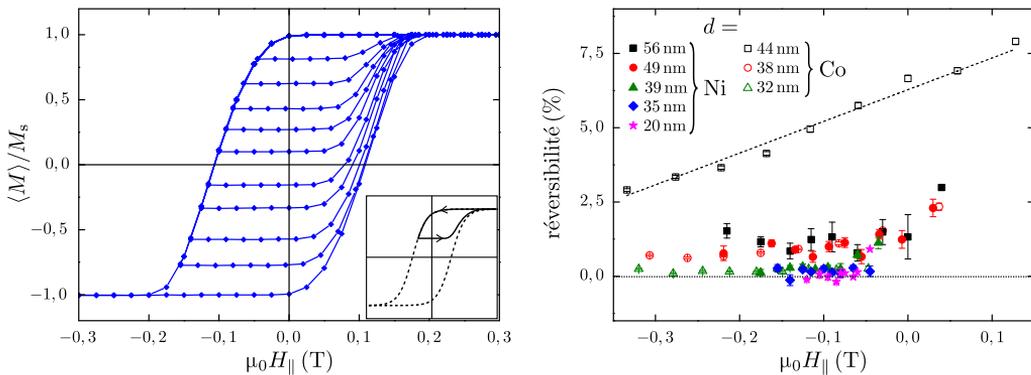
L'influence de la réduction de la porosité est ici évaluée au cours du renversement de l'aimantation. Ce dernier étant limité par la nucléation dans nos fils de bonne qualité, les cycles d'aimantation ne renseignent que sur ce mécanisme. Sans perdre de vue l'objectif d'étudier la propagation des parois dans ces systèmes, c'est donc sur leur nucléation en bout de fil qu'à été conduite cette première étude.

Réduction des interactions avec la porosité

Étude expérimentale

Des membranes de diverses porosités (4–28%) ont été fabriquées en variant le nombre de cycles ALD appliqués, puis remplies par du nickel ou du cobalt (Tab. 3.2).

Les cycles mineurs obtenus pour ces échantillons montrent un comportement semblable à celui présenté à la figure 4.4a. Le retour à saturation se fait à plat, indiquant la



(a) Les cycles mineurs et majeur de réseaux de fils mesurés au VSM à température ambiante (ici Ni, $d = 35$ nm) permettent d'extraire les composantes réversible et irréversible de la variation d'aimantation. En chaque point de rebroussement, la demi-différence de pente entre l'aller et le retour correspond à la densité des événements irréversibles à une constante M_s près (4.11). Le pente χ_{rev} du retour à saturation est faible. Ce constat appuie un renversement par nucléation/propagation de paroi.

(b) Le part des processus réversibles $\chi_{\text{rev}}/\chi_{\text{tot}}$ est faible, voire négligeable, pour l'ensemble des échantillons. Il permet également d'utiliser directement la dérivée χ_{tot} du cycle majeur pour déterminer la distribution des champs de renversement, exception faite du réseau de fils de cobalt de plus gros diamètre. Pour ce dernier, l'ajustement linéaire des points expérimentaux du pourcentage de réversibilité est soustrait au cycle $\langle M \rangle(H_{||})$ avant de le dériver.

Fig. 4.4 – Proportion des évènements réversibles et irréversibles lors du retournement de l'aimantation

faible participation d'une rotation graduelle de l'aimantation en bout de fil. La figure 4.4b présente le pourcentage de réversibilité $\%_{\text{rev}} = 100 \chi_{\text{min}}/\chi_{\text{maj}}$, extrait de la dérivée χ_{maj} du cycle majeur et de l'ajustement des pentes retour χ_{min} des cycles mineurs. La contribution réversible de l'ensemble des réseaux de fils est faible. La variation d'aimantation des cycles majeurs correspondant est donc quasiment entièrement imputable au renversement irréversible de l'aimantation, ce qui confirme un mode de renversement abrupt² qui donne une base convainquante au renversement par nucléation/propagation de paroi prédit pour ces fils.

Les SFD (4.11) des échantillons réalisés sont donc extraites directement des dérivées des cycles majeurs. Seul le réseau de fils de cobalt de plus gros diamètre affiche un pourcentage de processus réversibles non négligeable. Le cycle majeur est donc préalablement corrigé d'un facteur correspondant à la droite ajustant les points expérimentaux (Fig. 4.4b).

Présentés à la figure 4.5, les graphes des SFD confirment la tendance attendue : pour les deux matériaux étudiés, la distribution des champs de renversement est considérablement amincie par la réduction de la porosité. Cette étude expérimentale démontre donc l'efficacité remarquable du traitement ALD réalisé sur la diminution des interactions entre fils.

La suite de ce chapitre quantifie le lien qui vient d'être démontré expérimentalement entre la porosité et l'intensité des interactions. Un modèle a pour cela été développé, prédisant l'intensité du champ dipolaire ressenti par le volume où se nucléé le renversement d'un des fils d'un réseau en nid d'abeille. Ce modèle est ensuite comparé aux largeurs des SFD expérimentales.

2. Dans la suite de ce chapitre, les termes de champ de renversement et champ coercitif désignent une même chose.

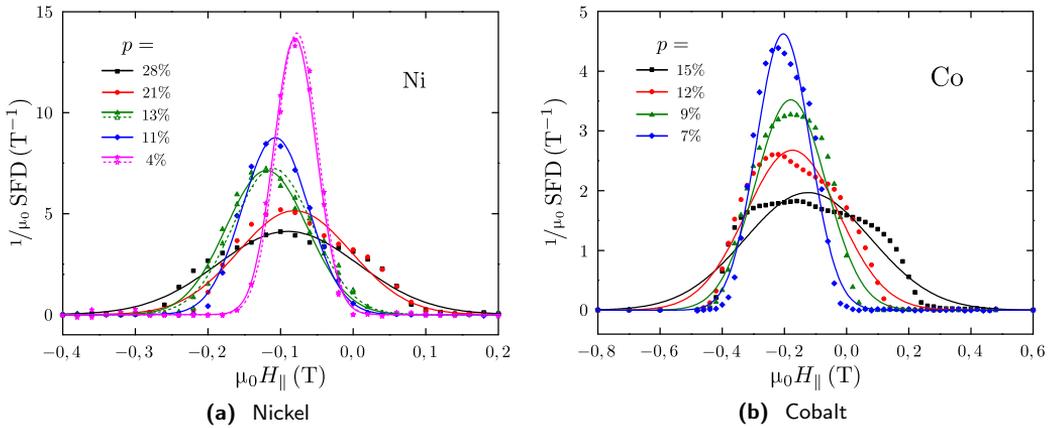


Fig. 4.5 – Distributions de champs de renversement SFD des échantillons (a) de nickel et (b) de cobalt, de diverses porosités p – Les points expérimentaux sont ajustés par des lois normales (4.17). La diminution de la porosité par réduction du diamètre par ALD provoque un net amincissement des distributions.

Modèle analytique

Une première expression du champ dipolaire émis par un réseau de fils est donnée par l'équation (4.2) appliquée au cas d'une aimantation uniformément longitudinale ; il est lui aussi longitudinal et vaut :

$$H_d = -p\langle M \rangle. \quad (4.12)$$

En plus de l'uniformité de l'aimantation (les fils sont supposés infinis), cette expression fait trois hypothèses :

1. les dimensions latérales du réseau sont infinies ;
2. les fils dont l'aimantation est orientée vers le haut et vers le bas sont répartis uniformément ;
3. les charges de bout de fil sont étalées sur l'ensemble des faces de la membrane, et non localisées uniquement sur la surface des fils qui y affluent.

La première hypothèse suppose que le point auquel est calculé le champ n'est pas au bord du réseau, ce qui se vérifie pour la majorité des fils. L'approximation du champ moyen qui donne les deux dernières hypothèses suppose que les charges de bout de fil sont très lointaines. On peut difficilement s'affranchir de l'hypothèse n°2, sans connaître la configuration fil par fil ; elle est cependant tout à fait juste lorsque les fils sont aimantés dans le même sens. L'approximation n°3 est en revanche toujours grossière, dès lors que le siège de la nucléation est proche de la surface de la membrane.

Wang *et al.* [120] ont donc calculé sans cette approximation le champ dipolaire ressenti par un fil situé au point $(0, 0)$ d'un réseau triangulaire. Le champ émis par son voisin situé à une distance r , qui dépend de ses coordonnées (i, j) et du pas du réseau, a été sommé numériquement sur l'ensemble des fils $(-200 \leq i, j \leq 200)$. Dans leurs fils de courte longueur, le mécanisme de renversement est supposé quasi-cohérent : le champ dipolaire est donc moyenné sur l'ensemble du fil et correspond à celui ressenti à mi-longueur. Les fils sont en revanche supposés uniformément aimantés : les charges sont assimilées à des monopôles situés aux extrémités des fils.

Hypothèses du modèle

Les fils de l'étude présente ont en revanche un grand rapport d'aspect (Tab. 3.2) et sont donc suspectés d'observer une nucléation localisée du renversement, qui impose un nouveau paramètre décrivant le volume d'activation. Le grand rapport d'aspect permet également de considérer les fils comme infinis : d'un part, leur longueur n'intervient alors plus comme paramètre ; d'autre part, l'aimantation de chacun est uniformément parallèle à leur axe jusqu'à leurs extrémités. Les dimensions latérales du réseau sont elles-aussi supposées infinies, puisque de trois ordres de grandeur supérieures à l'épaisseur. Les grandeurs intervenant dans ce modèle se réduisent donc à :

- la porosité p de la membrane, et donc le rapport du diamètre d des fils sur la distance interpore D (2.9) ;
- le rapport d'aspect η du volume de nucléation ;
- l'aimantation $\langle M \rangle$ des fils, moyennée sur l'ensemble des fils (l'hypothèse n°2 de l'équation (4.12) est conservée).

L'intensité du champ dipolaire émanant des charges situées aux extrémités des fils de l'ensemble du réseau est calculée en un point central du volume où interviendrait la nucléation dans un fil donné (volume rouge de la figure 4.6a). Sans perdre en généralité, la résolution de ce problème magnétostatique est menée ici pour une nucléation à la surface où pointe l'aimantation (charges magnétostatiques positives, schématisées en bleu par opposition aux charges négatives en vert).

Plus les charges sont éloignées du volume de nucléation, plus l'approximation du champ moyen est fiable. Elles sont donc regroupées sous les trois contributions suivantes :

- les charges positives des premiers voisins de la face côté nucléation (Fig. 4.6b), proches du volume de nucléation ;
- le reste des charges positives de la face côté nucléation (Fig. 4.6c), plus lointaines ;
- les charges négatives et lointaines de la face opposée (Fig. 4.6d).

Contribution des premiers voisins

Les fils de la couronne des premiers voisins portent chacun la charge surfacique d'intensité $\pm M_s$ à leur surface $\pi d^2/4$ qui affleure à la face de la membrane. L'approximation du dipôle électrostatique ponctuel permet d'évaluer le champ magnétique

$$\mathbf{H}_{d,0}(\mathbf{r}) = \pm \frac{\pi d^2}{4} M_s \frac{\mathbf{r}}{4\pi r^3} = \frac{d^2 M_s}{16} \frac{\mathbf{r}}{r^3}$$

induit par l'un de ces fils en un point \mathbf{r} de l'espace (Fig. 4.6b), dont la composante le long de l'axe x vaut

$$H_{d,0,\parallel}(x) = \pm \frac{d^2 M_s}{16} \frac{x}{(x^2 + D^2)^{3/2}}.$$

En considérant les six premiers voisins en champ moyen et en effectuant un développement limité au troisième ordre en d/D , apparaît la composante longitudinale du champ dipolaire émanant de la couronne des premiers voisins :

$$H_{d,1} = -\frac{3\eta}{8} \langle M \rangle \left(\frac{d}{D} \right)^3 \left[1 - \frac{3}{2} \eta^2 \left(\frac{d}{D} \right)^2 \right]. \quad (4.13)$$

Apparaît dans cette expression le rapport d'aspect η du volume de nucléation qui est le seul paramètre ajustable du modèle.

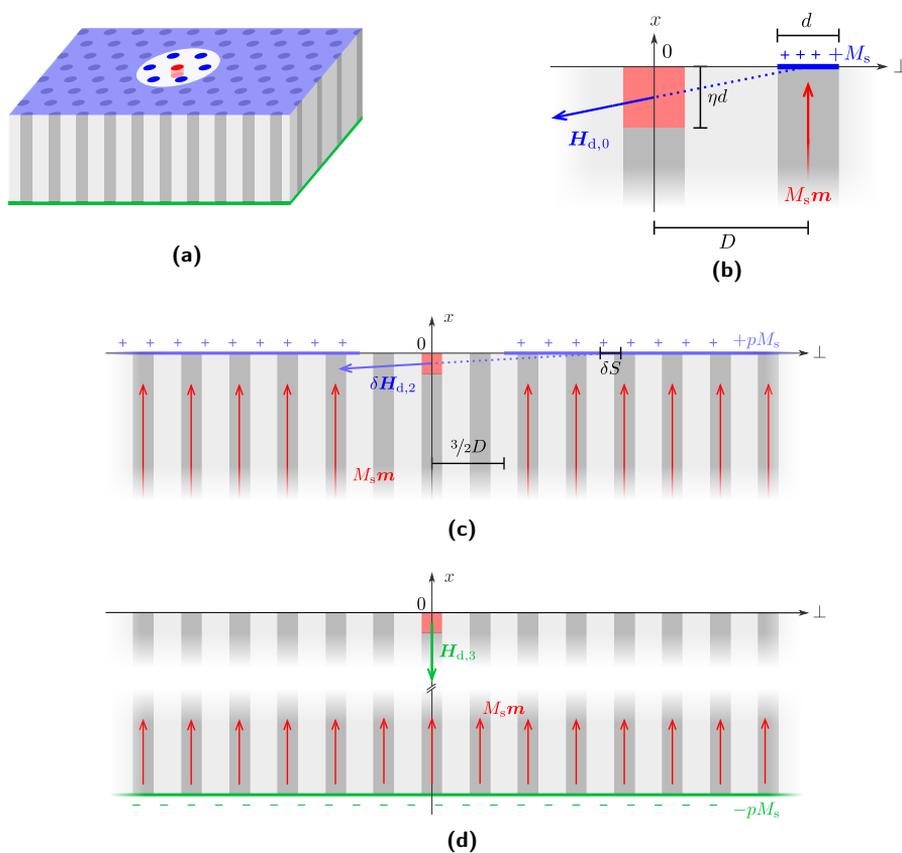


Fig. 4.6 – Modèle analytique des interactions sur la nucléation d'une paroi en bout de fil – (a) schéma de l'ensemble du réseau illustrant les différentes contributions, dont (b) les premiers voisins, (c) le reste de la face côté nucléation et (d) la face opposée.

Contribution du reste de la face côté nucléation

Au delà de la couronne de premiers voisins, l'éloignement des extrémités de fils avec le volume de nucléation permet de modéliser leur charge surfacique par une densité homogène $p\langle M \rangle$. Un petit élément de surface δS donne lieu au champ dipolaire

$$\delta \mathbf{H}_{d,2}(\mathbf{r}) = \delta S p\langle M \rangle \frac{\mathbf{r}}{4\pi r^3} \quad (\text{Fig. 4.6c}).$$

La contribution

$$\mathbf{H}_{d,2}(\mathbf{r}) = \int_{R=3D/2}^{\infty} 2\pi R p\langle M \rangle \frac{-x}{4\pi(x^2 + R^2)^{3/2}} dR$$

de l'ensemble de la face à laquelle est enlevée la couronne de diamètre $3D$ des premiers voisins est parallèle au fil, et calculée en effectuant un développement limité au troisième ordre en d/D :

$$H_{d,2} = -\frac{\pi}{6\sqrt{3}} \eta\langle M \rangle \left(\frac{d}{D}\right)^3 \left[1 - \frac{2}{9}\eta^2 \left(\frac{d}{D}\right)^2\right]. \quad (4.14)$$

Contribution de la face opposée

Le champ dipolaire émanant de la face opposée, elle-aussi éloignée du volume de nucléation, est approximé à celui d'une plaque infinie portant la charge uniforme $-p\langle M \rangle$ (Fig. 4.6d). Il est uniforme, perpendiculaire au plan, et vaut

$$H_{d,3} = -\frac{p\langle M \rangle}{2} = -\frac{\pi}{4\sqrt{3}} \left(\frac{d}{D}\right)^2 \langle M \rangle. \quad (4.15)$$

Bilan

La somme des contributions (4.13), (4.14) et (4.15) donne la composante longitudinale du champ dipolaire ressenti en bout de fil :

$$H_d = -\left[\frac{\pi}{4\sqrt{3}} \left(\frac{d}{D}\right)^2 + \eta \left(\frac{3}{8} + \frac{\pi}{6\sqrt{3}}\right) \left(\frac{d}{D}\right)^3 - \eta^3 \left(\frac{9}{16} + \frac{\pi}{27\sqrt{3}}\right) \left(\frac{d}{D}\right)^5 \right] \langle M \rangle. \quad (4.16)$$

La prise en compte de la taille réduite du volume où siège la nucléation, c.-à-d. l'introduction du paramètre η , raffine la modélisation du champ dipolaire donnée à l'équation (4.12).

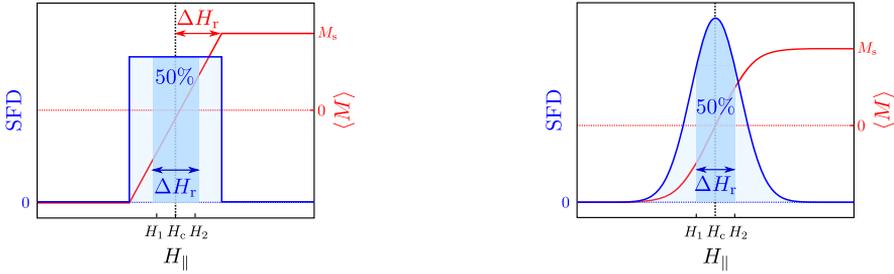
Comparaison avec les résultats expérimentaux

La demi-largeur de la SFD correspond à l'écart entre le champ de renversement d'un fil isolé et celui du premier fil qui se renverse dans un réseau initialement uniformément aimanté. Le modèle analytique permet d'évaluer aisément cet écart $H_d|_{\langle M \rangle = M_s}$ (4.16). La comparaison de ce modèle aux résultats expérimentaux nécessite donc d'extraire systématiquement les demi-largeurs des SFD expérimentales.

Extraire une largeur des SFD expérimentales

Une loi normale f a été choisie pour les ajuster :

$$f : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow \mathbb{R}_+ \\ x & \longmapsto \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \end{cases} \quad (4.17)$$



(a) Dans un modèle simple, les champs de renversement sont équitablement distribués sur un intervalle donné (distribution en plateau) ; la demi-largeur est aisément identifiable et mise en équation (4.18).

(b) En réalité, la SFD a une forme plus complexe, dont on tient compte en l'assimilant à une gaussienne (4.17) ; pour en extraire la largeur, la définition mathématique de la largeur du plateau est conservée (4.18).

Fig. 4.7 – Principe de détermination de la demi-largeur ΔH_r de la distribution des champs de renversement SFD

où l'abscisse μ du centre du pic correspond au champ de renversement d'un fil isolé et la variance σ est proportionnelle à la largeur de la distribution. Or la largeur d'une gaussienne est une question de définition.

La forme de SFD la plus simple à imaginer est un plateau correspondant à une variation linéaire de l'aimantation entre deux champs également disposés autour du champ de renversement d'un fil isolé (Fig. 4.7a). La demi-largeur $\Delta H_r = H_2 - H_1$ de ce plateau correspond à l'intervalle au cours duquel 50% des fils se renversent :

$$\int_{H_1}^{H_2} \text{SFD}(x) dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{SFD}(x) dx. \quad (4.18)$$

Cette définition de la demi-largeur est extrapolée à la loi normale (4.17) en la centrant autour du champ de renversement moyen (Fig. 4.7b).

Le changement de variable $x = \sqrt{2}\sigma y$ qui fait intervenir la variance σ de la loi normale, permet d'écrire

$$\int_0^{\frac{\Delta H_r}{2\sqrt{2}\sigma}} \exp^{-y^2} dy = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp^{-y^2} dy. \quad (4.19)$$

La fonction d'erreur

$$\text{erf} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & [-1, 1] \\ z & \longmapsto & \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp^{-\zeta^2} d\zeta \end{cases}$$

permet de calculer le membre 1 :

$$\int_0^{\frac{\Delta H_r}{2\sqrt{2}\sigma}} \exp^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf} \left(\frac{\Delta H_r}{2\sqrt{2}\sigma} \right).$$

Le membre 2 est quant à lui résolu en prenant son carré et en passant en coordonnées

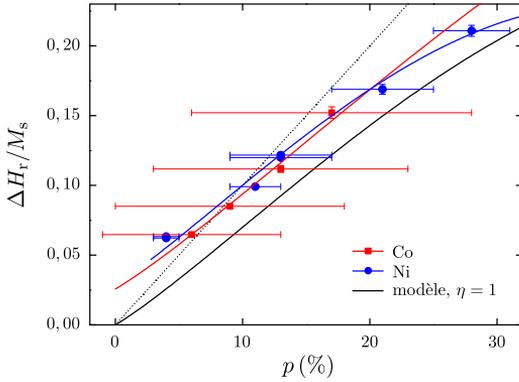


Fig. 4.8 – Dépendance du champ dipolaire avec la densité des réseaux de fils – Les demi-largeurs des distributions de champs de renversement ΔH_r mesurées expérimentalement observent une pente en très bon accord avec celle du modèle analytique du champ dipolaire calculé pour $\eta = 1$ (4.16). La translation vers le haut des valeurs expérimentales impose de prendre en compte une distribution intrinsèque des champs de renversement, dont la largeur est estimée à $0,05M_s$ par ajustement des points expérimentaux. Cet ajustement permet d'estimer le rapport d'aspect des volumes de nucléation, respectivement 1,1 et 0,8 pour le nickel et le cobalt. La droite de pente 1 est tracée en pointillés pour comparaison des points à l'approximation $H_d = p\langle M \rangle$ (4.3).

polaires³ :

$$\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

L'équation (4.19) donne la largeur de distribution de champ de renversement ΔH_r exprimée en fonction de la variance σ de la SFD⁴

$$\Delta H_r = 2\sqrt{2} \sigma \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{1}{2} \right) \approx 1,350 \sigma.$$

Distribution intrinsèque

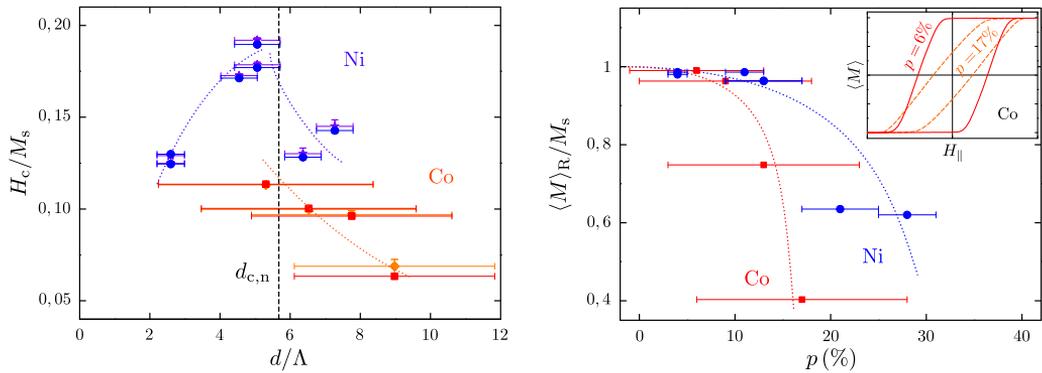
Les demi-largeurs des distributions de champs de renversement extraites des courbes expérimentales sont présentées à la figure 4.8. Attribuées au champ dipolaire ressenti par le volume de nucléation, elles sont comparées au modèle analytique de celui-ci (4.16) : la courbe noire de la figure est tracée pour un volume de nucléation isotrope ($\eta = 1$). Expériences et modèle s'accordent remarquablement sur la pente.

Les points expérimentaux présentent en revanche une translation vers le haut en regard du modèle, suggérant la présence d'une distribution intrinsèque des champs de renversement. Elle est estimée respectivement à $(0,05 \pm 0,02)M_s$ et $(0,06 \pm 0,01)M_s$ pour le cobalt et le nickel, par un ajustement des points expérimentaux, avec pour deuxième paramètre le rapport d'aspect η du volume de nucléation ajusté respectivement à $0,8 \pm 0,8$ et $1,1 \pm 0,0$ pour le cobalt et le nickel. Les valeurs des distributions intrinsèques sont proches de celles publiées par Tabasum *et al.* [123] : $0,07$ et $0,05M_s$ pour des fils de permalloy de 40 et 50 nm de diamètre en membrane polycarbonate. A l'origine de cette

3. $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp^{-x^2} dx \right)^2 = \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi r dr \exp^{-r^2} = 2\pi \left[-\frac{1}{2} \exp^{-r^2} \right]_0^{+\infty} = \pi$

4. En fonction de la largeur à mi-hauteur $FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$, la largeur de SFD s'exprime comme suit :

$$\Delta H_r = \frac{FWHM}{\sqrt{\ln 2}} \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{1}{2} \right) \approx 0,573 FWHM.$$



(a) La dépendance du champ coercitif avec le diamètre affiche une inversion de la pente à un diamètre critique $d_{c,r} \approx 5 - 6\Lambda$ attendu (4.9). Au dessus de ce diamètre, il évolue selon la tendance attendue pour une nucléation en *curling* (4.8). La pente positive en deçà de la transition est attribuée aux effets de la température (4.20) sur le mécanisme de rotation uniforme (4.6).

(b) La largeur de distribution des champs de renversement, responsable d'une baisse de la rémanence, est diminuée par la réduction de la porosité. Cette diminution permet de retrouver une rémanence de 100% aux plus faibles porosités, et ce malgré la baisse du champ coercitif observée aux faibles diamètres des fils de nickel (Fig. 4.9a).

Fig. 4.9 – Champ coercitif H_c et de la rémanence $\langle M \rangle_R$ de réseaux de fils à température ambiante : évolution avec les paramètres géométriques. – Les lignes pointillés sont des guides pour l'œil.

distribution intrinsèque des champs de renversement, sont envisagées les inhomogénéités de la structure des fils ou les légères variations du diamètre d'un fil à l'autre. Une limitation par la nucléation étant supposée pour le renversement de nos fils de bonne qualité, il est en effet attendu que le champ coercitif varie avec le diamètre des fils (Fig. 4.2b).

Influence de la diminution du diamètre sur le champ coercitif

Le champ coercitif ne dépend pas de l'intensité des interactions. Dans cette étude, il ne varie avec la porosité que parce que la méthode proposée pour la réduire implique une variation du diamètre des fils. La figure 4.9a présente cette dépendance.

Accord avec les modèles de rotation cohérente et *curling*

Pour le *curling*, une évolution en $1/d^2$ est attendue (4.8). Une diminution du champ coercitif avec le diamètre est effectivement observée pour les fils de cobalt, dont les diamètres seraient tous supérieurs à la dimension critique (4.9), ainsi que pour les fils de nickel les plus gros.

Tel qu'attendu, un changement de comportement apparaît pour les fils de nickel, à un diamètre $d_{c,r} \approx 5 - 6\Lambda$ semblable à celui calculé pour un fil infini. En dessous de ce diamètre, le volume d'activation est supposé se renverser par un mécanisme à aimantation uniforme. Or les mesures montrent une augmentation du champ coercitif avec le diamètre, alors que ce dernier n'est pas supposé influencer le champ de renversement lors d'une rotation cohérente de l'aimantation.

Effets thermiques

Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature pour des fils de fer et de nickel [115]. Sont mises en cause les fluctuations thermiques, dont l'influence sur le renversement est décrit par le modèle de Néel-Brown [124, 125].

A température nulle, le champ appliqué doit au moins compenser la barrière d'énergie $\Delta\mathcal{E}$ à franchir lors du renversement. Dans le modèle de Stoner et Wohlfarth, la hauteur de cette barrière (4.5) augmente avec le diamètre du fil selon l'expression :

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{\pi}{4} K_{\text{eff}} \eta d^3.$$

Ainsi, le renversement uniforme assisté par la température est d'autant plus probable que le volume de nucléation est petit (Fig. 4.2b) : plus son diamètre diminue, plus le comportement d'un fil se rapproche du superparamagnétisme.

Dans le modèle de Néel [124], le temps τ durant lequel une particule reste stable à la température T suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\mathcal{E}}{k_B T}\right),$$

où τ_0 est le temps d'essai, caractéristique du matériau et de l'ordre de $10^{-9} - 10^{-10}$ s. A température ambiante, attendre le temps $\tau = 1$ s nécessaire pour réaliser une mesure suffit à renverser une particule dont la barrière d'énergie est $\Delta\mathcal{E} \approx 20 k_B T$.

Cet apport d'énergie supplémentaire modifie la dépendance du champ coercitif avec le diamètre d des fils :

$$H_{c,\text{sw}}(T) \approx H_{c,\text{sw}}|_{T=0} \left(1 - \sqrt{\frac{30 k_B T}{\eta K_{\text{eff}}}} \frac{1}{d^{3/2}}\right). \quad (4.20)$$

Rémanence

L'augmentation du champ coercitif observé pour les fils de cobalt et les plus gros diamètre de nickel appuie l'augmentation de la rémanence, déjà initiée par la diminution de la SFD à mesure que la porosité est réduite. De son côté, l'inversion de la tendance due aux effets thermiques n'est pas suffisante pour compenser le gain en rémanence issu de la diminution de la SFD. Ainsi, la réduction du diamètre des pores par ALD permet de rétablir une rémanence de 100% pour les deux matériaux testés (Fig. 4.9b).

Ce résultat ouvre la voie à l'utilisation de nanofils intégrés dans des membranes pour des études fondamentales aussi bien que des applications technologiques, qui nécessitent l'adressage indépendant de chaque nanofil. Concernant la propagation de paroi, la contrainte est cependant plus sévère. Une propagation de bonne qualité se doit de ne demander que des forces motrices particulièrement faibles, ce qui rend les parois d'autant plus sensibles au moindre champ parasite. L'évaluation des champs de propagation des parois dans ces systèmes fait l'objet du chapitre suivant.

Nucléation contrôlée et propagation de parois

Ce chapitre présente une des premières études expérimentales qui traitent de parois dans les nanofils cylindriques. Celle-ci a été menée sur deux types de systèmes, qui constituent chacun une partie :

- des réseaux de fils en membrane, où les fils interagissent, étudiés par magnétométrie à échantillon vibrant ;
- des fils individuels, libérés de leur matrice d'alumine et dispersés sur une surface support, étudiés directement par microscopie à force magnétique.

Dans les deux cas, la création préalable de parois par une méthode qui permette leur stabilisation est une étape non triviale à faire aboutir. La résolution de cette problématique, aussi bien pour les réseaux de fils que les fils isolés, a permis d'étudier de manière quasi-statique le processus de propagation. Les mesures ont ainsi permis de procéder à une première évaluation des champs de propagation de parois dans les nanofils.

Sommaire

5.1	Dans des réseaux de fils	82
5.1.1	Étudier la propagation par des mesures macroscopiques	82
5.1.2	Les effets limitant la propagation	82
5.1.3	Résultats expérimentaux	84
5.1.4	Que se cache-t-il derrière la notion de piégeage localisé ?	88
5.2	Dans des fils isolés	93
5.2.1	Comment voir des parois ?	93
5.2.2	Nucléation contrôlée	96
5.2.3	Images MFM des fils	98
5.2.4	Étude MFM de propagation quasi-statique de parois	100
5.2.5	Piégeage et dépiégeage contrôlé : vers une mémoire magnétique 3D	101

Dans des réseaux de fils

Étudier la propagation par des mesures macroscopiques

L'essentiel des études jusqu'ici menées sur des réseaux de fils ne traite pas de propagation des parois. Le mécanisme de renversement de l'aimantation de ces systèmes à anisotropie longitudinale est une nucléation d'une paroi sous fort champ magnétique à une extrémité, suivie par sa propagation rapide le long du fil et son annihilation à l'autre extrémité.

Pour accéder aux informations sur la propagation, il est donc nécessaire de nucléer des parois antérieurement à la mesure.

Désaimantation

Appliqué dans l'axe des fils, un champ externe capable de nucléer une paroi la propage immédiatement jusqu'à son annihilation. Une désaimantation, réalisée par un champ oscillant amorti longitudinal, aboutit bien à un état d'aimantation globalement nul, mais ne comprenant que des fils uniformément aimantés, une moitié dans chaque sens (Fig. 5.1a).

En revanche, si un champ supérieur au champ d'anisotropie du système global est appliqué dans la direction de l'axe difficile, l'aimantation s'aligne selon celui-ci. Une fois le champ coupé, cette dernière se réaligne le long de l'axe des fils, dans un sens ou l'autre aléatoirement. La présence de défauts ponctuels aide à l'établissement d'une configuration en domaines dans un même fil. L'état d'aimantation globalement nul de l'ensemble du réseau est alors cette fois accompagné de l'introduction de parois (Fig. 5.1b).

Courbes de 1^{re} aimantation

Si des parois sont créées antérieurement, un champ appliqué longitudinalement permet leur propagation de telle sorte que les domaines énergétiquement favorables soient étendus. La mesure de la composante longitudinale du moment global en champ croissant rend donc compte du processus de propagation des parois.

Les courbes dites de 1^{re} aimantation, ainsi obtenues pour le nickel et le cobalt (Fig. 5.2), montrent une augmentation du moment global du réseau à des valeurs inférieures aux champs de nucléation (encart Fig. 5.2a). Cette observation, nécessairement associée à une présence de parois antérieure à la mesure, permet de confirmer que l'étude réalisée se concentre sur la propagation.

Les effets limitant la propagation

Modélisation d'un champ de propagation

Dans le modèle de Kondorski [116] décrit au chapitre précédent dans le cadre du renversement par propagation de paroi (p 68), le champ nécessaire pour déplacer une paroi nucléée dans un objet magnétique a une dépendance angulaire en $1/\cos\vartheta$, où ϑ est l'angle que fait le champ avec l'axe de facile aimantation. Dans la suite de ce chapitre, le champ externe est appliqué parallèlement à l'axe du fil ($\vartheta = 0$). Le champ de propagation

$$H_p(q) = \frac{1}{2S\mu_0 M_s} \frac{d\mathcal{E}}{dq}(q), \quad (5.1)$$

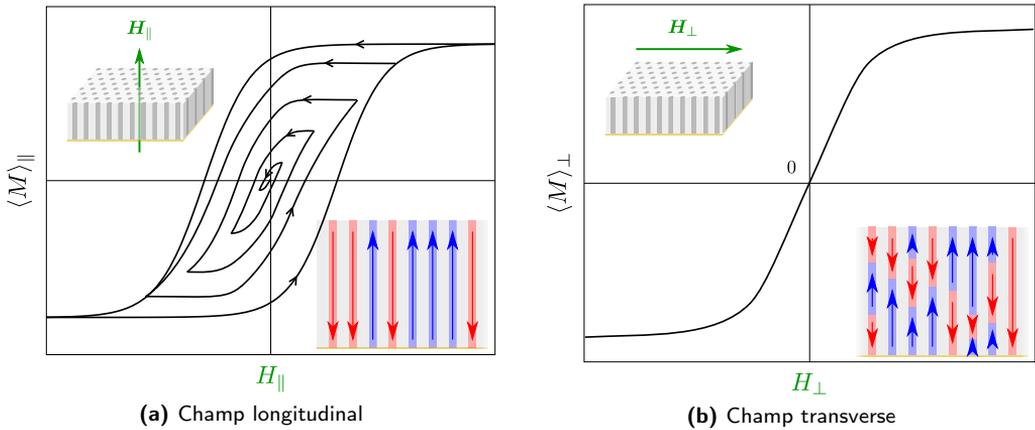


Fig. 5.1 – Désaimantation d'un réseau de fils par un champ oscillant amorti

d'une paroi située à la position q d'un fil de section S ne dépend alors que du paysage énergétique $\mathcal{E}(q)$ le long du fil.

Propagation dans un fil parfait isolé

L'énergie d'une paroi se propageant le long d'un fil parfait de section constante est constante ; le champ de propagation y est donc nul. Cette situation idéale est représentée sur la figure 5.3a.

Les courbes de 1^{re} aimantation présentées figure 5.2 montrent en revanche que la réaimantation du réseau de fils nécessite l'application d'un champ non nul. Plusieurs aspects, détaillés ci-dessous, peuvent expliquer la valeur finie des champs de propagation.

Effet dipolaire dans un réseau globalement aimanté

Une première explication est donnée par l'influence de l'aimantation globale du réseau de fils, discutée au chapitre précédent. Le champ dipolaire induit est ici calculé non plus uniquement sur les bouts de fils où siège la nucléation, mais est moyenné sur la totalité de la longueur où les parois sont réparties. Les fils étant de grande longueur, l'approximation du champ moyen faite pour aboutir à l'équation (4.12) est cette fois justifiée (cf. p 74).

Selon cette équation, on s'attend à des courbes de 1^{re} aimantation linéaires (Fig. 5.4a), dont la pente varie comme l'inverse de la porosité p . La pente des courbes mesurées expérimentalement tend en effet à diminuer quand la porosité augmente (Fig. 5.2). Dans cette vision simplifiée, la hauteur du plateau de la dérivée première, ou encore l'écart entre les pics de sa dérivée seconde sont directement reliées à l'influence de l'aimantation globale : respectivement $1/pM_s$ et pM_s (Fig. 5.4a).

Contributions locales au piégeage

Les courbes expérimentales de ces dérivées premières (Fig. 5.5) et secondes (Fig. 5.6) présentent des écarts notoires aux courbes schématiques.

Tout d'abord, il existe un décalage vers les champs positifs du premier pic de la dérivée seconde, ce qui revient à dire que la propagation des parois ne commence qu'à

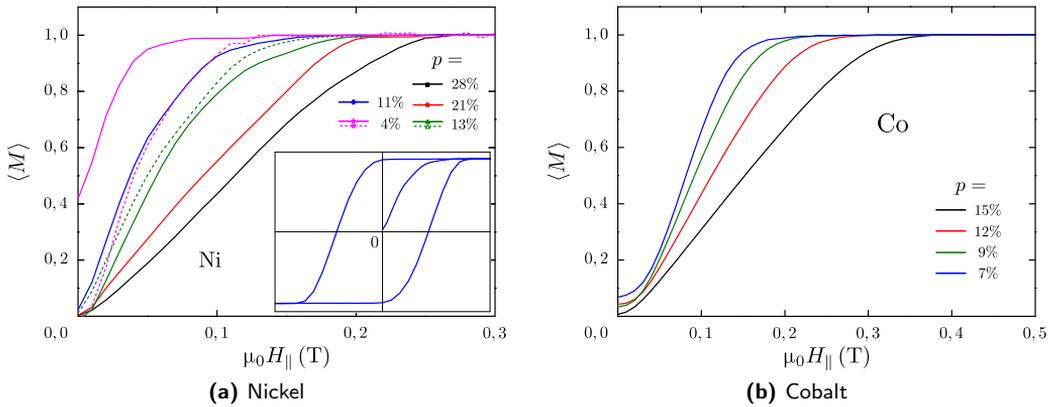


Fig. 5.2 – Courbes de 1^{re} aimantation de réseaux de nanofils de nickel et de cobalt de diverses porosités p , mesurées suite à la désaimantation sous champ transverse oscillant. En comparant l'une de ces courbes au cycle d'hysteresis majeur qui lui est associé, l'encart de la figure (a) confirme l'introduction de parois dans les fils lors du processus de désaimantation.

l'application d'un champ minimum non nul. Il existe donc un autre type de limitation à la propagation que celle liée à l'aimantation globale. Une explication probable réside dans un piégeage localisé qui serait issu des défauts présents dans les fils réels ou de l'interaction avec d'autres parois. L'abscisse du premier pic de la dérivée seconde correspond alors à l'intensité de ce piégeage localisé.

Enfin, les pics ont une largeur finie, ce qui peut être imputé

- aux défauts géométriques du réseau (variation de l'intensité du champ dipolaire) ;
- au voisinage magnétostatique et la qualité du fil, variables d'une paroi à l'autre.

Résultats expérimentaux

Dans la partie précédente, il a été montré qu'un processus de ré-aimantation modèle, incluant divers effets limitant la propagation, permet d'extraire des quantités physiques, telles que l'intensité des interactions dans le réseau et les champs de dépiégeage locaux, des courbes de première aimantation. Les déviations à cette vision modèle constatées expérimentalement nécessitent de s'interroger sur la manière d'analyser les courbes pour obtenir l'information recherchée.

Ajustement des courbes expérimentales

Réseaux de fils de cobalt

Une fonction g , somme de deux fonctions gaussiennes f_1 et f_2 définies à l'équation (4.17) et toutes deux d'aire \mathcal{A} , a été choisie pour ajuster les dérivées secondes des courbes :

$$g = \mathcal{A}(f_1 - f_2).$$

Les abscisses des centres des pics y sont donnés respectivement par μ_1 et μ_2 ; leurs largeurs déduites de σ_1 et σ_2 .

Par identification de la fonction g à la courbe modèle décrite précédemment (courbes vertes des figures 5.4a et 5.4b),

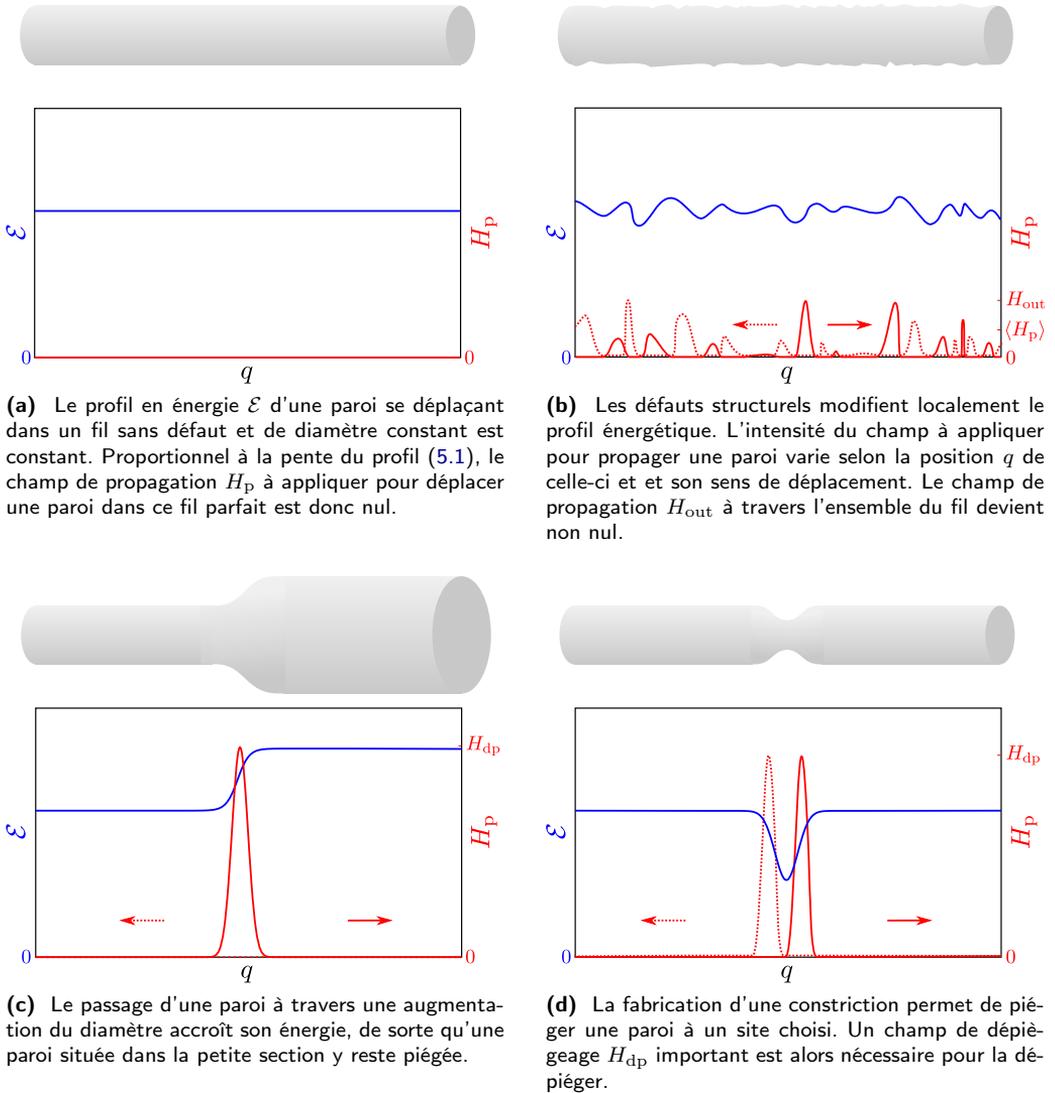


Fig. 5.3 – Profils en énergie \mathcal{E} et champs de propagation H_p d'une paroi à travers (a) un fil parfait, (b) un fil réel, (c) une modulation de diamètre et (d) une constriction.

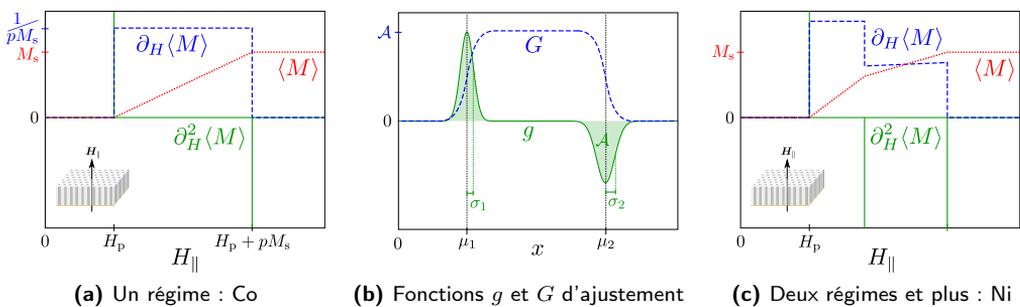


Fig. 5.4 – Courbe de 1^{re} aimantation schématique (rouge trait plein), ses dérivées première (bleu en pointillés) et seconde (vert en tirets) et les fonctions d'ajustement des dérivées expérimentales : les grandeurs pM_s et H_p peuvent être extraites.

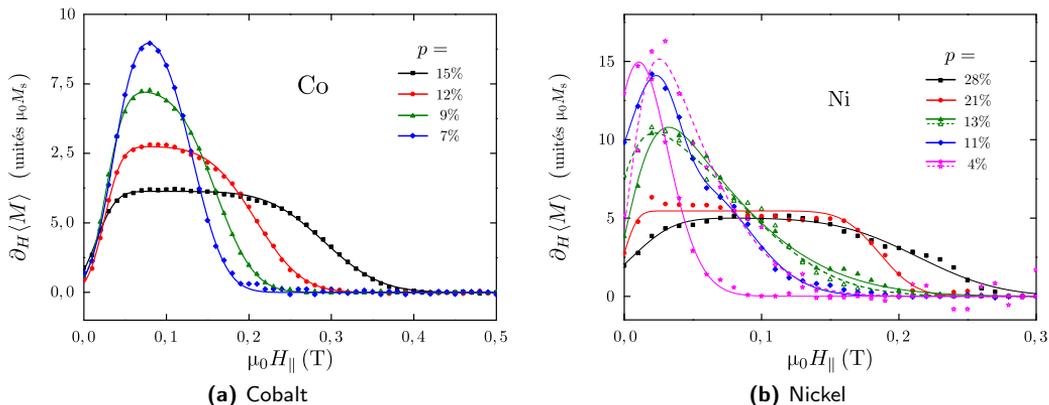


Fig. 5.5 – Courbes de 1^{re} aimantation : dérivées premières

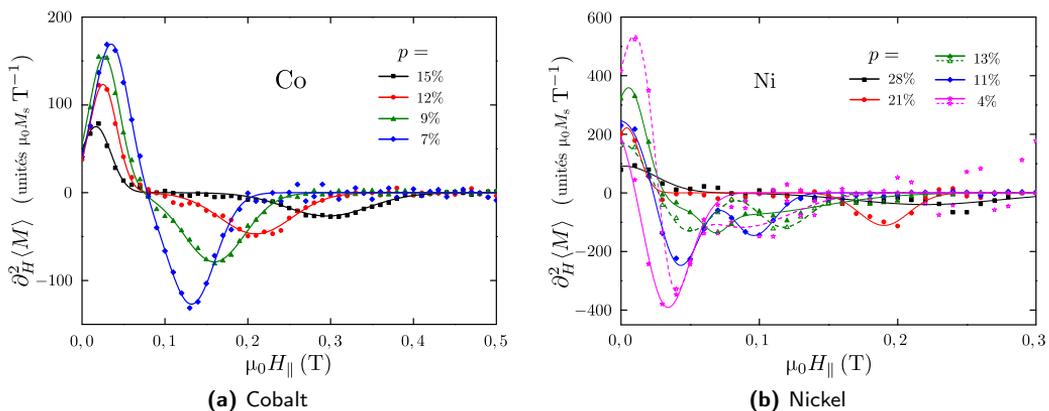


Fig. 5.6 – Courbes de 1^{re} aimantation : dérivées secondes

- le paramètre \mathcal{A} correspond à l'inverse du champ dipolaire dû à l'aimantation globale du réseau de fils ;
- l'intensité de ce champ dipolaire est retrouvée par l'espacement entre les centres des pics ;
- et celle du champ de propagation dû aux effets localisés peut être extraite de l'abscisse du premier pic :

$$\begin{cases} \mu_0 H_d|_{\langle M \rangle = M_s} = 1/\mathcal{A} \\ \mu_0 H_d|_{\langle M \rangle = M_s} = \mu_2 - \mu_1 . \\ \mu_0 H_p = \mu_1 \end{cases} \quad (5.2)$$

Ces même grandeurs peuvent être extraites de l'ajustement des dérivées premières. Ces dernières doivent en effet pouvoir être ajustées par la fonction G , somme de deux fonctions de type répartition d'amplitude \mathcal{A} :

$$G : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R}_+ \\ x & \longmapsto & \mathcal{A} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x - \mu_1}{\sigma_1 2\sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \mu_2}{\sigma_2 2\sqrt{2}} \right) \right] . \end{cases}$$

Du fait de la simplification du modèle et des incertitudes expérimentales et d'ajustement, les paramètres \mathcal{A} , μ_1 et μ_2 de chaque ajustement peuvent ne pas être équivalents. C'est la raison pour laquelle les valeurs des champs dipolaires et de propagation sont par la suite fournies en double, issues de la dérivée première et seconde des courbes (respectivement, violet et bleu pour le nickel, orange et rouge pour le cobalt, à la figure 5.7).

Réseaux de fils de nickel

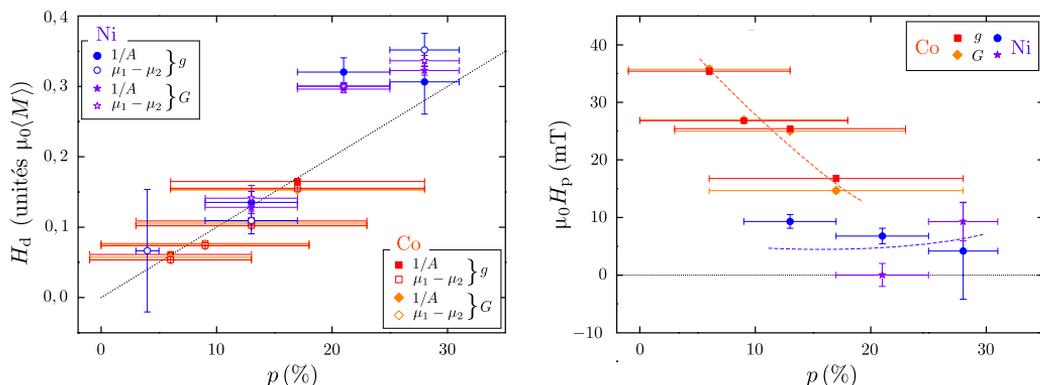
Ce type d'ajustement ne convient pas aussi bien pour les courbes de nickel, plus complexes à analyser. Il semblerait que pour certaines porosités, la dérivée seconde soit la superposition de trois, voire quatre, gaussiennes indiquant la présence de plusieurs régimes. La courbe typique d'une ré-aimantation à deux régimes est présentée à la figure 5.4c : une propagation facilitée à faibles champs et freinée au-delà. Il est envisageable que pour ce matériau plus doux, le processus de nucléation viennent interférer avec la propagation des parois déjà existantes.

Le nombre de pics des ajustements a été limité à deux lorsque c'était possible, trois le cas échéant. La signification physique de ces transitions n'ayant cependant pas été entièrement élucidée, l'extraction systématique de la valeur maximale du champ dipolaire est délicate. Ont été conservés les ajustements dont la barre d'erreur ne dépassait pas l'ordre de grandeur de la valeur. De la même manière, l'abscisse du premier pic est conservée lorsque significative pour mesurer l'intensité des contributions locales au piégeage.

Validation de la méthode d'ajustement

Le champ dipolaire maximal issu de l'interaction des parois avec le moment global du réseau, extrait des courbes du cobalt, est présenté à la figure 5.7a en fonction de la porosité. La droite de pente M_s , expression analytique de ce champ dans l'approximation de champ moyen (4.12), est également tracée pour comparaison. Les points expérimentaux sont en bonne concordance avec elle, accordant ainsi de la crédibilité aux paramètres extraits du modèle que décrit les courbes typiques présentées figure 5.4.

Cette limitation à la propagation des parois reste importante, même pour les plus faible porosités. Elle nécessiterait, pour l'implémentation d'une *racetrack memory*, l'utilisation d'un codage à moment nul permettant de la supprimer.



(a) Champ dipolaire issu de l'aimantation globale. La droite pointillée correspond à l'équation (4.12).

(b) Champ de propagation issu d'un piégeage localisé. Les lignes pointillées sont des guides pour l'œil.

Fig. 5.7 – Effets limitant la propagation : valeurs en champ extraites des dérivées secondes des courbes de 1^{re} aimantation – Évolution avec la porosité pour les réseaux de nickel (bleu) et de cobalt (rouge/orange).

Extraction d'une valeur de champ de propagation dû au piégeage localisé

Le champ de propagation dû aux contributions locales est extrait des dérivées des courbes expérimentales (Fig. 5.7). Dans le cas du nickel, certains points ont été ignorés lorsque l'ordre de grandeur de l'erreur d'ajustement est plus grand que le champ lui-même. L'intensité de ce piégeage est de 25 ± 10 mT pour le fils de cobalt et 5 ± 5 mT pour ceux de nickel.

Que se cache-t-il derrière la notion de piégeage localisé ?

Pour comprendre ces valeurs de champ de propagation, il est nécessaire de comprendre à quoi est dû ce piégeage localisé. Il est envisageable d'impliquer

- les défauts structurels toujours présents dans les fils réels et qui n'ont pas encore été discutés dans cette étude ;
- une interaction magnétostatique entre parois présentes dans des fils voisins.

Défauts structurels des fils

Les défauts des fils réels, telles la rugosité, la polycristallinité ou les défauts ponctuels d'empilement des atomes, modifient le profil énergétique décrit figure 5.3a. Ils induisent un champ de propagation non nul, véritable indicateur de la qualité structurale des nanofils (Fig. 5.3b) [126].

Piégeage entre parois de fils voisins

La compréhension de la propagation d'une paroi se complexifie encore avec la possibilité d'interactions avec d'autres objets magnétiques : autres parois dans le fil ou dans les fils voisins, charges liées à d'éventuelles modulations de diamètre (voir p. 100).

L'interaction entre parois situées dans des fils voisins d'un réseau dense, tel que ceux de l'étude expérimentale présentée dans ce chapitre, est traitée dans ce qui suit. Pour

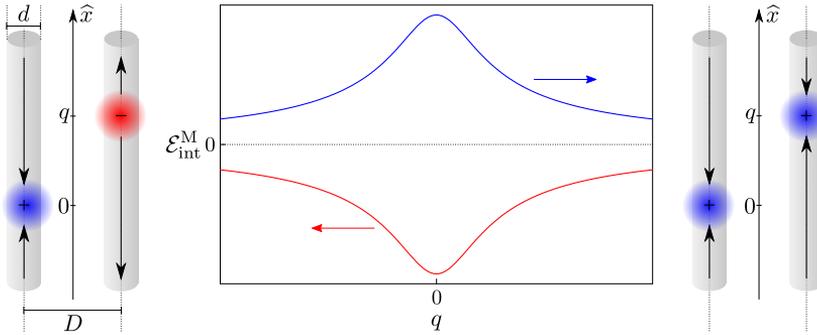


Fig. 5.8 – Couple de paroi

évaluer simplement l'ordre de grandeur de ce type d'interaction, un système limité à deux corps a été étudié en ne considérant que deux fils premiers voisins. Ceux-ci sont supposés parfaits structurellement, de diamètre constant d et séparés d'une distance centre-à-centre D (Fig. 5.8). Sous l'action d'un champ magnétique appliqué selon l'axe \hat{x} des fils, deux parois de polarité opposées et situées dans l'un et l'autre des fils, se déplacent en sens opposé et sont donc amenées à se rencontrer. On peut également imaginer le cas de deux parois de même polarité dont l'une serait piégée pour une raison ou une autre à une position donnée. Dans la description du problème, l'origine de l'axe est pris à la position du barycentre de la paroi de gauche et seule la position q de la paroi de droite varie.

Modèle analytique d'un duo de parois

Par analogie avec l'énergie potentielle électrostatique, l'énergie d'interaction magnéto-statique de deux distributions de charges ρ_1 et ρ_2 s'écrit :

$$\mathcal{E}_{\text{int}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\rho_1(r_1) \rho_2(r_2)}{||r_2 - r_1||} d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (5.3)$$

Appliquée aux distributions de charges des deux parois, cette expression montre que deux parois de signes opposés perçoivent un puits dans le paysage énergétique (Fig. 5.8). Cela se traduit par la nécessité d'appliquer un champ de dépiégeage $H_{\text{dp}} = \max(H_p)$ non nul pour les séparer, où H_p est le champ de propagation défini en (5.1) :

$$H_{\text{dp}} = \frac{1}{2S\mu_0 M_s} \max \left(\frac{d\mathcal{E}_{\text{int}}}{dq} \right). \quad (5.4)$$

Si elles sont de même signe, c'est une barrière de forme identique au puits, dont le passage nécessite l'application d'un champ identique. La suite de cette partie se propose de quantifier ce champ en traitant le cas de l'interaction stabilisante.

Lorsque les parois sont suffisamment éloignées, c.-à-d. lorsque leurs positions sont espacées ($d \ll q$) ou que le réseau est peu dense ($d \ll D$), chaque paroi peut être modélisée en plaçant la totalité de sa charge en un point situé au centre du fil. L'énergie d'une paroi située dans un fil sans anisotropie magnétocristalline est partagée équitablement entre l'échange et l'énergie magnéto-statique (cf. *Propriétés de la paroi 1D*, p. 10). En parlant d'une paroi de largeur hypothétiquement nulle, donc purement magnéto-statique, la charge surfacique répartie sur la section $\pi d^2/4$ du fil vaut $\pm M_s$ pour chacun des domaines répartis d'un côté et de l'autre. La totalité de la charge correspond donc à $\pm M_s \pi d^2/2$ et la compétition entre échange et magnéto-statique détermine seulement la distribution dans

l'espace de cette charge totale. L'énergie d'interaction (5.3) entre les deux monopôles (M) modélisant les parois est :

$$\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{M}}(q) = -\frac{\mu_0 M_s^2 \pi d^4}{16\sqrt{D^2 + q^2}},$$

et la propagation des parois à travers la barrière nécessite l'application d'un champ de dépiégeage (5.4)

$$H_{\text{dp}}^{\text{M}} = M_s d^2 \max \left[\frac{q}{(D^2 + q^2)^{3/2}} \right] = \frac{1}{12\sqrt{3}} M_s \frac{d^2}{D^2} = \frac{1}{6\pi} p.$$

La proximité des fils dans des réseaux denses ($d \sim D$) nécessite en revanche de prendre en compte la distribution dans l'espace de la charge des parois. Seul le cas de la paroi transverse est traité ici. En approximant cette paroi à un dièdre faisant un angle $\pi/4$ avec l'aimantation uniforme des domaines et en faisant l'approximation d'une aimantation uniformément transverse dans tout son volume, les charges se trouvent uniquement localisées à la surface du fil. Un champ uniforme de vecteurs projeté sur une surface courbe étant trop complexe à résoudre analytiquement, la géométrie cylindrique des fils est abandonnée. Leur section est approximée à un carré, dont le côté $a = \sqrt{\pi}d/2$ est normalisé pour conserver la charge totale de la paroi¹. Enfin, l'angle azimuthal des parois transverses est choisi de telle sorte que leurs charges se trouvent sur les faces des fils les plus proches l'une de l'autre, configuration supposée comme la plus stable d'après l'interaction attractive entre charges de signe opposé. Dans cette modélisation représentée à la figure 5.9a, les parois transverses sont prises en compte par des plaques (P) portant la charge surfacique $\pm M_s$ définies par les surfaces rectangulaires

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \{(x, y) \mid x \in [x_1 = -a, x_2 = a] \text{ et } y \in [y_1 = -a/2, y_2 = a/2]\} \\ \text{et } \mathcal{R}' &= \{(x, y) \mid x \in [x_3 = q - a, x_4 = q + a] \text{ et } y \in [y_3 = -a/2, y_4 = a/2]\}, \end{aligned}$$

se translatant sur deux axes \hat{x} séparés d'une distance $z_0 = D - a$.

L'énergie d'interaction dans ce modèle des plaques (5.3)

$$\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{P}}(q) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \iint_{\mathcal{R}} \iint_{\mathcal{R}'} \frac{M_s^2}{r} dS' dS, \quad (5.5)$$

où r est la distance entre les éléments de surface $dS \subset \mathcal{R}$ et $dS' \subset \mathcal{R}'$, est résolue analytiquement en utilisant la fonction F_{220} [109]. Cette dernière correspond à la fonction $1/r$ intégrée deux fois selon x et deux fois selon y et s'exprime ainsi :

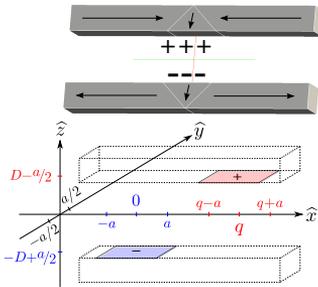
$$F_{220} = \frac{1}{2} [x(y^2 - z^2)L_x + y(x^2 - z^2)L_y] - xyP_z + \frac{1}{6}r(3z^2 - r^2),$$

avec $L_x = \operatorname{arctanh}(x/r) = \frac{1}{2} \ln[(r+x)/(r-x)]$ pour $x \neq 0$ et $L_x = 0$ pour $x = 0$, L_y obtenu par permutation et $P_z = z \operatorname{arctan}(xy/zr)$. L'intégrale I_d de $1/r$ sur les rectangles \mathcal{R} et \mathcal{R}' vaut alors

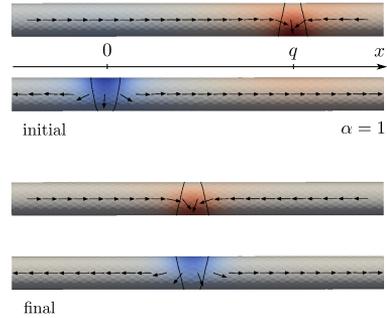
$$I_d = [F_1(x_4 - x_1) - F_1(x_4 - x_2) - F_1(x_3 - x_1) + F_1(x_3 - x_2)],$$

avec $F_1(x) = F(x, y_4 - y_1) - F(x, y_4 - y_2) - F(x, y_3 - y_1) + F(x, y_3 - y_2)$ et $F(x, y) = F_{220}(x, y, z_0)$.

1. Il faut noter que dans la situation où les fils cylindriques se touchent ($D=d$), les fils de section carrée se trouvent encore à une distance $(1 - \sqrt{\pi}/2)d \approx 0,11d$ l'un de l'autre.



(a) Dans le modèle des plaques, les fils sont considérés comme étant de section carrée de côté a . Les parois transverses y sont modélisées par des dièdres faisant un angle $\pi/4$ avec l'aimantation uniforme des domaines et dans lesquels l'aimantation est parfaitement uniforme et transverse. L'ensemble des charges d'une paroi est concentrée sur une surface rectangulaire $2a \times a$ située sur une facette du fil portant la charge surfacique $\pm M_s$. Pour des raisons magnétostatiques, elles sont choisies de sorte qu'elles se fassent face et leur axes de propagation sont donc distants de $D-a$, D étant la distance centre-à-centre des fils. L'énergie magnétostatique (5.5) est calculée analytiquement.



(b) Lors des simulations micromagnétiques, la configuration initiale est imposée en plaçant les structures de parois transverses au repos, déduites de simulations statiques dans des fils isolés, à distance l'une de l'autre (q infini) dans deux fils cylindriques de diamètre d . Un grand coefficient d'amortissement α est choisi, permettant de trouver la structure d'équilibre des parois en chaque pas de temps de la simulation. L'énergie magnétostatique, principale composante de l'interaction entre deux parois voisines, est suivie lors de leur déplacement jusqu'à la même côte (configuration finale). Le suivi de l'énergie d'échange est également pertinent, dès lors que les parois ne sont plus considérées comme parfaitement rigides.

Fig. 5.9 – Principes du modèle analytique des plaques et des simulations micromagnétiques

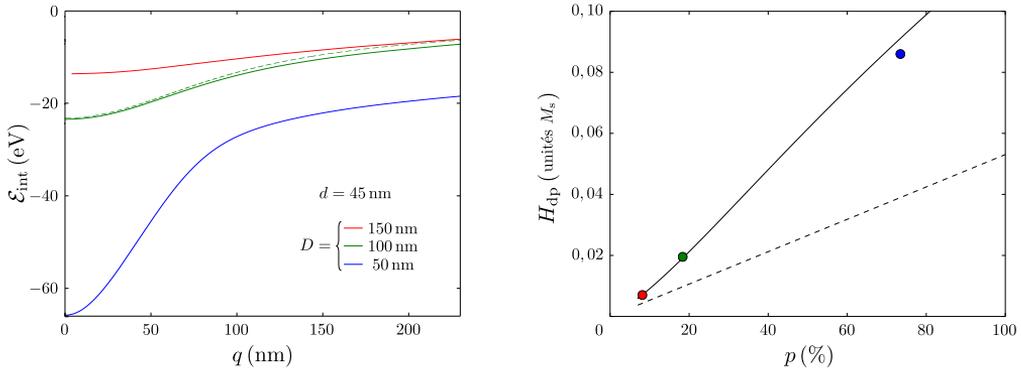
La forme de cette barrière d'énergie est donnée en pointillés à la figure 5.10a. Proportionnel à la pente maximale de celle-ci (5.4), le champ de dépiégeage H_{dp}^P calculé pour ce modèle des plaques est tracé en trait plein noir à la figure 5.10b. Sa comparaison avec celui issu du modèle des monopôles (en pointillés) montre que l'impact du raffinement du modèle est important.

Simulations micromagnétiques d'un duo de paroi

Ces modélisations de parois rigides ont été confrontées à des simulations micromagnétiques (notation : μmag) réalisées dans l'équipe par Ségolène Jamet et Jean-Christophe Toussaint (Fig. 5.9b).

Le code d'éléments finis Feellgood, développé au laboratoire, est dans un premier temps utilisé pour simuler la structure exacte d'une paroi transverse à un diamètre d de fil donné. Le générateur de maillage Gmsh est utilisé pour discrétiser le fil en tétraèdres de 4 nm ($\leq \Lambda$). A partir d'une configuration initiale imposée par l'utilisateur, Feellgood fait évoluer le champ d'aimantation jusqu'à un équilibre local en résolvant l'équation LLG. L'initialisation de la configuration d'aimantation par une structure transverse uniforme privilégie la paroi transverse-vortex, lorsque cette dernière forme un minimum local.

La configuration magnétique de la paroi à l'équilibre est ensuite injectée dans l'un et l'autre d'un système de deux fils, de paramètres identiques au précédent. Une constante d'amortissement exagérément grande ($\alpha=1$) est choisie de manière à rendre le système suffisamment visqueux pour conserver quasi-statiquement une structure des parois qui soit à l'équilibre lors de leur déplacement. L'énergie totale du système est calculée à chaque pas de temps, tout au long de ce déplacement. En prenant le zéro de cette énergie à une



(a) Lorsque deux parois de positions respectives 0 et q sont translâtées le long de deux fils voisins espacés d'une distance centre-à-centre D , leur énergie est abaissée d'un terme d'interaction \mathcal{E}_{int} stabilisateur en raison de la proximité grandissante de charges de signes opposés (5.3). La comparaison de la simulation $d = 100$ nm avec le modèle rigide des plaques (en pointillés) montre que le profil énergétique est également influencé par la déformation des parois sous leur interaction mutuelle.

(b) Le champ H_{dp} à appliquer pour dépiéger les deux parois calculé *via* le modèle analytique des plaques (trait plein) montre un excellent accord avec les simulations micromagnétiques réalisées pour un diamètre de fils $d = 45$ nm. Le modèle des monopôles (pointillés) est tracé pour information. Si les modèles analytiques sont équivalents en porosité pour tous les diamètres, le modèle des plaques ne peut être utilisé fiablement que pour des fils de l'ordre de grandeur de celui utilisé dans les simulations micromagnétiques.

Fig. 5.10 – Piégeage induit par une paroi de polarité opposée présente dans un fil voisin

valeur correspondant à la somme de l'énergie des deux parois transverses isolées et au repos, la valeur de l'énergie du système est égale à l'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{mag}}$ entre les deux parois.

Dans les simulations présentées figure 5.10a, les fils ont un diamètre $d = 45$ nm et sont séparés de diverses distances centre-à-centre $D \in [50, 150]$ nm (Fig. 5.10a). Seules les énergies d'échange et magnétostatiques sont prises en compte et les constantes magnétiques utilisées sont celles du nickel : $A = 10^{-11}$ J/m et $\mu_0 M_s = 0,64$ T. Les champs à appliquer pour dépiéger les parois $H_{\text{dp}}^{\text{mag}}$ sont extraits de la dérivée numérique des courbes $\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{mag}}(q)$ (5.4) et comparés à ceux du modèle des plaques (Fig. 5.10b). Leur accord est particulièrement bon sur le domaine des porosités expérimentales. Cette comparaison permet donc d'utiliser fiablement le modèle pour estimer les champs de dépiégeage de deux parois dans deux fils voisins.

Il faut cependant prendre garde à se restreindre à des diamètres réduits d/Λ de l'ordre de grandeur de celui testé dans les simulations : la nature du matériau, et donc la compétition entre échange et dipolaire n'est pas prise en compte dans le modèle des plaques ; les parois y sont totalement rigides et modélisent mal ce qui pourraient se passer dans des fils de gros diamètres ou à faibles Λ . Lorsque les deux parois se rapprochent, l'évolution de l'énergie d'interaction est imputable non seulement au rapprochement des charges magnétostatiques que sont les parois, mais aussi à la déformation de celles-ci sous l'influence de leur interaction mutuelle. En d'autres termes, les distributions ρ_1 et ρ_2 de l'équation (5.3) sont des fonctions de leur distance moyenne.

Configuration à plus de deux parois

Les valeurs expérimentales de champ de propagation dû au piégeage localisé diminuent avec une porosité croissante (Fig. 5.7b). Cette observation va dans le sens contraire d'une

interaction entre parois situées dans des fils voisins. Par ailleurs, l'ordre de grandeur de ce type de piégeage est légèrement supérieur à celui observé pour les champs de propagation locaux mesurés expérimentalement. Il semblerait donc que ce type de piégeage intervienne peu dans le processus de ré-aimantation.

En supposant que la désaimantation introduit plusieurs parois dans chaque fil, l'application d'un champ magnétique propage chacune d'elles vers l'une de ses voisines du même fil. Si l'une des deux est piégée par une paroi de polarité contraire situé à la même côte dans un fil voisin, il est envisageable que le rapprochement de sa voisine intrafil modifie son profil énergétique de manière à la dépiéger pour une valeur de champ inférieur à celui donné dans le cas d'un duo de parois. Ce dépiégeage par une tierce paroi a été démontré par des simulations micromagnétiques, confirmé dans une configuration à 2×2 parois et généralisé dans un système de 64 fils comprenant chacun initialement deux ou trois parois nucléées aléatoirement.

Il semble à ce stade que les champs de propagation extraits de cette étude soient en majeure partie imputables à la qualité des fils, sans que l'influence de l'emballage de ces derniers en réseau dense ne se fasse sentir. Pour confirmer cela, la suite de ce chapitre présente une étude réalisée sur des nanofils libérés de leur membrane et dispersés sur une surface, qui permettent de s'affranchir de la problématique des interactions locales avec les parois voisines.

Dans des fils isolés

Comment voir des parois ?

Les techniques de microscopies magnétiques

De nombreuses techniques sont utilisées pour étudier la configuration d'aimantation d'objets magnétiques.

Des techniques de microscopie utilisant l'interaction d'un rayonnement avec la matière sont détaillées dans la section *Utiliser un rayonnement pour sonder la matière* du prochain chapitre (p. 106). Parmi celles-ci se trouvent les techniques utilisant un faisceau électromagnétique. L'observation de l'état d'aimantation du système est alors possible grâce à une absorption des photons relative à l'orientation de l'aimantation, comme l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) ou le dichroïsme circulaire magnétique (PEEM-XMCD). Ces techniques sont rapides et permettent une imagerie en dynamique, mais ont une faible résolution spatiale (~ 10 nm). Si le faisceau incident est électronique, sa polarisation rend sa trajectoire sensible au champ de fuite et champ d'aimantation de l'échantillon (SPLEEM, SEMPA, holographie, Lorentz). Ces techniques sont plus résolues spatialement mais nécessitent une préparation préalable des échantillons.

Les microscopies à sonde locale constituent un autre groupe, parmi lequel se trouvent la microscopie à effet tunnel (STM) polarisée en spin, la microscopie à centre NV du diamant et la microscopie à force magnétique (MFM). C'est cette dernière technique qui a été choisie pour observer des parois dans les nanofils isolés.

Principe de l'imagerie MFM de parois

La microscopie à force magnétique (MFM) est une technique dérivée de la microscopie à force atomique (AFM). Le principe de cette dernière est de sonder les interactions entre

une surface et une sonde qui la balaye.

AFM

Les forces qui interviennent entre une pointe de silicium effilée (D.1b et D.1c) et la surface d'un échantillon sont mesurées *via* la déflexion d'un laser projeté sur un quadrant à quatre photodiodes (déflexion verticale et latérale²) après avoir été réfléchi par le levier sur lequel est situé la pointe (Fig. D.1a). Le système pointe/levier et/ou le porte-échantillon sont montés sur des piézoélectriques qui permettent le balayage de la surface en x et y et d'ajuster la hauteur z du levier en z .

Plusieurs modes de fonctionnement sont utilisés :

- le mode **contact**, lors duquel est mesurée la hauteur nécessaire pour conserver constante la déflexion du levier par les forces répulsives de type “cœur dur” ;
- le mode **oscillant**, qui consiste à mesurer les modifications de l'amplitude et du déphasage de l'oscillation de la pointe, lorsque le levier est excité mécaniquement à une fréquence proche de sa fréquence propre.

Dans le second mode, la présence d'un gradient de force, c.-à-d. des forces d'interaction, fait apparaître un décalage de la fréquence de résonance qui modifie ces signaux (cf. section AFM de l'annexe D, p. 155).

L'utilisateur du microscope joue sur

- la hauteur du levier, compromis entre intensité du signal et résolution ;
- l'amplitude d'oscillation, compromis entre l'intensité du signal d'une part, et la résolution et la validité de l'approximation d'un gradient de force linéaire d'autre part.

MFM

En MFM, les pointes sont recouvertes pour la plupart d'une couche mince de matériau magnétique qui interagit avec l'aimantation de l'échantillon. D'autres types de sondes sont développées pour la MFM haute résolution ; citons par exemple les nanotubes de carbone remplis de matériau magnétique fixés sur des pointes AFM conventionnelles [127].

Pour séparer l'interaction d'origine magnétique de celle classiquement mesurée en AFM, l'échantillon est balayé deux fois. Un premier passage relève la topographie *via* les forces répulsives qui prédominent à courte portée : en balayant la surface en mode oscillant, la topographie est suivie grâce à une boucle de rétroaction sur la hauteur du levier. Le contraste magnétique est évalué lors d'un second passage, en mode oscillant sans boucle de rétroaction, alors que la hauteur du levier suit la topographie à une hauteur de vol constante.

Ce contraste magnétique est mesuré sur la phase, et reflète dans ce cadre-là la présence de charges magnétiques de surface ou de volume dans l'échantillon (D.6). Il apparaît à l'image par un dégradé de couleur entre le noir et le blanc, choisis par convention généralement admise et utilisée ici pour des interactions attractive et répulsive respectivement.

Contraste attendu dans dans fils

Un système unidimensionnel de section S , à anisotropie longitudinale et uniformément aimanté, ne présente donc *a priori* aucun contraste en dehors des extrémités [128]. Ces dernières sont par ailleurs de contrastes opposés, inversés lorsque l'aimantation verticale de la pointe est renversée, et de même intensité proportionnelle à $M_s S$.

2. Par la suite, seule la déflexion verticale est considérée.

La présence d'une paroi, de charge $2M_s S$ (cf. p. 89), apparaît par un contraste deux fois plus intense, noir pour une paroi tête-à-tête et blanc pour une paroi *tail-to-tail* imagées par une pointe aimantée verticalement vers le haut, et *vice-versa*.

Pointes magnétiques

L'interaction qui est à l'origine du principe de mesure peut cependant avoir un effet sur les distributions d'aimantation de l'échantillon et de la pointe.

Influence de l'échantillon sur la pointe

La nécessité d'une aimantation stable impose de d'utiliser un matériau ferromagnétique dur pour rendre la pointe magnétique. L'alliage CoCr est un candidat souvent retenu :

- le cobalt hexagonal compact possède une forte anisotropie magnétocristalline, l'axe facile pouvant être judicieusement orienté par les conditions du dépôt ;
- le chrome entoure les grains de cobalt et permet un découplage d'échange.

Influence de la pointe sur l'échantillon : contraste de susceptibilité

Dans les échantillons de faible anisotropie K_{eff} , la pointe est responsable d'une légère rotation θ_χ de l'aimantation $M_s \mathbf{m}$ qui minimise la densité d'énergie (D.5)+(A.2). Dans ce cas, le contraste magnétique apparaît plus sombre quelque soit le sens d'aimantation de la pointe. Ce contraste réversible, appelé contraste de susceptibilité, est proportionnel au carré du moment de la pointe [129, 130].

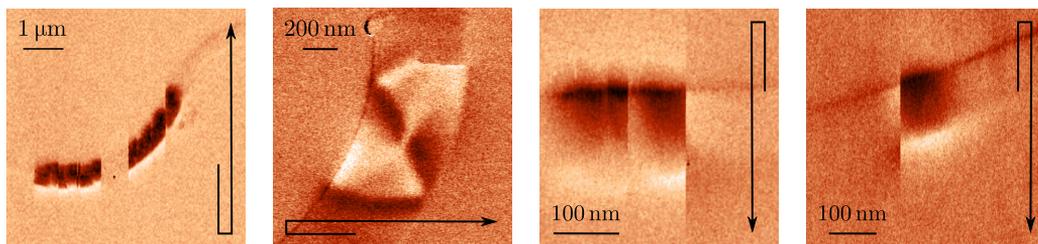
Dans les systèmes unidimensionnels imagés avec des pointes commerciales "bas moment" Asylum LM, l'anisotropie de forme longitudinale est souvent suffisamment importante pour conserver l'aimantation des domaines dans l'axe du fil.

Influence de la pointe sur l'échantillon : déplacement de parois

Le champ de fuite des pointes commerciales "bas moment" est cependant suffisant pour propager irréversiblement des parois dans des bandes de permalloy (Fig. 5.11a) : les parois de polarité noire sont happées puis traînées au cours du balayage, les blanches sont repoussées petit à petit, jusqu'à un défaut suffisamment important pour les piéger. Or, les champs de propagation de ces nanobandes [131] sont de l'ordre de grandeur de ceux estimés précédemment pour les nanofils synthétisés dans le cadre de cette thèse. De plus, la densité de force F_x exercée par la pointe le long de l'axe \hat{x} de propagation est d'autant plus intense que les parois sont de petites dimensions (D.5) :

$$F_x(x) = \mu_0 M_s \partial_x \mathbf{m}(x) \cdot \mathbf{H}_t(x).$$

L'étude MFM de parois dans les nanofils rend donc primordiale l'utilisation de pointes "très bas moment", non disponibles à l'achat. La réduction de l'aimantation à saturation étant limitée par la nécessité d'un matériau dur, la diminution du moment de la pointe d'une courbure donnée ne peut se faire que sur l'épaisseur du dépôt. Des dépôts $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ de 2 à 20 nm insérés dans l'empilement "pointe/Pt/CoCr/Pt/ AlO_x " ont été réalisés au laboratoire (O. Fruchart, S. Le Denmat, P. David) sur des pointes commerciales (Fig. D.1b et D.1c) et testés sur des couches FePt ultraminces (A. Marty). Ces pointes ont précédemment permis d'imager les parois des nanobandes de permalloy (Fig. 5.11b) [131].



(a) La pointe bas moment commerciale Asylum LM happe, puis traîne une paroi noire dans une nanobande jusqu'à un défaut qui la piège.

(b) Une pointe sur mesure CoCr(10 nm) sur AC240TS repousse légèrement une paroi blanche dans une nanobande, mais permet de l'imager.

(c) Le champ de fuite d'une pointe CoCr(3 nm) sur AC240TS suffit à happer et traîner une paroi dans les nanofils de diamètre $d = 40$ nm.

(d) Le champ de fuite d'une pointe CoCr(5 nm) sur AC240TS renverse l'aimantation d'une pointe CoCr(5 nm) sur AC240TS.

Fig. 5.11 – Influence du moment de la pointe sur les parois – Nanobande de permalloy 15×500 nm (Échantillon : S. Pizzini, Images : Z. Ishaque [131]) et nanofils de permalloy. Les flèches indiquent le sens du balayage.

Nucléation contrôlée

Application d'un champ transverse

Une étape préalable des études de parois est leur nucléation. Pour les raisons décrites précédemment (section Désaimantation, p. 82), la stratégie couramment adoptée dans les systèmes unidimensionnels est d'appliquer perpendiculairement au système un champ supérieur au champ d'anisotropie. Il est alors nécessaire d'imposer un alignement parfait du champ avec l'axe transverse du fil : une composante longitudinale serait en effet en mesure de propager une paroi qui s'y nucléerait.

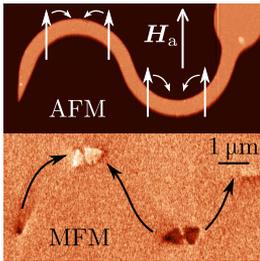
Cette étape ne présente aucune difficulté dans les études de parois en nanobande : la lithographie permet non seulement d'aligner le dessin à la surface de l'échantillon avec une grande précision, mais laisse aussi la liberté de choisir la forme du système. Ainsi l'élaboration de bandes courbées permet de s'affranchir de la nécessité d'un alignement parfait de l'échantillon dans le champ de nucléation et du caractère aléatoire de la nucléation des parois sur d'éventuels défauts structurels [131] (Fig. 5.12a).

Cas des nanofils

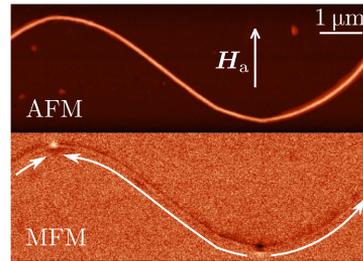
Le procédé de fabrication des nanofils cylindriques est moins flexible. Ainsi les tentatives d'observation de parois dans ces systèmes se sont longtemps révélées infructueuses, exception faite de nanofils de matériaux plus durs, donc plus piègeux [34].

La première stratégie consiste à utiliser la tendance des fils à se courber lors de l'étape de dispersion. Cette disposition, bien qu'aléatoire et faiblement répandue ($< 1\%$ des fils), permet de copier les avantages de la forme choisie pour les nanobandes (Fig. 5.12b).

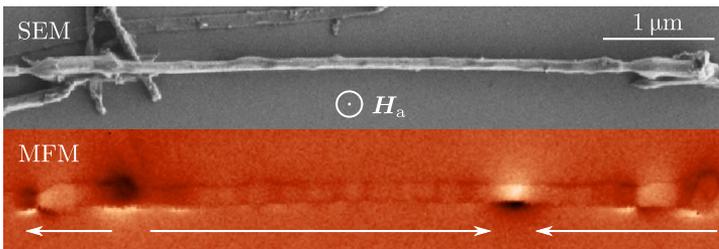
La seconde stratégie adoptée dans cette étude est d'utiliser l'augmentation du champ de propagation d'une paroi à travers une augmentation de diamètre (Fig. 5.3c) [126]. Ainsi la fabrication maîtrisée de deux élargissements localisés séparant un section de diamètre constant et plus faible permet de confiner dans cette section une paroi qui s'y nucléerait (Fig. 5.12c).



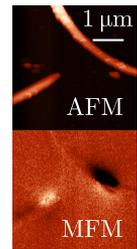
(a) Une forme courbée choisie lors de l'élaboration des nanobandes permet la création de parois par application d'un champ uniforme. Au retrait du champ, l'aimantation à gauche et à droite de la zone où ce dernier est transverse retombe en sens opposé le long de l'axe du fil, nucléant une paroi. (Nanobande permalloy 15 nm, échantillon : S. Pizzini, images : Z. Ishaque)



(b) Les nanofils qui s'incurvent aléatoirement lors de la dispersion se rapprochent de la situation des nanobandes. Après repérage des fils et de leur orientation, l'application d'un champ judicieusement dirigé nucléé une paroi dans la courbure. Ce fil en S ($d = 60$ nm) permet ainsi la création d'une paire de parois de polarités opposées. Son diamètre réduit rendant ses parois plus sensibles au champ de fuite de la pointe, une pointe CoCr(5nm) sur AC240TS a été utilisée pour réaliser ces images.



(c) Au retrait du champ transverse, les augmentations locales du diamètre ($d_+ = 145$ nm) bornant une section de diamètre constant et plus faible ($d = 80$ nm) piègent une paroi tête-à-tête (fort contraste blanc). Une seconde paroi de polarité contraire (fort contraste noir) a été créée et est restée bloquée à la variation de diamètre gauche. Les variations de diamètres présentent également un contraste magnétique lié aux charges qui s'y accumulent. Les images ont ici été réalisées à l'aide d'une pointe CoCr(10nm) sur AC240TS qui permet de faire apparaître de légères variations du contraste dans la section droite soumise uniformément aimantée.



(d) Le contraste d'une paroi est deux fois plus intense que celui des extrémités de fil.

Fig. 5.12 – Nucléation et observation MFM de parois

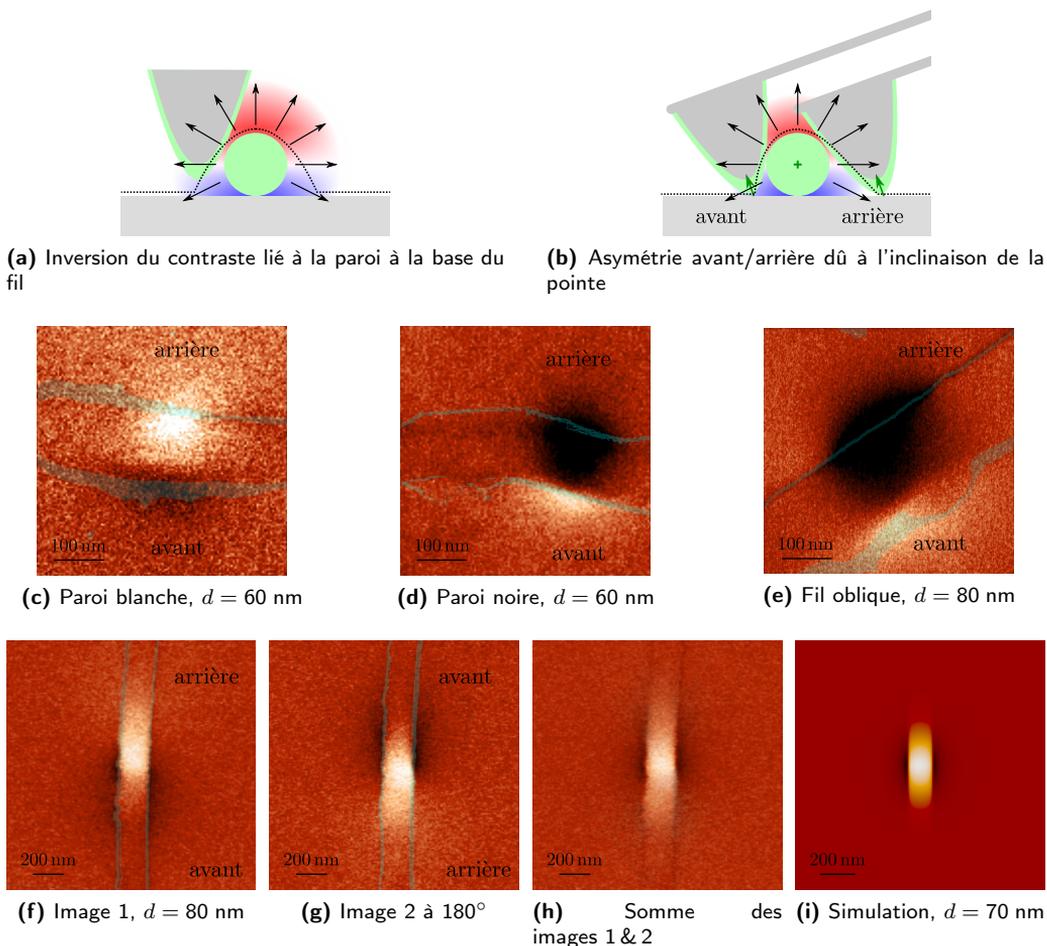


Fig. 5.13 – Effet de bord et asymétrie

Images MFM des fils

Les observations ont été réalisées à l'air, à température ambiante sur un MFM NT-MDT Ntegra-Aura. Les pointes utilisées ont été réalisées au laboratoire à partir des pointes commerciales Asylum AC240TS. L'amplitude d'oscillation est fixée à 110 nm et 80 nm pour les premier et second passages respectivement, la hauteur de vol du second passage, prise entre 0 et 50 nm, étant fixe pour chaque image.

Parois

Les images MFM des fils soumis à la procédure de nucléation décrite précédemment présentent des zones de fort contraste indiquant la présence de parois (Fig. 5.12). Tel qu'attendu, deux parois successives d'un même fil sont de contrastes opposés, plus intenses qu'aux extrémités des fils. Tel qu'attendu également, les parois sont sensiblement plus petites que celles des bandes et semblent être de l'ordre de grandeur du diamètre.

Tab. 5.1 – Choix des pointes magnétiques – Epaisseur e du dépôt CoCr des pointes utilisées, en fonction du diamètre d des fils.

échantillons	A	B	L	C, K	D, E, N
d (nm)	41	57	60	66	80
e (nm)	3 (propage la paroi)	3	3 - 5	3	5 - 10

Inversion et asymétrie du contraste sur les bords du fil

Zoomer sur une paroi permet de faire apparaître un contraste opposé à celui majoritairement observé (Fig. 5.13c et 5.13d). Cette inversion de contraste survient dans une zone où le sommet de la pointe se situe en dessous de la demi-hauteur du fil. Si le champ de fuite est assimilé à celui d'un monopôle situé au barycentre de la paroi, sa composante verticale (représentée par les nuances bleu et rouge à la figure 5.13a) y change de signe. Le contraste opposé n'apparaît cependant que dans la partie basse de l'image sous la paroi, et ce quelque soit l'orientation du fil (Fig. 5.13e et 5.13f). Cette asymétrie haut/bas résulte en effet de l'inclinaison du levier par rapport à l'horizontale (Fig. 5.13b), celui-ci étant toujours orienté selon l'axe vertical de l'image. L'inclinaison du levier, nécessaire pour que son support ne heurte pas l'échantillon, se transmet à la pointe et à la direction d'oscillation. En première conséquence, la pointe ne sonde pas aussi profondément la distribution de charges de part et autre du fil, lorsque celui-ci n'est pas strictement vertical. De plus, la direction d'oscillation, qui possède donc également une composante le long de l'axe vertical de l'image, entraîne une différence de mesure du gradient du champ de fuite, et ce même lorsque la profondeur sondée est identique [132].

Pour supprimer cet artefact, un nanofil orienté verticalement a été imagé une première fois (Fig. 5.13f), puis une seconde fois après rotation de 180° de l'échantillon (Fig. 5.13g). La somme des deux images est présentée figure 5.13h, où l'inversion du contraste est alors effectivement constatée des deux côtés. Cette image montre une grande ressemblance avec celle d'une paroi point de Bloch issue des simulations micromagnétiques réalisées par S. Jamet et J.-C. Toussaint. Il est cependant impossible de se prononcer sur le type de ces parois de petite taille : une étude quantitative imposerait d'augmenter la résolution par l'utilisation de pointes plus effilées.

Choix des pointes

Proportionnelle au gradient de l'aimantation le long de l'axe du fil (5.2.1), la force appliquée par le champ de fuite d'une pointe sur une paroi dans la direction de propagation augmente quand la taille des parois, c.-à-d. le diamètre du fil, diminue (Fig. 5.11c). L'imagerie de parois dans les nanofils nécessite donc d'adapter les pointes magnétiques utilisées, alliant au mieux la sensibilité des mesures avec une influence réduite sur l'objet imagé (Tab. 5.1). La charge contenue dans une paroi étant proportionnelle à la section du fil, moins l'objet n'émet de signal, moins il est possible d'utiliser un détecteur sensible.

D'autre part, le renversement de la pointe induit par le champ de fuite d'une paroi a également été constaté (Fig. 5.11d). La seule manière de stabiliser l'aimantation de la pointe est alors d'augmenter l'épaisseur du dépôt magnétique au détriment de la faiblesse de son influence sur les parois. Si l'information concernant la polarité de la paroi est alors perdue (toutes apparaissent attractives), ce comportement n'a cependant pas été considéré comme réhibitoire dans le choix des pointes.

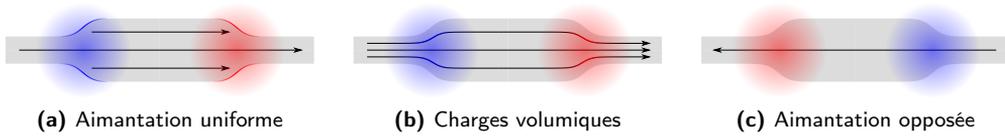


Fig. 5.14 – Contraste MFM aux modulations de diamètre

Variations de diamètre / défauts structuraux

Un contraste magnétique est également observé aux modulations de diamètre, même en l'absence de paroi (Fig. 5.12c) [133]. La variation de diamètre entraînant une variation du flux de paroi (Fig. 5.12c) [133]. La variation de diamètre entraînant une variation du flux de paroi, des charges apparaissent inévitablement. Si l'aimantation restait uniforme, ces charges seraient surfaciques (Fig. 5.14b). En réalité, la configuration magnétique se réarrange en créant des charges volumiques pour abaisser son énergie magnétostatique (voir la section *Aux excroissances* du prochain chapitre, p. 124) et les charges imagées par le MFM correspondent à une combinaison des deux (Fig. 5.14b). Pour un sens d'aimantation donné, le contraste d'une augmentation de diamètre est opposé à celui d'une diminution et si l'aimantation s'inverse, le contraste aussi (Fig. 5.14c). Il est ainsi aisé de déterminer le sens d'aimantation le long d'un fil modulé.

Les sections de diamètre constant de ces fils présentent également des variations de contraste plus légères (Fig. 5.12c). Le diamètre plus important de ces fils autorisant l'utilisation de pointes de moment plus fort, apparaissent alors également les défauts des fils, rugosité et/ou défauts structuraux, responsables du champ de propagation décrit figure 5.3b.

Étude MFM de propagation quasi-statique de parois

Propagation par un champ quasi-statique

Après l'étape de nucléation de parois et l'observation de l'une d'elles, la propagation de cette dernière est étudiée par l'application *in situ* d'un champ magnétique quasi-statique le long de l'axe du fil. L'application du champ n'étant possible que selon une seule direction dans le dispositif utilisé, l'angle entre celui-ci et l'axe du fil est systématiquement relevé pour ne retenir que la projection de la valeur de champ le long de l'axe du fil et limité à des valeurs inférieures à 45° .

Une première impulsion de champ $\mu_0 H_a = 0,5 \text{ mT}$ d'une durée d'environ 1 s est appliquée, en prenant soin d'éloigner la pointe de la paroi pour ne pas que son champ de fuite soit ajouté au champ appliqué. Le fil est alors imagé une seconde fois en l'absence de champ, permettant de visualiser un éventuel déplacement de la paroi. Tant que celle-ci est à sa position initiale, la procédure précédente est réitérée en incrémentant le champ de 1 à 2 mT. La moyenne de la valeur de champ pour laquelle elle se dépiège et de celle précédemment appliquée est retenue comme valeur locale du champ de propagation H_p , leur différence étant la barre d'erreur. Est ensuite relevée la valeur H_{out} pour laquelle la paroi est éjectée du fil pour les fils courbés, ou amenée à une excroissance de diamètre pour les fils modulés.

La figure 5.15 présente les étapes successives de la détermination des champs de propagation sur un nanofil modulé (Fig. 5.15a). L'application d'un champ transverse fait apparaître deux parois : l'une (noire) à la modulation de gauche ; l'autre (blanche) dans

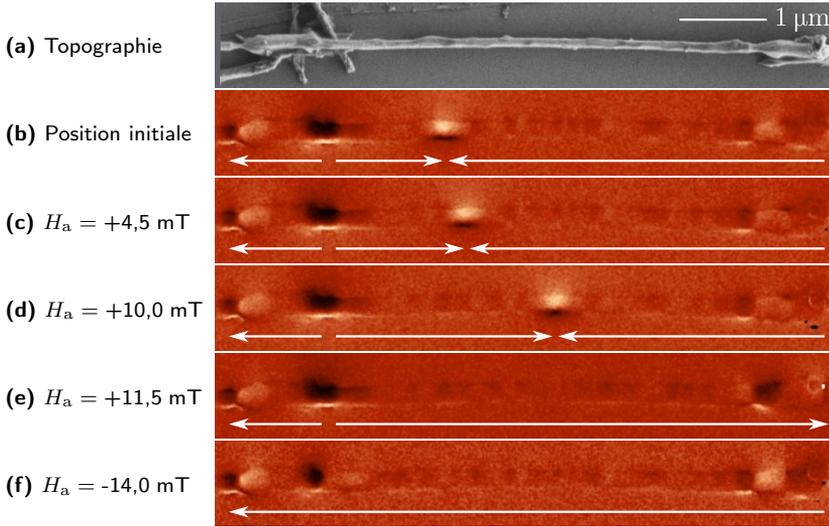


Fig. 5.15 – Propagation de parois par un champ quasi-statique

la partie de section constante (Fig. 5.15b). Cette dernière paroi reste à sa position initiale jusqu'à ce qu'un champ $\mu_0 H_a = +4,5$ mT soit appliqué, champ pour lequel elle se déplace vers la droite (Fig. 5.15c). Un champ $\mu_0 H_a = +10,0$ mT (Fig. 5.15d) la déloge et l'amène à un autre site, et elle finit par sortir du fil par la droite pour $\mu_0 H_a = +11,5$ mT (Fig. 5.15e). Le champ est alors inversé et incrémenté jusqu'à $\mu_0 H_a = -14,0$ mT, valeur pour laquelle la dernière paroi, de polarité opposée, soit à son tour dépiégée et annihilée à l'extrémité droite (Fig. 5.15f).

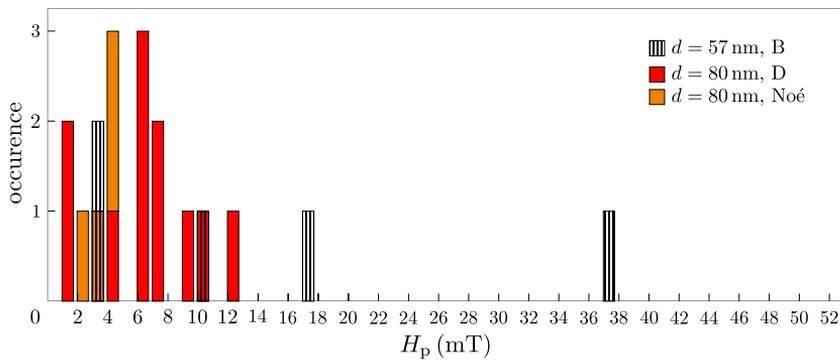
Distribution des champs de propagation

La procédure décrite précédemment a été réalisée une vingtaine de fois sur des fils de diamètre $d \approx 80$ nm. La statistique des valeurs de première propagation donne des informations sur le profil énergétique que traverse une paroi se déplaçant dans ces fils. Les champs de propagation ont une distribution significative (Fig. 5.16a). Plus le chemin à parcourir est long, plus forte est la probabilité de tomber dans un piège profond [126]. Ainsi la distribution du champ H_{out} (4.10) à appliquer pour sortir une paroi d'un fil s'étale vers les champs plus intenses (Fig. 5.16b).

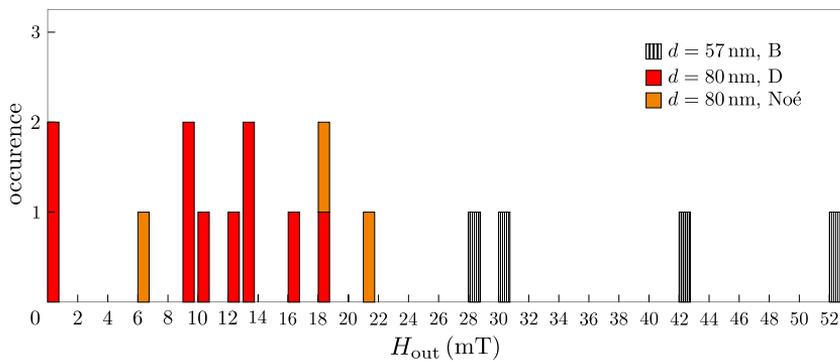
Si les champs de propagation sont dispersés, ils le sont en revanche autour d'une valeur tout à fait acceptable d'environ 5 mT, similaire à celles reportées pour les nanobandes [134, 135]. Bien que concernant un matériau et des diamètres différents, elle est cohérente avec celle des champs de propagation liés à un piégeage localisé, extraite de l'étude précédente réalisée sur des nanofils de nickel en membranes (Fig. 5.7b), et est tout à fait acceptable pour y étudier la dynamique précessionnelle des parois.

Piégeage et dépiégeage contrôlé : vers une mémoire magnétique 3D

L'étude du dépiégeage d'une paroi amenée à une constriction a également été commencée. Le champ de dépiégeage obtenu pour une constriction dont la géométrie est donnée



(a)



(b)

Fig. 5.16 – Distribution des champs de propagation et de sortie du fil

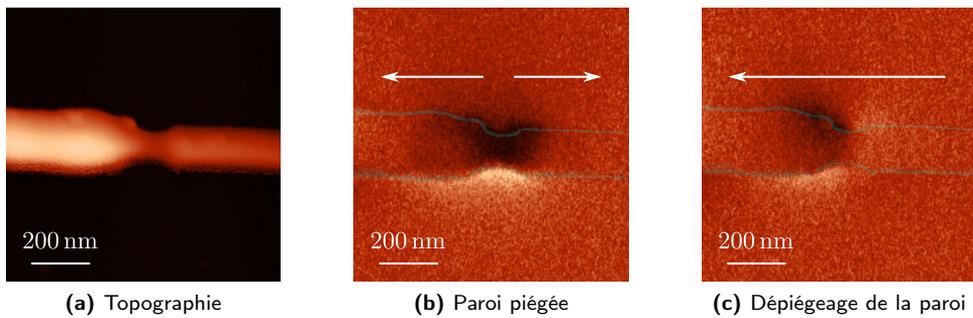


Fig. 5.17 – Dépiéage d'une constriction

à la figure 5.17a est de 30 mT (Fig. 5.17). Ce champ dépend du gradient de l'énergie le long de l'axe de propagation, et dépend donc non seulement de la différence de diamètre mais aussi de la pente du profil de la modulation. Il est ainsi envisageable d'ajuster la géométrie des constriction pour ajuster leur champ de dépiéage.

En conclusion, cette étude montre que les champs nécessaires à la propagation, issus de défauts structurels non désirés, sont dans la plupart des cas plus faibles que les champs nécessaires pour dépiéger une paroi d'un site choisi lors de l'élaboration des fils. Cette démonstration ouvre la voie à la possibilité d'un contrôle précis de la position d'une paroi dans un nanofil.

Sur le type des parois

Dans le chapitre précédent, la stabilisation de parois dans des nanofils de faible diamètre, ainsi que leur propagation quasi-statique par des champs relativement faibles, ont été démontrés. Ce résultat ouvre la voie aux études dynamiques. Or la théorie et les simulations prévoient différents types de parois, avec des mécanismes de propagation distincts et des mobilités très inégales [14].

Ce chapitre présente les observations qui ont été menées pour observer la structure interne des parois, dont la nucléation est maintenant contrôlée. Les images ont été réalisées par microscopie à émission de photoélectrons, associée au dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (PEEM-XMCD). Elles sont, avec celles de Bizière *et al.* [35], les premières permettant de se prononcer sur le type des parois dans les nanofils.

Ce chapitre est construit de la manière suivante :

- Après avoir introduit de manière générale les techniques ayant pour principe de faire interagir un faisceau de particules avec la matière, la première partie détaille le cas du PEEM-XMCD ;
- L’aspect technique de l’imagerie de nanofils sur ce type de microscope est ensuite présenté dans la seconde partie ;
- L’analyse des images obtenues et la conclusion sur le type des parois observées et leur structure 3D est donnée dans la fin du chapitre.

Sommaire

6.1 Principe du PEEM-XMCD	106
6.1.1 Utiliser un rayonnement pour sonder la matière	106
6.1.2 Sonder le magnétisme	110
6.1.3 Microscopie PEEM-XMCD	114
6.2 Observation des parois	115
6.2.1 Le microscope	115
6.2.2 Imagerie en PEEM-XAS	115
6.2.3 Spectroscopies XAS et XMCD	116
6.2.4 Imagerie en PEEM-XMCD	117
6.3 Analyse et compréhension	119
6.3.1 Outils d’analyse	119
6.3.2 Identification des parois	122
6.3.3 Autres configurations à circulation orthoradiale	124
6.3.4 Analyse quantitative du contraste	126
6.4 La structure des parois : une problématique non résolue	128

Principe du PEEM-XMCD

Utiliser un rayonnement pour sonder la matière

Interaction faisceau–matière

Lorsqu'un faisceau de particules rencontre de la matière, une partie seulement de celui-ci est transmise au travers sans interaction. Le reste subit l'influence des électrons et/ou noyaux des atomes, qui le diffusent ou l'absorbent¹.

Le coefficient d'atténuation linéique $a = \sum a_i$ rend compte de la probabilité qu'a une particule de subir l'un des mécanismes d'interaction i . Si le faisceau est monochromatique, c'est le coefficient de proportionnalité qui relie l'intensité de faisceau absorbé ou diffusé à l'intensité incidente \mathcal{I} . Sur une épaisseur de de matériau traversé,

$$d\mathcal{I}_i = a_i \mathcal{I} de.$$

La forme intégrée de cette expression montre qu'un rayonnement d'intensité initiale \mathcal{I}_0 subit une baisse d'intensité exponentielle, au fur et à mesure de sa progression dans le matériau :

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 \exp\left(-\int_{\text{chemin}} a de\right), \quad (6.1)$$

Le libre parcours moyen λ est la distance moyenne parcourue par la particule dans le matériau avant qu'elle ne soit diffusée ou absorbée. Il se définit donc à partir du coefficient d'atténuation linéique :

$$\lambda = 1/a. \quad (6.2)$$

Nombreuses sont les techniques de caractérisation utilisant cette interaction rayonnement–matière. Les coefficients d'atténuation dépendent en effet, entre autre, de la nature et l'état de la matière irradiée. Une liste non exhaustive, comprenant cependant l'ensemble des techniques de ce type mentionnées dans cette thèse, est donnée dans cette partie introductive.

Faisceau de particules chargées : le cas des électrons

Les mécanismes d'interaction diffèrent selon la nature du rayonnement. Si les neutrons n'agissent sur la matière que par chocs mécaniques et interactions magnétiques, les particules chargées interagissent avec les électrons et les noyaux également *via* des forces coulombiennes. C'est le cas des électrons, de charge $e < 0$, couramment utilisés dans les laboratoires pour caractériser la matière.

Interaction avec les électrons orbitaux

Quelque soit leur provenance (primaires, rétrodiffusés ou autres), les électrons qui traversent la matière interagissent avec le nuage électronique, par chocs inélastiques qui les ralentissent jusqu'à leur disparition totale. Le transfert d'énergie provoque par ordre croissant l'excitation du réseau cristallin (phonon, plasmon), l'excitation des électrons orbitaux à un niveau d'énergie supérieur ou l'ionisation des atomes de la matière.

Dans ce dernier cas, l'électron éjecté de l'atome est qualifié de secondaire et son énergie est typiquement de l'ordre de la dizaine d'électronvolts. Ceux-ci ne peuvent donc s'échapper que d'une épaisseur de quelques nanomètres sous la surface. L'émission d'électrons

1. D'autres mécanismes d'interaction existent aux courtes longueurs d'onde

secondaires est donc d'autant plus importante que l'électron incident traverse une grande distance dans cette zone, c.-à-d. que le faisceau incident est oblique par rapport à la surface. Ainsi le microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires est sensible à la topographie de l'échantillon.

Si le choc inélastique provoque l'excitation ou l'éjection d'un électron, le trou laissé vacant est rapidement rempli par un électron des niveaux supérieurs. Cette transition est accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie correspondante, lui-même éventuellement responsable de l'émission d'un électron Auger. Ce processus de relaxation, décrit plus en détail par la suite, est à la base des raies caractéristiques d'une analyse dispersive en énergie (EDX pour *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) et d'une spectrométrie Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*), toutes deux disponibles en MEB et microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*).

Interaction avec les noyaux

Les noyaux des atomes ayant une charge $-Ze$ opposée, leur probabilité de collision est élevée et augmente avec le numéro atomique Z . Étant donnée la différence de masse des deux particules, ces chocs sont quasi-élastiques. Par exemple, le MEB en mode rétrodiffusé est une technique d'imagerie de contraste sur le numéro atomique. Il sonde une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres sous la surface, qui permet aux électrons d'une énergie proche de l'énergie du faisceau incident (100 eV – 30 keV) de ressortir du matériau.

Le microscope à électrons lents (LEEM pour *Low-Energy Electron Microscopy*) est un autre exemple d'imagerie où seuls les électrons rétrodiffusés sont collectés. Envoyés à la surface de l'échantillon avec une énergie très faible, il ne peuvent s'extraire du matériau que sur une épaisseur réduite de quelques ångströms à quelques nanomètres. Contrairement au MEB, le LEEM est une technique plein champ dont le détecteur est situé à la verticale. Elle est particulièrement sensible à la diffraction et peut de surcroît s'utiliser en champ sombre.

De manière générale, la force attractive qui existe entre le noyau et l'électron incident dévie la trajectoire de ce dernier, même sans collision. Comme toute particule chargée qui est accélérée, les électrons émettent alors des rayons X. Ces rayons X sont visibles en EDX où ils forment un fond continu appelé *Bremsstrahlung*, qui vient s'ajouter aux raies caractéristiques issues de l'interaction avec les électrons.

Atténuation du faisceau transmis

Les forces électrostatiques font des électrons des particules particulièrement sujettes aux interactions. Leur libre parcours moyen dans le matériau est ainsi réduit à quelques nanomètres dans la gamme d'énergie de quelques centaines d'électron-volts utilisée en caractérisation synchrotron (Fig. 6.1a). En MET, les électrons incidents ont une énergie bien plus élevée (typiquement 10^5 eV) qui augmente le libre parcours moyen à quelques dizaines, voire quelques centaines de nanomètres, et permet ainsi l'imagerie en transmission.

Par ailleurs, la probabilité de collisions avec les noyaux augmente avec la charge de ces derniers ; celle des collisions avec les électrons orbitaux augmente également, dans un moindre mesure, avec la densité électronique. Le principe du TEM en mode image repose sur le fait que la somme des atténuations de tous les canaux est donc d'autant plus importante que le numéro atomique de l'élément constituant la matière est grand. À épaisseur constante, le faisceau transmis (6.1) forme ainsi une image de contraste sur la lourdeur des éléments.

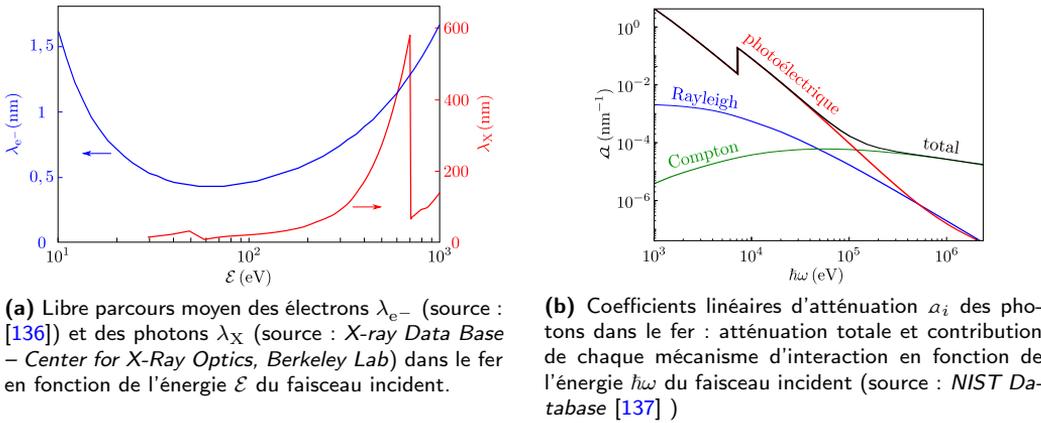


Fig. 6.1 – Atténuation d'un rayonnement dans la matière

Faisceau de photons : absorption de rayons X

Libre parcours moyen et mécanismes d'interaction

La neutralité des photons en fait des particules qui interagissent moins avec la matière que les électrons. La figure 6.1a compare les libres parcours moyens des électrons λ_{e^-} et photons λ_X dans deux matériaux d'intérêt pour la suite.

Dans la gamme d'énergie < 1 MeV, une onde électromagnétique n'agit que sur le nuage électronique. Les mécanismes y sont :

- la diffusion Thomson / Rayleigh, lorsque le photon interagit avec l'ensemble des électrons d'un atome et est réémis sans perte d'énergie selon une direction différente ;
- la diffusion Compton, diffusion inélastique d'un photon sur un électron qui absorbe une partie de son énergie ;
- l'absorption totale du photon, associé à l'effet photoélectrique.

Les coefficients linéiques dépendent non seulement du matériau traversé et de la nature du rayonnement, mais aussi de l'énergie $\hbar\omega$ de ce dernier. Ils évoluent par ailleurs différemment avec celle-ci, qui privilégie donc l'un des mécanismes (Fig. 6.1b). Aux énergies auxquelles il est fait référence dans ce manuscrit, typiquement < 1 keV, l'atténuation totale est assimilée à l'absorption.

Absorption

De la même manière que pour un faisceau incident d'électron, si l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident est suffisamment importante, son absorption par un électron orbital conduit à une ionisation : le photoélectron est éjecté vers le continuum d'énergie avec une énergie cinétique \mathcal{E}_c telle que

$$\mathcal{E}_c = \hbar\omega - \mathcal{E}_l - \mathcal{E}_t, \quad (6.3)$$

où \mathcal{E}_l est l'énergie de liaison et \mathcal{E}_t le travail de sortie. C'est sur ce principe que repose la spectrométrie photoélectrique X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), collectant les photoélectrons issus des niveaux de cœur de l'atome². Leur spectre en énergie cinétique montre des pics pour chacune des énergies de liaison de ces niveaux électroniques,

2. Le rayonnement ultra-violet de la spectrométrie photoélectronique UV (UPS pour *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), qui repose sur le même principe, sonde les électrons de valence.

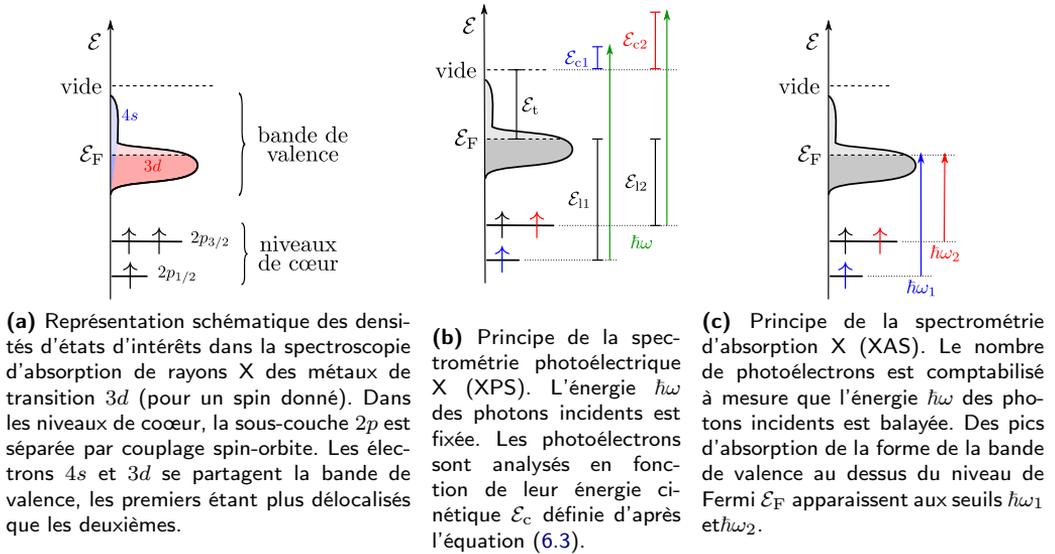


Fig. 6.2 – Techniques de caractérisation en absorption de rayons X

caractéristiques de l'élément et de son environnement chimique (Fig. 6.2b). Les seuils correspondant à ces transitions sont nommés en fonction du nombre quantique principal de l'électron de cœur éjecté : électron 1s au seuil K, 2s ou 2p au seuil L, 3s, 3p ou 3d au seuil M, etc.

Si l'énergie du photon est plus faible, son absorption conduit à une excitation de l'électron, c.-à-d. une transition électronique vers un état inoccupé de plus haute énergie. Seuls les photons dont l'énergie est exactement égale à la différence d'énergie entre les états sont alors absorbés. En spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS pour *X-ray Absorption Spectroscopy*), la gamme d'énergie des photons incidents est choisie de manière à ce qu'elle englobe le seuil correspondant à l'excitation des électrons des niveaux de cœur vers la bande de valence (Fig. 6.2c). Le spectre en énergie des photons incidents présente donc des pics d'absorptions, caractéristiques de l'élément sondé et de son entourage chimique, dont l'intensité reflète la densité d'états vides accessibles dans la bande de valence.

Relaxation

Que l'électron ait été excité ou éjecté, l'énergie de l'atome n'est pas minimale. Le retour à l'état fondamental est alors accompagné de l'émission d'un photon d'énergie correspondante, qui, s'il est recapté par un électron de la périphérie de l'atome, permet l'éjection de ce dernier. Ces deux types de relaxation, nommés respectivement *fluorescence* et *émission Auger*, se partagent la désexcitation de l'atome avec une probabilité qui dépend de son numéro atomique et de l'orbitale laissée vacante (Fig. 6.3).

Pour les métaux de transition 3d, l'émission Auger prédomine. L'intensité \mathcal{I}' de cette émission électronique se fait en proportion de l'intensité \mathcal{I} du faisceau de photons incidents et de la probabilité d'absorption de ceux-ci par le matériau, décrit par l'absorption linéique a :

$$\mathcal{I}' \propto a\mathcal{I}. \quad (6.4)$$

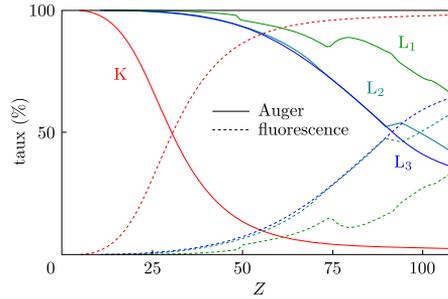


Fig. 6.3 – Fluorescence vs. Auger [138]

La microscopie électronique à photoémission (PEEM pour *PhotoElectron Emission Microscopy*) utilise un faisceau monochromatique pour émettre des photoélectrons, qui, lorsqu'ils s'échappent de la surface du matériau, sont collectés. Est alors formée une image de contraste sur le nombre de photoélectrons émis en chaque point de la surface de l'échantillon. Cette technique permet une sélectivité chimique en choisissant la longueur d'onde du faisceau incident au seuil d'un élément donné. Tel que décrit précédemment, l'électron Auger qui est éjecté de l'atome subit une cascade de collisions inélastiques le long de sa trajectoire, conduisant à la création d'électrons secondaires. Bien que les rayons X pénètrent la matière, sont absorbés et provoquent l'émission d'électrons sur une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, seuls les électrons émis à quelques nanomètres sous la surface parviennent à s'échapper de l'échantillon : le PEEM est donc essentiellement une technique de surface.

En XAS, deux des méthodes de détection de l'intensité du faisceau absorbé utilisent respectivement les deux types de desexcitation :

- une détection de l'intensité de la fluorescence ;
- une mesure de la compensation en courant satisfaisant la neutralité de l'échantillon, suite à l'émission des électrons Auger et secondaires de l'échantillon.

La troisième méthode, plus directe, détecte l'intensité du faisceau transmis.

Sonder le magnétisme

Les microscopies électroniques peuvent être utilisées pour étudier l'état d'aimantation d'un objet, soit en relevant la déviation de la trajectoire du faisceau incident induite par le champ magnétique émanant de la structure observée (TEM → microscopie Lorentz, holographie électronique), soit en étudiant la polarisation des particules émises (SEM → SEMPA = SEM *with Polarization Analysis*), soit en polarisant en spin les électrons du faisceau incident (LEEM → SPLEEM = *Spin Polarized LEEM*). Cette dernière méthode est transposée au PEEM en utilisant la propriété de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD pour *X-ray Magnetic Circular Dichroism*). Le dichroïsme circulaire magnétique est la différence entre l'absorption, par un matériau magnétique, de la lumière polarisée circulairement à gauche et à droite.

Le PEEM-XMCD est décrit ici dans le cas où est observé l'état d'aimantation d'un métal de transition $3d$, tel que le permalloy.

Configuration électronique des métaux de transition $3d$

Les électrons d'un métal de transition $3d$ se répartissent entre

- les sous-couches de cœur $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p$, entièrement remplies ;
- les sous-couches périphériques $4s$ et $3d$.

Si l'atome est libre, la sous-couche $4s$ est entièrement remplie et la $3d$ partiellement.

Dans une structure solide, les atomes voisins influencent la distribution des électrons et il y a formation de bandes, d'autant plus larges que les électrons interagissent avec ceux des atomes voisins. Les électrons des niveaux de cœur restent localisés sur des états discrets ; ceux des sous-couches périphériques forment en revanche des bandes plus ou moins larges : la bande de valence est constituée des sous-couches $3d$ et $4s$ (Fig. 6.2a). Cette dernière étant particulièrement étendue (ses électrons sont en majeure partie responsables de la conduction), elle n'est donc plus remplie qu'à hauteur de 0,6 à 0,7 e^- par atome.

Structure fine des orbitales p

Le mouvement orbital de l'électron est vu, de son propre référentiel, comme un champ magnétique proportionnel à son moment orbital \mathbf{L} . Ce champ interagit avec son moment de spin $\mathbf{S} = \pm\hbar/2$: c'est le couplage spin-orbite. Il sépare chaque sous-couche en autant de niveaux d'énergie qu'il y a de valeurs de moment total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Il existe donc deux niveaux associés aux orbitales $2p$:

- $2p_{3/2}$, pour lequel \mathbf{L} et \mathbf{S} sont parallèles, appelé seuil L3 en spectroscopie ;
- $2p_{1/2}$, pour lequel \mathbf{L} et \mathbf{S} sont antiparallèles, appelé seuil L2.

Le premier niveau est deux fois plus peuplé que le second³ et de plus haute énergie.

Ferromagnétisme

L'interaction d'échange provoque le décalage en énergie de la bande $3d$ associée aux électrons de spin \uparrow ($3d_{\uparrow}$) de celle des spins \downarrow ($3d_{\downarrow}$). La première est donc plus remplie que la seconde, induisant un moment magnétique égal à la différence des spins \uparrow et \downarrow . C'est cette différence qui explique les propriétés ferromagnétiques du nickel, du cobalt et du fer (Fig. 6.4a).

Dans les alliages, les électrons de la bande de valence sont partagés et le nombre moyen d'électrons par atome remplit le même type de schéma de bande (Fig. 6.2a). En première approximation, l'aimantation spontanée ne dépend que du remplissage de la bande de valence et donc du nombre d'électrons par atome. C'est le principe de la courbe de Slater-Pauling, dont il a déjà été fait mention lors de la description du procédé de dépôt de l'alliage permalloy (Fig. 3.7b p. 52)⁴.

En conclusion, pour sonder l'aimantation d'un métal de cette catégorie, il faut avoir accès au remplissage des bandes $3d_{\uparrow}$ et $3d_{\downarrow}$.

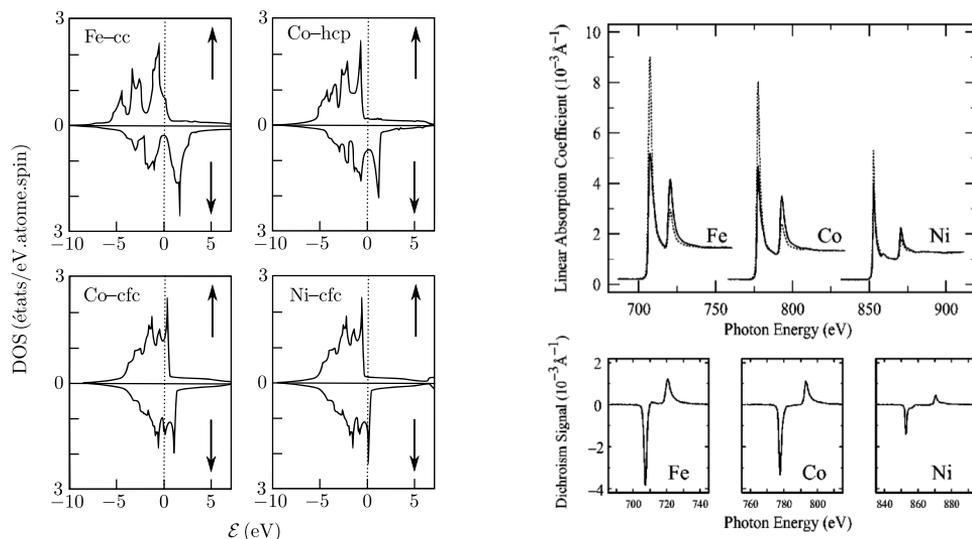
Principe du XMCD

Transitions électroniques d'intérêt

Les rayons X correspondent à l'excitation ou l'éjection d'électrons des niveaux de cœur. La bande $3d$ étant responsable du magnétisme des métaux de transition $3d$, la longueur d'onde sera choisie de manière à correspondre à la transition électronique d'un niveau de cœur vers la bande de valence (mode XAS). Une des règles de sélection imposées par la règle d'or de Fermi indique que les transitions autorisées vérifient $\Delta\ell = \pm 1$, où ℓ est le nombre quantique orbital. Les électrons excités vers la bande $3d$ ne peuvent donc provenir que des sous-couches p , ces derniers pouvant également atteindre la bande $4s$.

3. $2p_{3/2} : m_j = \{-3/2, -1/2, 1/2, 3/2\}$ et $2p_{1/2} : m_j = \{-1/2, 1/2\}$ où m_j est la projection du nombre quantique j quantifiant \mathbf{J} .

4. En réalité, le décalage des niveaux $3d_{\uparrow}$ et $3d_{\downarrow}$ varie selon leur propre remplissage : le champ issu de l'interaction d'échange est proportionnel à l'aimantation.



(a) La bande de valence est partagée entre les électrons $4s$, très délocalisés, et $3d$. Les densités d'états de ces derniers sont décalées selon leur spin en raison de l'interaction d'échange. La différence de remplissage des bandes \uparrow et \downarrow est responsable du moment magnétique de ces éléments (le 0 correspond à l'énergie de Fermi). Les courbes sont tirées de [139].

(b) La lumière polarisée sonde préférentiellement la bande de valence associée à un spin donné. S'en suit une différence d'intensité des pics d'absorption L3 et L2 du spectre XAS, selon l'hélicité des photons : + (trait plein) et - (pointillés). L'aimantation est ici dans le sens opposé à leur axe d'incidence et le signal dichroïque correspond à la différence d'absorption. Les courbes sont tirées de [140].

Fig. 6.4 – Métaux de transition $3d$ ferromagnétiques à température ambiante : densités d'états de la bande de valence, spectres XAS et XMCD aux seuils L3 et L2.

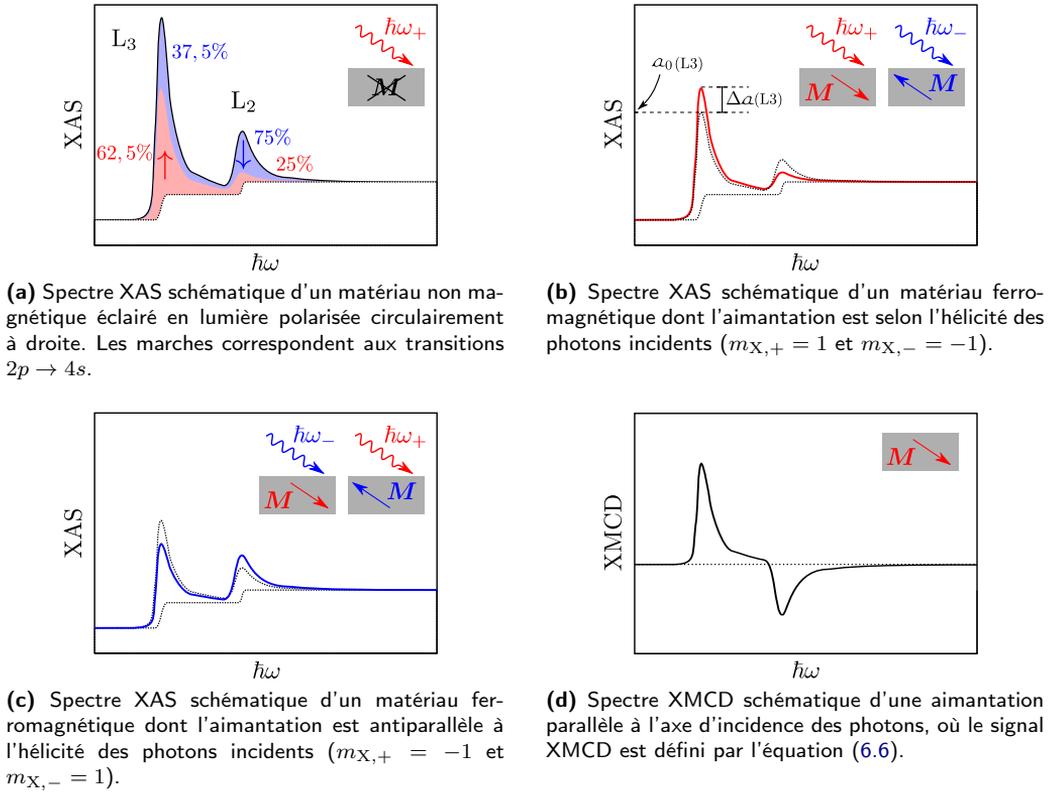


Fig. 6.5 – Principe du XMCD

La quantité de photons absorbés est proportionnelle :

- à la densité électronique des niveaux de cœur : l'absorption au seuil L3 est deux fois plus importante qu'au seuil L2 ;
- à la densité de ces états inoccupés : les photoélectrons servent de sondes pour observer le remplissage de la bande de valence.

En XAS, la densité d'états de la bande de valence au dessus du niveau de Fermi est retrouvée à chaque seuil sous la forme d'un pic d'absorption. Ce pic correspond donc majoritairement à la bande $3d$, mais aussi à la bande $4s$. Celle-ci est de densité faible et quasi constante ; elle peut donc être soustraite au pic d'absorption par une fonction marche, deux fois plus haute au seuil L3 qu'au seuil L2 (Fig. 6.5a).

La question est maintenant de savoir comment sonder séparément la bande de spin \uparrow de celle de spin \downarrow .

Polarisation des photoélectrons

Les électrons des niveaux d'où sont issus les photoélectrons sont sensibles au couplage spin-orbite. Par l'intermédiaire de ce couplage spin-orbite, le moment angulaire du photon peut être transféré au spin de l'électron qui l'absorbe. Les photoélectrons créés par l'absorption d'une lumière polarisée sont donc eux-mêmes polarisés en spin. On peut montrer que l'absorption de lumière polarisée à gauche excite 62,5% d'électrons de spin \uparrow et 37,5% de spin \downarrow au seuil L3, et 25% d'électrons de spin \uparrow et 75% de spin \downarrow au seuil L2. Inverser

la polarisation de la lumière revient alors à renverser la polarisation des photoélectrons.

Signal XMCD

Une autre règle de sélection impose des transitions électroniques sans changement de spin : un photoélectron de spin \uparrow sonde les états \uparrow inoccupés, et inversement. Si les bandes $3d_+$ et $3d_-$ sont remplies également, c.-à-d. que la probabilité de transition est équivalente pour les photoélectrons des deux spins, l'hélicité des photons n'intervient pas (Fig. 6.5a). Si en revanche le métal est magnétique, la lumière polarisée circulairement à droite (Fig. 6.5b) et à gauche (Fig. 6.5c) n'est pas absorbée de la même manière : c'est le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (Fig. 6.4b). Pour le nickel, la bande $3d_+$ est entièrement remplie. Seuls les photoélectrons de spin \downarrow sont absorbés. Le rapport d'intensité des deux pics d'absorption d'une lumière polarisée à gauche est donc de $\frac{37,5\%}{75\%} = 1$ et de $\frac{62,5\%}{25\%} = 5$ pour une lumière polarisée à droite.

Si la polarisation des photoélectrons se fait selon l'axe d'incidence des photons, la densité d'états vides est déterminée selon la direction de l'aimantation. Ainsi la polarisation circulaire, droite (+) ou gauche (-), des photons incidents entraîne une différence d'absorption proportionnel à un Δa , appelée dichroïsme circulaire magnétique, et à la projection sur l'axe d'incidence du faisceau de l'aimantation normalisée, m_X :

$$a_{\pm} = a_0 \pm m_X \Delta a, \quad (6.5)$$

où a_0 , l'absorption moyenne, et Δa ne dépendent que du matériau et de l'énergie du faisceau incident (Fig. 6.5b). Renverser l'hélicité des photons est donc équivalent à renverser l'aimantation du système.

Microscopie PEEM-XMCD

Résolution

En plus des aberrations chromatiques et sphériques des lentilles du microscope, la résolution latérale est diminuée par les effets de la topographie.

Les électrons émis selon un angle proche de celui de la colonne de détection ont plus de chances d'être collectés. Le signal mesuré sur les surface obliques est donc plus faible.

Par ailleurs, si la surface de l'échantillon n'est pas rigoureusement parallèle au collecteur, les lignes du champ électrique associé au potentiel d'extraction ne sont pas rectilignes au voisinage de la surface : un électron émis perpendiculairement à une surface n'est pas collecté à sa verticale. La rugosité, que l'on peut corrélérer à des effets de lignes de champ est donc responsable d'une distorsion de l'image [141].

Signal XMCD

Pour s'affranchir au mieux de l'influence de l'intensité incidente \mathcal{I} du faisceau de photons sur le signal dichroïque, le signal XMCD est défini ainsi :

$$\text{XMCD} = \frac{\mathcal{I}'_+ - \mathcal{I}'_-}{\mathcal{I}'_+ + \mathcal{I}'_-}, \quad (6.6)$$

où \mathcal{I}'_+ et \mathcal{I}'_- correspondent aux intensités des faisceaux d'électrons émis, de spin \uparrow et \downarrow respectivement.

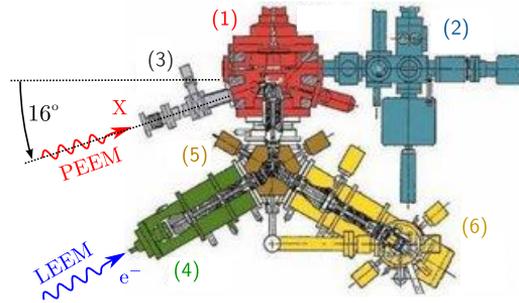


Fig. 6.6 – Microscope PEEM-LEEM de la ligne Spectroscopy d’Elettra (image elettra.trieste.it)

(1) chambre principale, (2) chambre de préparation, (3) optique du faisceau incident de lumière, (4) canon à électrons et optique du faisceau incident d’électrons, (5) séparateur de faisceau et (6) optique de formation de l’image.

Observation des parois

La nature des parois nucléées dans des nanofils de permalloy a été étudiée par PEEM-XMCD. Les observations ont été réalisées conjointement avec

- Olivier Fruchart, Ségolène Jamet et Nicolas Rougemaille, de l’Institut Néel ;
- Andrea Locatelli, Tevfik Onur Mentès et Benito Santos Burgos, du synchrotron Elettra (Trieste, Italie).

Le microscope

Les observations ont été réalisées sur la ligne *Nanospectroscopy* du synchrotron Elettra. Géré par Andrea Locatelli et Tevfik Onur Mentès, le microscope monté sur la ligne, un ELMITEC SPLEEM III combinant un LEEM et un PEEM (Fig. 6.6), offre une des meilleures résolutions latérales atteintes sur ce type d’instrument : 12 nm en LEEM et 40 nm en PEEM [142].

Caractéristiques

Le faisceau de lumière a une incidence rasante (16°) et délivre des photons largement polarisés elliptiquement sur la gamme d’énergie 50-1000 eV. Pour l’observation de l’aimantation de nanofils de permalloy, les seuils L3 et L2 du fer (706,8 et 719,9 eV) et du nickel (852,7 et 870,0 eV) peuvent être utilisés (Fig. 6.4b). Autour de ces valeurs, le pouvoir de résolution $\mathcal{E}/\Delta\mathcal{E}$ du monochromateur est proche de 3×10^{-3} .

Dans la chambre de mesure, la pression descend à des valeurs de l’ordre de 10^{-10} mbar. Le potentiel d’extraction peut y être ajusté selon le type de mesure et le travail de sortie du matériau observé.

Imagerie en PEEM-XAS

Effets mécaniques

Au niveau de résolution de ce microscope, le moindre mouvement mécanique des pièces est décelable. L’image semble se déplacer au cours du temps, ce qui limite la durée d’acqui-

sition. Or un rapport signal sur bruit important est nécessaire pour tirer pleinement partie de la résolution nominale du microscope, ce qui nécessite un long temps d'exposition.

Le compromis couramment employé consiste à réaliser plusieurs dizaines d'images successives, à recaler en post-production. Chacune des images est prise sur une dizaine de secondes, durée qui correspond à la meilleure conciliation entre les minimisations :

- de la déviation inhérente à la mécanique des pièces support, d'une part ;
- du bruit permettant une superposition correcte, d'autre part.

La post-production se fait par autocorrélation croisée, basée sur des scripts du logiciel d'analyse Igor développés par les responsables de la ligne.

Spécificité des nanofils cylindriques

Les images en absorption des nanofils mettent en évidence une particularité liée à leur diamètre dix fois supérieur à l'épaisseur des structures lithographiées plus usuellement imagées. Décrit une seule fois dans la littérature [143], cet aspect est particulièrement intéressant à utiliser à notre avantage.

Le diamètre des nanofils et le libre parcours moyen des photons (Fig. 6.1a) sont tous deux de quelques dizaines de nanomètres. L'absorption est donc importante, mais pas complète :

- une ombre apparaît à l'arrière d'un nanofil observé en PEEM-XAS (image en encart de la figure 6.7a) ;
- le contraste XMCD dans cette ombre est le résultat de l'émission par le silicium de la lumière transmise à travers le fil.

D'après l'équation de la transmission des photons (6.1), des informations de volume peuvent donc être extraites dans cette zone de l'image PEEM-XMCD. L'analyse du contraste n'est cependant pas directe et nécessite le développement d'un modèle et de simulations, développés plus loin (cf. section Outils d'analyse, p. 119).

En conclusion, si le PEEM-XMCD est initialement une technique de surface, ce signal ajoute une information supplémentaire de volume, proche de celle donnée par TXM. Avantage supplémentaire, l'incidence rasante du faisceau de photons allonge l'ombre d'un facteur $1/\sin 16^\circ \approx 3,6$, qui abaisse la résolution du microscope à 10 nm dans cette zone. L'étendue de cette ombre est en effet maximale lorsque le fil est éclairé en incidence transverse, ce qui permet également d'être sensible à la composante d'intérêt pour l'observation des parois.

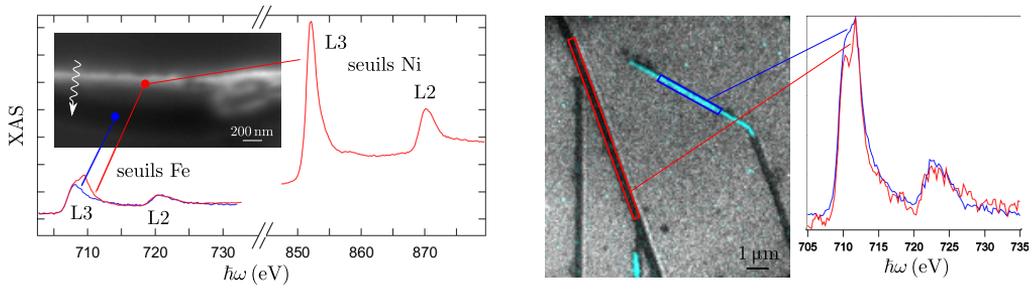
Spectroscopies XAS et XMCD

Une analyse préliminaire de l'absorption et du dichroïsme, mesurés directement sur les fils mais aussi dans leur zone d'ombre, a permis de préparer la prise d'images magnétiques.

Oxydation des métaux

Le spectre XAS réalisé à la surface des fils est caractéristique du nickel métal (Fig. 6.7a). Il présente en revanche un double pic au seuil L3 du fer, indiquant que ceux-ci sont en partie oxydés sur les quelques nanomètres qui sont sondés sous la surface. Le spectre en transmission, effectué dans l'ombre, ne montre en revanche aucun dédoublement du pic, ce qui prouve le caractère superficiel de l'oxydation du fer, classique dans le permalloy [144].

L'image PEEM-XPS réalisée au seuil des électrons $4f$ du Hf, dont le contraste est présenté en bleu ciel à la figure 6.7b, montre que la gaine de HfO_2 déposée de manière préventive ne recouvre en réalité que certaines sections des fils. L'analyse comparative



(a) La comparaison des spectres XAS sur le fil (rouge) et dans l'ombre du fil (bleu) met en évidence l'oxydation superficielle du fil. La flèche indique la direction des photons.

(b) La gaine de HfO_2 , indiquée en bleu ciel d'après une image PEEM-XPS au seuil $4f$ du hafnium, est intermittente. Sa présence ne semble pas jouer sur l'oxydation du fer.

Fig. 6.7 – Oxydation superficielle du fer

des spectres XAS sur les différentes zones semble cependant montrer que l'épaisseur de la couche de fer oxydé ne soit pas particulièrement affectée par cette absence de protection.

Choix de la longueur d'onde à utiliser

L'observation du dédoublement du pic au seuil L3 du fer est primordiale quant au choix de la longueur d'onde à utiliser pour réaliser les images PEEM-XMCD. C'est en effet au pic du seuil L3 du fer métal que le contraste XMCD et l'absorption totale sont optimaux⁵.

Quand le fer est oxydé, plusieurs pics se confondent à ce seuil, provoquant un décalage vers le bleu du maximum d'absorption. Le contraste XMCD à ce maximum est très faible et il est donc crucial de procéder à un ajustement de la longueur d'onde par XAS dans l'ombre.

Imagerie en PEEM-XMCD

Procédure

Préparation des échantillons

Les fils, dont les étapes de fabrication sont résumées au tableau 3.3 (p. 59), sont déposés sur des grilles de repérage de façon à situer les fils d'intérêt en microscopie optique. Fournies par Bruno Fernandez (Institut Néel), ces grilles trouvent une utilité supplémentaire : l'orientation du porte-échantillon du PEEM d'Elettra étant fixe, changer l'axe d'incidence des photons nécessite de sortir l'échantillon, de le tourner et le remonter ; des marques d'alignement sont alors nécessaires pour retrouver le fil, celles-ci étant espacées d'1 mm pour les principales et 100 μm pour les secondaires.

Des parois ont été créées en désaimantant les échantillons, similaires à ceux observés en MFM, par le procédé décrit dans le chapitre précédent (cf. section Nucléation contrôlée, p. 96).

5. Cet aspect sera discuté dans la section Analyse quantitative du contraste sur les images réalisées (p. 126).

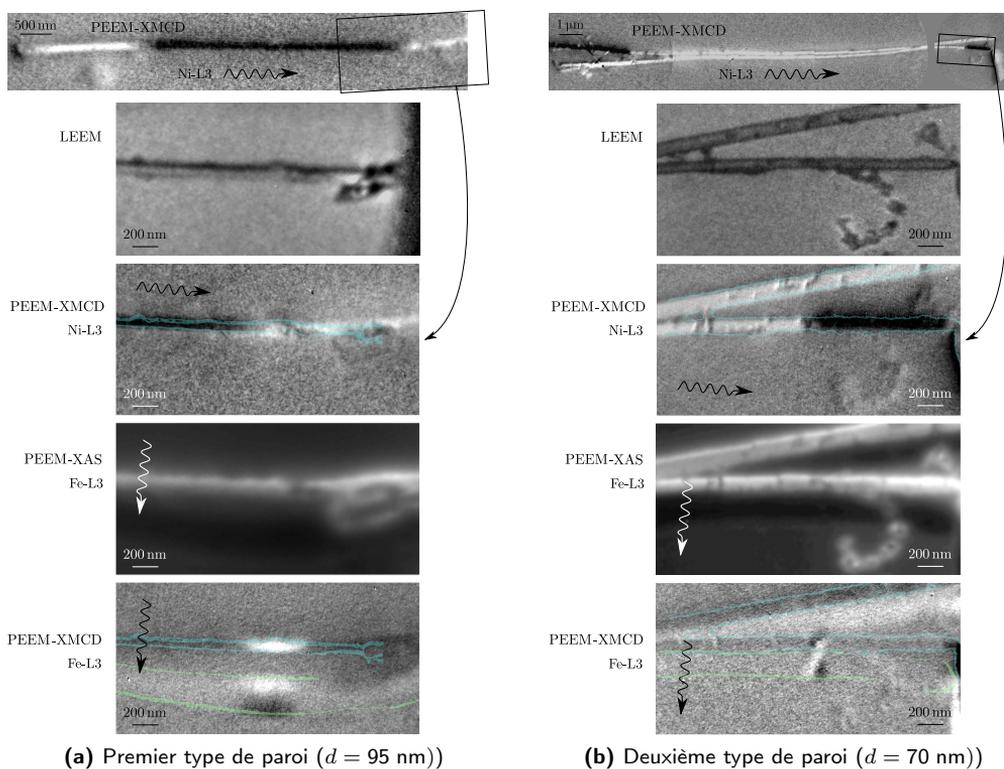


Fig. 6.8 – Imagerie PEEM-XMCD de parois magnétiques – L'imagerie PEEM-XMCD en incidence longitudinale permet de déterminer les sites où se trouvent les parois. L'image PEEM-XAS en incidence transverse du premier type de paroi montre que le fil y est surélevé : l'ombre est visible sur toute sa largeur. Le contraste dichroïque est alors lié à la composante transverse de l'aimantation dans la paroi, en surface sur le fil et en volume dans l'ombre.

Observation des parois

Chaque fil est dans un premier temps imagé en alignant son axe au faisceau, configuration dans laquelle les différents domaines apparaissent (Fig. 6.8).

Le fil est imagé à nouveau après rotation de l'échantillon de 90° , de manière à n'observer que la composante de l'aimantation transverse au fil. Dans cette configuration, les domaines ne montrent aucun contraste en dehors des modulations de diamètre et des extrémités de fils, ce qui confirme un axe facile strictement longitudinal. De leur côté, les sites des parois révèlent des zones de contraste, aussi bien sur le fil que dans son ombre.

Cinq parois ont pu être observées. Elles suggèrent *a priori* la présence de deux types différents, dont les deux images les plus représentatives sont données à la figure 6.8. Le contraste XMCD en incidence transverse (images du bas) y semble suffisamment résolu pour poursuivre sur une analyse des structures magnétiques observées.

Choix des fils à imager

Contrairement aux parois quasi-bidimensionnelles des nanobandes de faible épaisseur, le diamètre des nanofils autorise une configuration d'aimantation fortement non-uniforme dans le volume. La possibilité de coupler l'information de surface avec celle de l'ombre est donc importante l'identification formelle des parois observées.

L'intégralité de l'ombre n'est toutefois visible que si le fil est surélevé d'une hauteur $h \geq \tan 16^\circ d/2$. Un des types de parois a pu être imagée dans un fil avantageusement soulevé de la surface par la présence d'une poussière⁶.

Analyse et compréhension

Les parois imagées ont été analysées, de manière à permettre leur identification à un des types de parois décrits précédemment dans la littérature [14]. Dans le cadre de cette étude, S. Jamet et J.-C. Toussaint ont également développé un outil de simulation d'images PEEM-XMCD. Les observations ont ainsi pu être comparées quantitativement aux simulations obtenues pour les types de parois évoqués.

Outils d'analyse**Compréhension du contraste magnétique d'un fil**

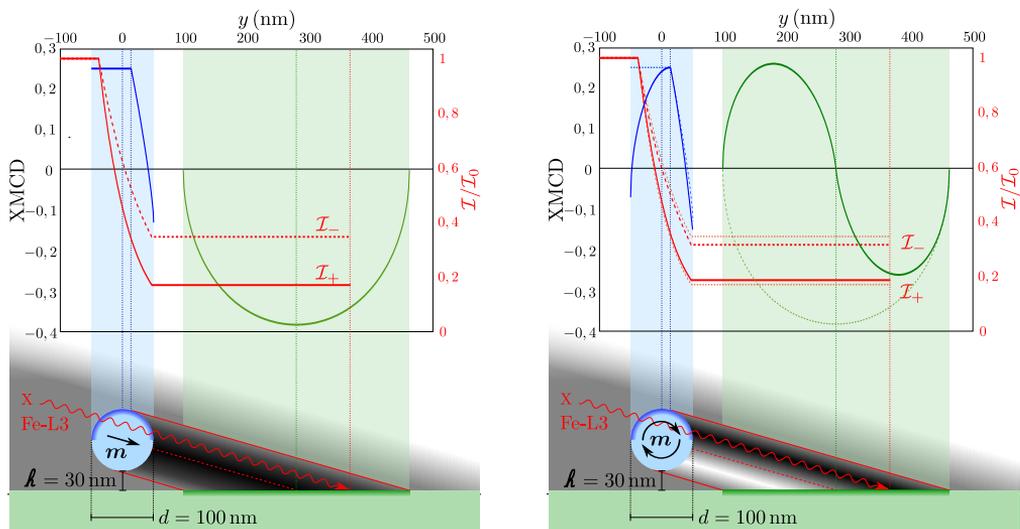
Avant de commencer l'analyse des structures magnétiques possiblement complexes des parois imagées, il convient de comprendre le contraste XMCD du cas le plus simple d'un fil hypothétique uniformément aimanté.

Les images PEEM d'un nanofil éclairé en incidence transverse présentent deux zones d'intérêt :

- la zone du fil (représentée en bleu à la figure 6.9a), dont le contraste est dû aux photoélectrons qu'il émet lui-même à sa surface ;
- celle de son ombre à la surface de silicium (représentée en vert), dont le contraste est dû à la baisse d'intensité du faisceau, absorbé en partie par le fil.

En PEEM-XMCD, la première donne des informations sur l'aimantation en surface du fil, l'autre sur son aimantation dans le volume, intégrée sur l'épaisseur e traversée. Le

6. Notons que le voisinage d'une excroissance de diamètre pourrait jouer le même rôle.



(a) Cette figure présente un modèle simple du contraste XMCD le long de l'axe transverse d'un fil, dont l'aimantation est uniformément alignée en direction et sens avec le faisceau incident. Les courbes issues du fil (bleue) et de son ombre (verte) sont tracées en appliquant le modèle (décrit en annexe E, p. 159) à un fil de permalloy de 100nm de diamètre, surélevé de 30nm et éclairé au seuil L3 du fer. Le contraste dépend entre autre des intensités \mathcal{I}_+ et \mathcal{I}_- des faisceaux de chaque polarisation qui sont transmis à travers la matière. Leur diminution exponentielle avec l'épaisseur e de matériau traversé est représentée en rouge pour le rayon X indiqué sur le schéma.

(b) Le contraste XMCD (bleu et vert) est calculé d'après le modèle pour un fil présentant une configuration orthoradiale indirecte (annexe E.4). Les paramètres utilisés à la figure 6.9a sont conservés et les courbes associées à la configuration uniforme sont rappelées en pointillés fins pour comparaison. Le rapport des deux est révélateur de la projection de l'aimantation le long du faisceau incident : aimantation en surface, sur la zone du fil éclairée directement ; aimantation dans le volume, dans l'ombre. Les intensités \mathcal{I}_+ et \mathcal{I}_- le long du trajet du rayon X indiqué sur le schéma sont également données et comparées à celles de la configuration uniforme.

Fig. 6.9 – Profil du contraste XMCD le long de l'axe y transverse au fil

contraste XMCD d'un nanofil uniformément aimanté le long de l'incidence des photons (\searrow) est présenté à la figure 6.9a. Son calcul analytique dans le cadre d'un modèle simplifié est décrit en annexe E. Ce modèle fait l'approximation de photoélectrons collectés verticalement, dans les mêmes proportions quelque soit l'inclinaison de la surface émettrice, et focalisés sans distorsion sur le plan de l'image.

Cette dernière présente un autre intérêt que la simplification des calculs : si l'aimantation est choisie alignée avec le faisceau incident, le contraste XMCD qui en résulte est maximal et sert de norme à celui de toute autre configuration magnétique.

Simulation d'images PEEM-XMCD

Une résolution analytique n'est pas envisageable pour les structures tridimensionnelles complexes des parois réelles des nanofils cylindriques. Pour une meilleure compréhension des images expérimentales, la valeur ajoutée par une étude micromagnétique est indispensable. Des simulations d'images PEEM-XMCD ont donc été réalisées dans l'équipe par Ségolène Jamet et Jean-Christophe Toussaint.

Le code d'éléments finis Feellgood, développé dans l'équipe, est dans un premier temps utilisé pour simuler la structure exacte des parois (voir section Simulations micromagnétiques d'un duo de paroi, p. 91). Les types de parois sont déterminés par l'initialisation de la configuration selon des structures simplifiées, transverse ou orthoradiale, qui privilégient respectivement les parois transverse-vortex ou point de Bloch, lorsque ces dernières forment un minimum local.

Le procédé d'obtention des images PEEM-XMCD est ensuite appliqué à cette configuration micromagnétique. Le fil est plongé dans un réseau dense de lignes symbolisant les trajets des photons. Les intensités des faisceaux des deux polarisations sont calculés le long de chaque ligne, en fonction de l'orientation locale de l'aimantation (6.1). Le libre parcours moyen des électrons secondaires étant de l'ordre de grandeur du maillage, la photoémission est alors uniquement générée à l'extrême surface (6.4).

Évaluation du diamètre des fils

La comparaison des images expérimentales et simulées requière une évaluation précise du diamètre des fils observés. Lors des simulations, dépendent de ce diamètre Pour les comparer avec les images expérimentales, les simulations requièrent d'utiliser le même diamètre. Dépendent de ce dernier :

- la stabilisation de la bonne structure de paroi, pour une comparaison qualitative ;
- le calcul exact de l'absorption intégrée, pour une confrontation quantitative.

Il est donc nécessaire d'évaluer avec précision le diamètre des fils dans lesquels les parois se situent.

L'image directe des fils ne permet pas une estimation précise de leur diamètre. La collecte des électrons est en effet statistiquement moins probable lorsque la surface de la structure observée fait un angle avec l'axe du collecteur : selon cet effet, le diamètre devrait apparaître plus faible que ce qu'il est. Cependant, les effets des lignes de champ, décrits dans la section Résolution (p. 114), ont tendance à décaler les électrons collectés de la verticale vers l'extérieur du fil, augmentant ainsi le diamètre apparent. Ces deux effets aux conséquences opposées dépendent des réglages de l'appareil, comme le diaphragme, l'énergie des électrons extraits, ou la tension d'extraction.

Dans l'ombre du fil en revanche, les électrons émis par la surface plane de silicium ne présentent pas ces biais de collecte. Ainsi, le diamètre du fil de la figure 6.8a, dont l'en-

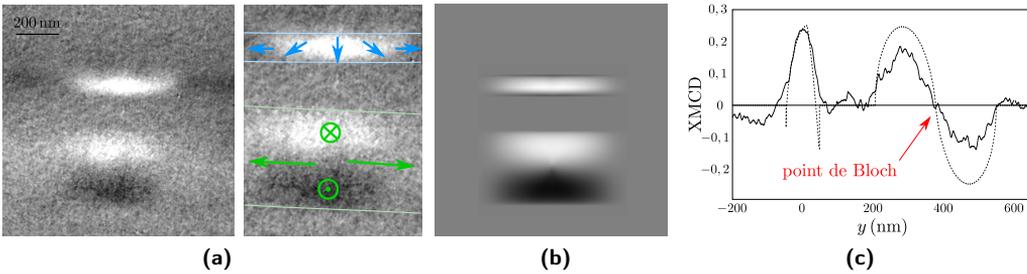


Fig. 6.10 – Structure de la paroi point de Bloch – (a) Zoom de l’image expérimentale du premier type de paroi (Fig. 6.8a), présent dans un fil de 95 nm de diamètre ; le contraste (schématisé par des flèches bleues sur le fil et vertes dans l’ombre) indique une circulation orthoradiale de l’aimantation, propre à la paroi point de Bloch. (b) L’image PEEM-XMCD simulée d’une paroi point de Bloch dans un nanofil de diamètre proche ($d = 100$ nm) confirme l’identification de cette paroi. (c) Le profil XMCD transverse extrait de l’image expérimentale (trait plein) est en bon accord avec celui calculé pour une aimantation orthoradiale (tirets) ; la baisse d’intensité du contraste mesuré dans l’ombre est en partie imputable au fond diffus (6.7).

semble de l’ombre est visible, y est évalué à 95 nm, tandis que son estimation directement sur le fil donne 130 nm. Il semblerait donc que les réglages du microscope privilégient les effets de lignes de champs. La diamètre du second fil (Fig. 6.8b) est quant à lui évalué à 70 nm.

Identification des parois

Paroi point de Bloch

L’image PEEM-XMCD en incidence transverse du plus gros fil est zoomée sur la paroi à la figure 6.10a. Elle présente un contraste blanc sur le fil, indiquant que la composante de l’aimantation de surface selon l’axe d’incidence des photons y est positive et globalement uniforme. Cette configuration magnétique de surface se retrouve par un contraste noir à la limite basse de l’ombre. En remontant dans cette ombre, c.-à-d. en s’enfonçant dans le fil, le contraste indique que l’aimantation conserve ce sens jusqu’au cœur du fil, puis en change dans la moitié basse. Ces observations semblent donc décrire une circulation de l’aimantation autour de l’axe longitudinal.

La seule possibilité de paroi avec une configuration orthoradiale est la paroi point de Bloch. L’identification de la paroi par ces arguments qualitatifs est confirmée par les simulations de S. Jamet et J.-C. Toussaint. L’image expérimentale est en effet en très bon accord avec l’image PEEM-XMCD simulée d’une paroi point de Bloch dans un fil de diamètre équivalent ($d = 100$ nm).

Cette conclusion valide pour la première fois l’existence d’une topologie de paroi qui diffère de toutes celles observées jusqu’alors dans les systèmes unidimensionnels.

Paroi transverse-vortex

La structure de la seconde paroi, agrandie à la figure 6.11a, est plus complexe à analyser. Le contraste noir/blanc à la surface du fil, retrouvé en blanc/noir à la limite de l’ombre en bas de l’image, suggère fortement la présence d’une circulation de l’aimantation autour d’un axe transverse au fil. Le fort contraste au milieu de l’ombre du fil indique

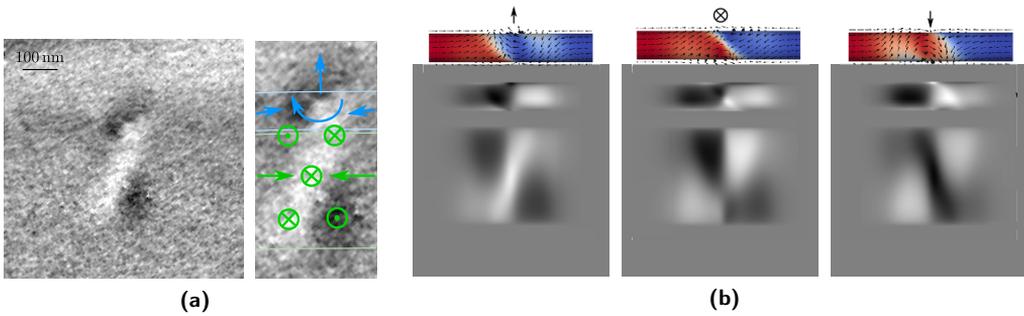


Fig. 6.11 – Structure de la paroi transverse-vortex – (a) Zoom de l’image du second type de paroi (Fig. 6.8b), présent dans un fil de 70 nm de diamètre. Le contraste blanc au milieu de l’ombre indique la présence d’un flux qui traverse le fil le long de la direction d’incidence des photons et donne son sens ; L’aimantation boucle : 1) autour de ce flux transverse (circulation visible sur le fil), et 2) autour de la direction d’aimantation des domaines (visible dans l’ombre). Ces critères évoquent l’identification de la paroi transverse-vortex, observation confirmée par les grandes similitudes affichées avec l’image PEEM-XMCD simulée de ce type de paroi dans un fil de diamètre $d = 70$ nm. (b) Dans cette identification, l’angle azimutal ψ de la paroi, c.-à-d. l’angle du flux qui traverse le fil, est un paramètre à ajuster.

effectivement la présence d’un flux qui traverse celui-ci perpendiculairement. Le signe du contraste que donne ce flux dans l’ombre (blanc) est cohérent avec celui aperçu à l’avant du fil (noir) et donne le sens de ce flux traversant. La partie haute de l’ombre indique également une circulation de l’aimantation autour de ce flux à son entrée dans le fil, d’une chiralité opposée. L’aimantation boucle également de chaque côté de la paroi (gauche et droite de l’image) autour de la direction d’aimantation des domaines.

Ces observations privilégient donc l’hypothèse d’une paroi transverse-vortex décrite dans le premier chapitre (p. 17), récemment observée par holographie électronique par Bizière *et al.* [35]. L’ordre de grandeur du diamètre du fil imagé ($d_{\text{TVW}} = 70$ nm) est cohérent avec l’enroulement prononcé autour des directions moyennes de l’aimantation, observé dans les parois transverse-vortex simulées. Ce diamètre est par ailleurs plus faible que celui des fils dans lesquels des parois point de Bloch sont observées ($d_{\text{BPW}} = 95\text{--}100$ nm), ce qui va dans le sens des prédictions de la littérature. Le diamètre critique $d_{c,\text{DW}}$ de transition entre les deux types de parois est cependant annoncé entre 20 et 40 nm pour le permalloy ($d_{c,\text{DW}} = 4$ à 8λ [14, 25]). Tel que discuté au chapitre 4 (p. 68), le champ transverse utilisé pour nucléer les parois est probablement à l’origine de la présence de la paroi transverse-vortex métastable à des diamètres supérieurs à ceux de son domaine de stabilité.

Contrairement à la paroi point de Bloch, la paroi transverse-vortex n’a donc pas de symétrie de rotation autour de l’axe du fil : elle s’organise autour d’un axe transverse, celui du flux qui la traverse. On s’attend donc à ce que son contraste PEEM-XMCD dépende fortement de l’angle azimutal de cet axe. L’image de gauche de la figure 6.11b est simulée à partir d’une paroi transverse-vortex, dans un fil de diamètre identique, dont le cœur est parallèle à la surface de l’échantillon. Sa similitude avec l’image expérimentale confirme l’identification du type de la paroi. Lorsque est appliquée à la paroi une rotation de π autour de l’axe du fil (image de droite), le contraste au centre de l’ombre change de signe, ce qui est cohérent avec le nouveau sens du cœur de la paroi. Le contraste devient bien

entendu nul quand ce dernier est quasiment perpendiculaire aux rayons (image centrale).

En conclusion, ces images prouvent l'existence des deux types de parois décrits dans la littérature par des calculs théoriques et numériques [14]. Dans les deux cas, les charges sont réduites en fermant le flux par une circulation de l'aimantation autour de la direction moyenne d'aimantation :

- celle des domaines, de chaque côté des parois ;
- celle du flux transverse au fil pour la paroi transverse-vortex.

De manière plus générale, cette circulation de l'aimantation est retrouvée dès lors que des charges sont présentes.

Autres configurations à circulation orthoradiale

Un fil monodomaine présente également des charges :

- aux extrémités des fils (cf. section **En bout de fil**, p. 62) ;
- à d'éventuelles modulations du diamètre.

Aux extrémités des fils

Les dimensions des fils observés au PEEM-XMCD se situent au-delà du diamètre critique marquant la transition de la zone d'influence prédominante de l'échange vers celle de l'énergie magnétostatique (4.9). On s'attend donc à observer un *curling* de l'aimantation à leurs extrémités.

La figure 6.12 présente un fil contenant une paroi de Bloch, c.-à-d. à aimantation orthoradiale, avantageusement située pour comparaison à proximité de l'extrémité du fil. Sur l'image PEEM-XMCD longitudinale (Fig. 6.12b), la diminution du contraste magnétique au bout du fil laisse présager d'une rotation localisée de l'aimantation hors de son axe principal. En incidence transverse (Fig. 6.12d), le contraste magnétique adopté par la paroi est retrouvé qualitativement en bout du fil, confirmant ainsi le *curling* de l'aimantation.

Le profil du contraste XMCD le long du fil, tracé en vert à la figure 6.12c, permet d'apprécier la symétrie de la paroi par rapport à un plan transverse au fil. A bout de fil en revanche, la variation du contraste est abrupt : l'aimantation adopte une configuration orthoradiale d'autant plus prononcée que l'extrémité du fil est proche.

Aux excroissances

L'observation des excroissances de diamètre a permis de mettre en évidence qu'une structure orthoradiale y est également adoptée.

Évoquée dans la partie traitant de MFM (Fig 5.14, p. 100), la variation du flux d'aimantation liée à la présence d'une modulation y impose la présence de charges magnétiques. *A priori*, ces charges peuvent être de surface, si l'aimantation reste uniformément longitudinale, ou de volume, si elle se réarrange dans le diamètre. La problématique est semblable à celle des extrémités de fils et la configuration non-uniforme observée ici s'explique par des arguments identiques à ceux qui y sont avancés.

Une excroissance est présentée en exemple figure 6.13. La variation du diamètre est particulièrement visible dans l'ombre en absorption (Fig. 6.13b). En PEEM-XMCD, un fort contraste y apparaît, synonyme que l'aimantation perd de son uniformité longitudinale. Ce contraste est identifié comme celui d'une configuration orthoradiale, indiquant que l'aimantation des excroissances s'enroule autour de l'axe longitudinal.

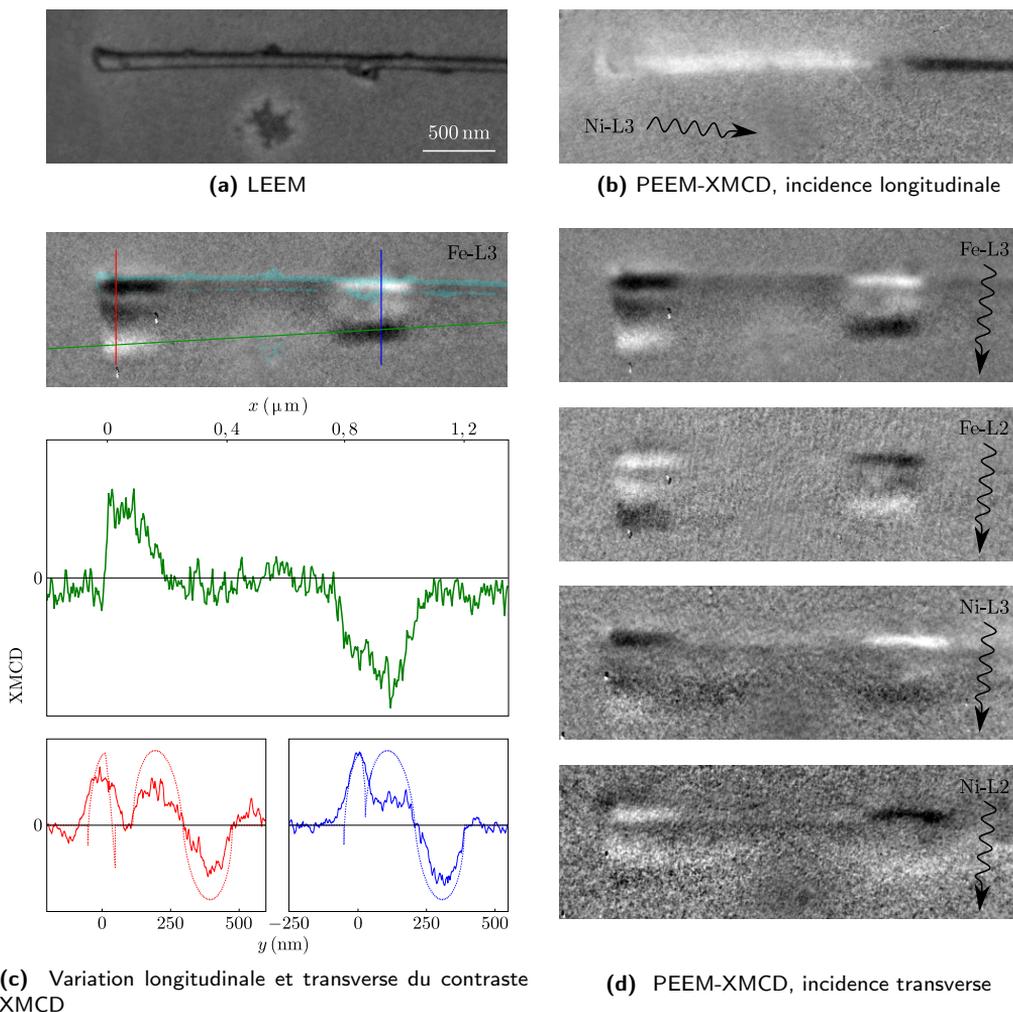


Fig. 6.12 – Curling en bout de fil et paroi point de Bloch – Une paroi point de Bloch 6.10 est située à proximité de l'extrémité du fil et permet une comparaison aisée du contraste dichroïque. Le profil XMCD le long du fil (courbe verte) montre la symétrie de la paroi observée, symétrie qui n'est pas retrouvée en bout de fil. Extrémité et paroi affichent en revanche le même type de contraste transverse (courbes rouge et bleue), proche de celui modélisé pour une configuration orthoradiale (courbes pointillées). Le contraste des images est cependant plus faible dans l'ombre que celui du modèle. Cette baisse d'intensité mesurée expérimentalement est en partie imputable à la collection d'électrons d'un fond continu (6.7). Comme le montre la succession d'images aux différents seuils du fer et du nickel, il est donc primordial de choisir une longueur d'onde qui soit un compromis entre un fort contraste dichroïque et une absorption réduite (cf. Tab. 6.1).

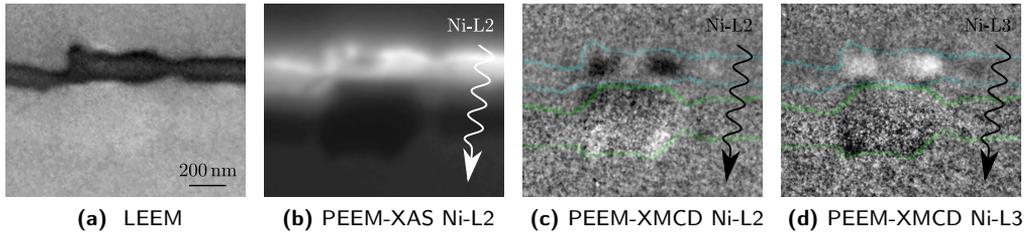


Fig. 6.13 – Configuration orthoradiale aux excroissances de diamètre – Inversion du contraste à l’arrière du fil Les excroissances de diamètre réalisées le long des fils présentent un contraste dichroïque typiquement orthoradial qui démontre le réarrangement de l’aimantation dans le volume des modulations. Le contraste diffère selon la longueur d’onde utilisée : au seuil L3 du nickel où l’absorption est la plus forte (Tab. 6.1), une inversion du contraste est visible à l’arrière du fil.

Analyse quantitative du contraste

Influence du seuil utilisé

Les images PEEM-XMCD de la figure 6.12d, réalisées dans les mêmes conditions aux seuils L3 et L2 du fer et du nickel, montrent l’importance du choix de la longueur d’onde à utiliser.

Pour optimiser le contraste XMCD (6.6), il faut choisir le seuil auquel les images sont réalisées de telle sorte que la différence des intensités d’électrons émises aux deux polarisations soit maximale, et leur somme minimale.

Cas général

Dans le cas classique d’un objet en éclairage direct, ces deux grandeurs sont proportionnelles au dichroïsme Δa pour la première et à l’absorption linéique moyenne a_0 pour la seconde (E.9). Ainsi la longueur d’onde optimale est celle qui maximise le rapport $\Delta a/a_0$, correspondant au signal XMCD d’un échantillon aimanté dans la direction d’incidence des photons. Pour le permalloy, ce seuil est le seuil L3 du fer (Tab. 6.1). Sur la première image de la figure 6.12d, réalisée à ce seuil, le bruit est en effet plus faible que sur les autres.

Cas particulier des nanofils

S’il est également nécessaire d’analyser le contraste dans l’ombre de l’objet, comme dans le cas de nanofils cylindriques, la minimisation de l’absorption moyenne est d’autant plus importante. Le contraste dans l’ombre est issu de la lumière transmise à travers le fil. Or un fil dans une configuration magnétique donnée absorbe d’autant plus le faisceau incident que son diamètre et l’absorption moyenne sont grands, augmentant donc d’autant le bruit dans la zone d’ombre. Contenant 80% de nickel, c’est aux seuils de ce métal que le permalloy absorbe le plus (Tab. 6.1). Les images PEEM-XMCD de la figure 6.12d réalisées à ces longueurs d’onde affichent effectivement un contraste particulièrement faible dans l’ombre. Ceci peut être poussé jusqu’à l’obtention d’un contraste nul dans cette zone, résultant de l’écrantage total de la lumière par le fil. L’image présentée à la figure 6.13d, réalisée au seuil L3 du nickel sur une excroissance du diamètre, en est un exemple : elle combine les effets néfastes d’une absorption linéique maximale (Tab. 6.1) et d’un diamètre important.

Tab. 6.1 – Absorption moyenne et dichroïsme du fer et du nickel purs, et de leur alliage $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (Py) et signal XMCD lorsque l'aimantation est alignée avec le faisceau

L'absorption et le dichroïsme des métaux purs à leurs seuils L3 et L2 respectifs sont tirés de la figure 6.4b [140].

Ces grandeurs sont calculées à ces seuils pour le permalloy en considérant la variation de volume molaire $\Delta\mathcal{V}/\mathcal{V} \approx 7\%$ des métaux purs et les contributions pré-seuil du nickel ($0,005 \text{ nm}^{-1}$) aux seuils du fer et post-seuil du fer ($0,017 \text{ nm}^{-1}$) aux seuils du nickel.

Enfin, le signal XMCD (6.6) en surface d'un film de permalloy uniformément aimanté dans la direction des photons (\searrow) est calculé.

seuil	$\hbar\omega$ (eV)	$a_{0,\text{pur}}$ (nm^{-1})	Δa_{pur} (nm^{-1})	$a_{0,\text{Py}}$ (nm^{-1})	Δa_{Py} (nm^{-1})	$\text{XMCD}_{\searrow_{\text{Py}}}$
Fe-L3	706,8	0,071	0,020	0,016	0,004	-0,25
Fe-L2	719,9	0,036	-0,006	0,009	-0,001	0,13
Ni-L3	852,7	0,046	0,008	0,039	0,006	-0,15
Ni-L2	870,0	0,020	-0,002	0,019	-0,002	0,08

Cette absorption importante, associée au fort diamètre de l'excroissance, est par ailleurs reponsable de l'inversion du contraste visible à l'arrière du fil, tel que prévu dans le modèle simplifié d'une aimantation uniforme (E.20).

Comparaison du modèle aux images

Modèle du contraste d'un curling

Le profil XMCD d'un fil dont l'aimantation est strictement orthoradiale est calculé à l'aide du modèle décrit précédemment (voir annexe E.4, p. 164). L'hélicité de l'enroulement est choisi antiparallèle à l'axe du fil et son enroulement purement orthoradial.

Le type de profil XMCD obtenu est présenté à la figure 6.9b et montre des similitudes avec celui des images expérimentales de paroi point de Bloch, extrémités de fil et excroissances de diamètre.

Paramètres d'ajustement

La comparaison de ce profil avec celui extrait de l'image expérimentale de la paroi point de Bloch 6.10c est obtenue en prenant les valeurs numériques adéquates

- de l'absorption linéique moyenne et du dichroïsme du permalloy éclairé au seuil L3 du fer, résumés au tableau 6.1 ;
- du diamètres des fils, estimé à $d = 95 \text{ nm}$ dans l'ombre de l'image PEEM-XAS ;
- de l'élévation du fil au dessus de la surface, ajustée à $\sphericalangle = 61 \text{ nm}$.

Cette comparaison a été réalisée à nouveau sur les paroi et bout de fil de la figure 6.12, en ajustant le diamètre à $d = 100 \text{ nm}$ et la hauteur du fil à $\sphericalangle = 10$ et 35 nm respectivement (Fig. 6.12c).

Discussion

Dans l'ensemble, les courbes issues du modèle sont en bon accord avec celles des images. Le contraste mesuré expérimentalement dans l'ombre est cependant plus faible que prévu.

Cet effet prévisible provient de l'émission électronique du silicium à la surface de l'échantillon. Les électrons forment un fond diffus dont l'intensité $\mathcal{I}'_{\text{fond}}$ vient s'ajouter

à la somme des signaux \mathcal{I}'_{\pm} collectés. Le signal mesuré expérimentalement XMCD_{exp} est en réalité d'autant plus faible que peu d'électrons sont émis :

$$\text{XMCD}_{\text{exp}} = \frac{\mathcal{I}'_{+} - \mathcal{I}'_{-}}{\mathcal{I}'_{+} + \mathcal{I}'_{-} + 2\mathcal{I}'_{\text{fond}}}. \quad (6.7)$$

L'intensité \mathcal{I}_1 du faisceau de photons à la sortie du fil étant plus faible que l'intensité initiale \mathcal{I}_0 , l'effet du fond diffus se fait plus sentir dans l'ombre que sur le fil.

Plusieurs hypothèses peuvent s'ajouter à la contribution du fond diffus :

- la présence d'une composante longitudinale, négligée dans le modèle et donc considérée comme constante lorsque les profils sont normalisés à leur *maxima* respectifs : elle augmenterait à mesure que la distance au centre du fil diminue ;
- l'angle de spirauté ψ de la configuration orthoradiale, égal à zéro dans le modèle.

La structure des parois : une problématique non résolue

Les structures de parois dans les systèmes unidimensionnels ont été largement étudiées par le passé. Leur connaissance est cependant encore floue et appelle quelques éclaircissements. Comme pour toute structure tridimensionnelle, le problème de la représentation des données est posé. Différents travaux se focalisent sur différentes caractéristiques et conduisent à des descriptions et des appellations différentes pour un même objet. Il n'existe à ce jour aucune synthèse des études jusqu'ici réalisées.

Prenons pour exemple le premier type de paroi observé (Fig. 6.10). Si tout le monde s'accorde sur sa structure, plusieurs noms lui sont donnés dans la littérature : notre paroi point de Bloch est ainsi parfois appelée "paroi à *curling* localisé" ou "paroi vortex". Le second type de paroi (Fig. 6.11), appelé *transverse-vortex* dans ce manuscrit, est quant à lui souvent nommée uniquement par son caractère transverse, même à gros diamètre. Tournons le fil d'un quart de tour et c'est une paroi vortex telle qu'on la connaît dans les bandes que nous observons. Il semble alors peu judicieux d'appeler l'autre type de paroi par cette caractéristique. Une circulation de l'aimantation y est effectivement observée, mais elle apparaît dans les deux cas.

À l'heure actuelle, la structure des parois *transverse-vortex* plus particulièrement est loin d'être parfaitement connue. Sa structure tridimensionnelle complexe appelle à continuer les efforts en étudiant les différentes circulations de l'aimantation par des coupes de simulations magnétiques ou des observations PEEM-XMCD. Notamment : observe-t-on un asymétrisation de cette paroi, lorsque les dimensions du système augmentent, suivant ainsi le comportement de son homologue des nanobandes ? À cette question, Bizière *et al.* [35] semblent répondre par l'affirmative. Dans leur étude par holographie électronique, l'augmentation du diamètre du fil semble avoir pour conséquence de couler légèrement le flux autour duquel la paroi s'organise dans l'axe du fil. Les simulations micromagnétiques réalisées dans l'équipe par Ségolène Jamet et Jean-Christophe Toussein, et l'extraction systématique de certains paramètres géométriques, montreraient en revanche que ce flux reste strictement transverse, même en poussant le diamètre à $\approx 30\lambda$.

Il convient donc, d'une part, de réduire la nomenclature ; et d'autre part, de démêler de manière précise l'évolution des structures de ces parois avec les dimensions du système. À ce sujet, la construction à base de simulations d'un diagramme de phase des types stables et métastables de parois a été commencée dans l'équipe (O. Fruchart, S. Jamet,

N. Rougemaille, J.-C. Toussaint). Ce diagramme, commun aux nanofils et aux nanobandes, comprendrait les domaines de stabilité de l'ensemble des types de parois lorsque l'épaisseur et la largeur du système unidimensionnel évoluent. Puisqu'il n'y a pas de transition abrupte entre les dimensions des fils et des bandes, il convient en effet d'adopter un vocabulaire commun pour décrire les parois qui se trouvent dans l'un et l'autre.

Conclusion et perspectives

La physique sous-jacente aux parois magnétiques dans les nanofils cylindriques est un sujet récent et, au vu du nombre croissant de contributions publiées dans la littérature et présentées en conférence, en plein essor. Son étude est motivée par la perspective de la réalisation du concept de mémoire *racetrack* tridimensionnelle proposé par IBM. Elle nécessite une certaine interdisciplinarité puisqu'elle fait appel à des compétences complémentaires à la physique, à l'interface avec les mathématiques appliquées, mais aussi avec la chimie. Les membranes nanoporeuses, dans lesquelles des nanofils sont déposés électrolytiquement, offrent en effet une voie attractive pour tenter de réaliser cette mémoire : elles sont les seules à répondre à l'exigence de la fabrication de réseaux denses de nanofils de grand rapport d'aspect, critère indispensable pour que le stockage puisse atteindre une densité surfacique conséquente. Plus particulièrement, le choix de l'alumine permet de les synthétiser en réseaux ordonnés et de faire varier longitudinalement les dimensions du système. Sur le plan fondamental, la géométrie cylindrique des nanofils ainsi réalisés implique des configurations micromagnétiques différentes de celles connues dans les nanobandes, plus généralement étudiées. Elle ouvrirait la voie à la manipulation de parois sans inertie, ainsi qu'à l'apparition d'une nouvelle topologie de paroi dont la propagation est estimée très rapide. C'est de ce côté fondamental que se place cette thèse : le but n'est pas ici la réalisation d'une mémoire tridimensionnelle mais bien l'étude de la physique qui se cache derrière.

La mémoire *racetrack* nécessiterait d'une part de déplacer des parois dans ces réseaux de fils et d'autre part de les piéger et les dépiéger, le tout de manière contrôlée. Dans ce travail, quelques points bloquants ont été attaqués.

La première problématique évoquée dans ce manuscrit concerne les interactions magnéto-statiques intervenant dans ces réseaux denses. En enterrant les parois dans l'épaisseur du matériau, l'influence de l'aimantation globale du réseau, liée aux charges présentes en surface aux extrémités des fils, devient importante. En plus de cet effet à longue distance, il faut envisager des interactions de plus courte portée entre parois se propageant dans des fils voisins. Contrôler la propagation impose donc de réduire au possible l'intensité de ces deux types d'interaction.

Deux voies peuvent être envisagées : réduire la charge des objets magnétiques ou augmenter la distance entre eux. Dans la perspective de réaliser une mémoire et afin de conserver une densité surfacique de stockage élevée, la première solution est à privilégier. Nous avons donc proposé de réduire le diamètre des fils sans modifier le pas du réseau, en ajoutant une étape d'ALD lors de la synthèse. Ce procédé de dépôt appliqué à la fabrication de

réseaux de fils métalliques est connu depuis plusieurs années, mais n'avait encore jamais été utilisé pour des considérations liées au magnétisme.

L'interaction à longue portée a été évaluée expérimentalement en mesurant les cycles d'hysteresis des réseaux de fils au VSM. Son intensité est celle ressentie en bout de fil, puisque c'est là que se fait la nucléation des parois, processus limitant le renversement des fils. Ces cycles d'hysteresis sont très largement étudiés. L'apport de cette thèse au sujet provient du développement d'un modèle analytique qui vient raffiner ceux existant dans la littérature. Modèle et expériences s'accordent et démontrent l'efficacité de l'ajout d'une étape d'ALD pour **réduire les interactions magnétostatiques**.

Pour tenter de mettre en évidence les interactions à courte distance entre parois, des cycles de première aimantation ont été mesurés au VSM à partir de systèmes désaimantés contenant un grand nombre de parois. Ces courbes sont les premières effectuées sur ce type de système. L'influence de l'aimantation globale y est nette et modélisable par une expression simple du champ dipolaire. La compréhension et l'analyse des autres influences a nécessité une réflexion plus poussée. Le piégeage de deux parois transverses présentes chacune dans un fil a été modélisé analytiquement et comparé à des simulations réalisées dans le groupe. Évalué à quelques dizaines de milliteslas, ce piégeage n'apparaît pas dans les mesures expérimentales. Des simulations ont en effet montré l'existence, à des champs bien inférieurs, d'un mécanisme complexe de dépiégeage en avalanche impliquant un grand nombre de parois. Si un codage à moment nul peut résoudre la partie du problème relative à l'aimantation globale du réseau, les interactions plus localisées intervenant entre parois seraient donc toujours problématiques. La réduction des interactions par une méthode telle que celle proposée reste donc indispensable.

Si les résultats précédents ont été obtenus en mesurant le comportement macroscopique des réseaux de fils, l'étude des parois proprement dites nécessite de les observer individuellement. Les fils ont ainsi été libérés de leur membrane et déposés sur des surfaces. La quasi inexistence d'études sur le sujet des parois dans les nanofils cylindriques provient de la difficulté d'en nucléer une sans que le champ nécessaire ne la propage jusqu'à l'extrémité du fil. Deux stratégies ont été adoptées. La première consiste à se servir de la courbure aléatoirement donnée à certains fils lors de la dispersion pour se référer à la méthode de nucléation couramment employée pour les nanobandes. La seconde consiste à utiliser le procédé de modulation du diamètre des fils, développé au laboratoire en partie au cours de cette thèse, pour créer des excroissances de diamètre encadrant une section de diamètre constant. Une paroi nucléée dans cette section de diamètre plus faible y reste alors piégée.

Pour démontrer la faisabilité de la mémoire *racetrack*, il est indispensable de connaître les forces motrices de propagation entre et à travers les sites de piégeage choisis, ici des constriction du diamètre. Les **champs de propagation quasi-statiques** évalués dans cette thèse par des mesures MFM sur fils isolés, sont les premiers mesurés sur des systèmes à géométrie cylindrique. Avec une moyenne de l'ordre de quelques milliteslas, les champs nécessaires pour déplacer une paroi dans les sections de diamètre constant s'avèrent bien inférieurs à ceux permettant de déloger une paroi piégée à une constriction, et ce malgré une distribution assez large. On retrouve par ailleurs, dans l'analyse des courbes de première aimantation des réseaux de fil décrites précédemment, un piégeage d'intensité semblable.

L'étape suivante est naturellement l'étude de la dynamique de propagation. Il est pour cela primordial de déterminer le type des parois qui interviennent dans ces nanofils. Le comportement sous force motrice des parois transverse-vortex et point de Bloch prédites par la théorie et les simulations serait en effet radicalement différent. C'est dans l'objectif

d'identifier ces deux types de parois qu'ont été réalisées des observations PEEM-XMCD de parois au repos. Le contraste magnétique qui apparait dans l'ombre projetée par les fils, dépendant de l'aimantation dans le volume, a été utilisé en combinaison avec celui plus classiquement mesuré à leur surface. Bien que déjà mentionnée dans quelques études, l'information en transmission n'avait jusqu'à maintenant jamais été employée quantitativement pour déterminer la structure interne d'objets tri-dimensionnels, inaccessibles par des méthodes classiques de microscopie. Ces observations ont permis de **confirmer les deux types de parois prédites**. Cette confirmation est particulièrement stimulante puisqu'elle fournit pour la première fois une preuve de l'existence de la paroi point de Bloch, paroi ne possédant aucun équivalent topologique dans les bandes plates et dont la vitesse surpasserait celles qui y ont été mesurées jusqu'à maintenant.

Les travaux de cette thèse ont donc permis d'ouvrir un sujet, qui fait maintenant l'objet de collaborations et dont plusieurs doctorants du laboratoire prennent la suite.

L'un des résultats de cette thèse est la démonstration du fait que les parois peuvent être propagées pour des valeurs de champs modérées, ce qui ouvre la voie à l'étude de la **dynamique de propagation**. Ce sujet fait l'objet de la thèse d'Alexis Wartelle.

D'après la théorie et les simulations, la mobilité d'une paroi est fortement dépendante de son type : la paroi transverse-vortex se propagerait proportionnellement à la constante d'amortissement dès l'application d'une force motrice même faible (typiquement 10 m/s) ; la paroi point de Bloch en revanche, particulièrement stable en raison d'un blocage topologique de sa configuration d'aimantation, ne serait donc pas sujette à la chute drastique de mobilité (*Walker breakdown*) et pourrait atteindre des vitesses de l'ordre du kilomètre par seconde. Les mobilités des deux types de parois identifiées pourront ainsi être mesurées, dans un premier temps sous champ, afin de vérifier expérimentalement ces prédictions.

Plus particulièrement, le comportement de la paroi point de Bloch constitue un sujet d'étude intéressant. Ce type de paroi possède un degré de liberté supplémentaire : sa chiralité, que nous savons maintenant identifiable en PEEM-XMCD. Or il est attendu que deux parois de chiralités opposées (resp. de même chiralité) soumises à un même champ (resp. à des champs de sens opposé) se propagent à des vitesses différentes. La chiralité la moins favorable se renverserait à un champ donné, de l'ordre de quelques milliteslas, qui peut être vu comme un *Walker breakdown* inversé. Ces considérations pourront être démontrées expérimentalement en identifiant les chiralités de parois après propagation, selon le sens de cette dernière.

La propagation sous courant, envisageable par la suite, nécessitera de relever le défi d'une bonne dissipation de la chaleur générée. Il est attendu que ce problème, bien connu des physiciens travaillant sur les nanobandes, soit d'autant plus important pour les nanofils que la géométrie des ces derniers impose une faible surface de contact avec le matériau support.

Les résultats attendus dans ces études de la physique des parois reposent sur les efforts fournis sur la **synthèse des fils**, continués par le travail de Raja Afid.

Le dépôt d'un alliage Fe-Ni d'une composition donnée (20-80) a été mis en place au cours de cette thèse en raison notamment de l'annulation des anisotropies magnétocristallines et magnétoélastiques à cette composition. Un alliage $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ peut également être envisagé pour les mêmes raisons. Par ailleurs, augmenter la qualité du matériau, par exemple par un dépôt pulsé, permettrait non seulement de réduire la valeur moyenne des champs de propagation en diminuant le piégeage dû aux défauts structurels, mais surtout de diminuer la largeur de leur distribution, encore trop importante à l'issue du travail présenté ici.

Le procédé de modulation du diamètre des pores a également été développé et l'importance

du piégeage à une constriction créée par ce biais a été démontrée. Il faut dorénavant optimiser la forme de la modulation afin d'adapter l'intensité de ce piégeage, l'objectif étant de démontrer des processus robustes de déplacement des parois, d'un site à l'autre exactement.

Par ailleurs, les nanofils ne sont pas les seuls objets unidimensionnels qu'il est possible de fabriquer en membrane d'alumine. **Les nanotubes**, sur lesquels porte la thèse de Michal Stano, sont également des systèmes d'intérêt pour le physicien et sont de plus en plus étudiés par la communauté du magnétisme. De même que pour les nanofils, deux types de parois y sont prédits. Leur domaine de stabilité ne dépend plus uniquement du diamètre extérieur puisque cette topologie de système inclut un degré de liberté supplémentaire : le diamètre intérieur. A nouveau système, nouveau diagramme de phase, qu'il faut donc chercher à dresser.

Enfin, l'ensemble de ces études expérimentales est mené en parallèle avec un travail de fond concernant la compréhension des phénomènes physiques. Ces études théoriques s'appuient sur le développement de **simulations micromagnétiques** utilisant notamment le code d'éléments finis *Feelgood*. La thèse de Ségolène Jamet a notamment permis de comprendre les observations MFM et PEEM-XMCD, observations peu triviales à analyser en raison du caractère tridimensionnel des parois. Elle s'est également penchée sur la problématique de la classification des parois, et a participé à la proposition d'un diagramme de phase réunissant les parois présentes dans les bandes et les nanofils. Enfin, la forme des constriction du diamètre à adopter pour jouer sur la robustesse de la propagation est également traité. De son côté, Magali Sturma s'intéresse dans une partie de sa thèse à ce qu'il advient de la densité de courant à une modulation de diamètre et son influence sur le couple de transfert de spin.

Annexes

Annexe A

Généralités du magnétisme

Énergies liées au magnétisme

L'aimantation $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ d'un système adopte une configuration qui minimise localement l'énergie \mathcal{E} du système. Cette énergie totale regroupe différentes énergies, dont l'origine est magnétostatique ou électrostatique. Pour les définir, il peut être préférable d'exprimer la configuration magnétique sous la forme d'un vecteur unitaire $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, qui s'affranchit de la norme de l'aimantation, égale à l'aimantation à saturation M_s , une constante intrinsèque au matériau :

$$\mathbf{M} = M_s \mathbf{m}.$$

Échange

L'interaction d'échange résulte de la combinaison du principe d'exclusion de Pauli et de l'énergie électrostatique. Elle n'est que de courte portée, n'agissant sur l'ensemble que par effet de chaîne, et tend pour un un matériau ferromagnétique à aligner parallèlement les moments magnétiques en uniformisant l'aimantation.

Son énergie \mathcal{E}_{ex} s'écrit :

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j \neq i} n_{ij} \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j,$$

où \mathbf{m}_i et \mathbf{m}_j sont les moments magnétiques normalisés de deux atome voisins i et j . Cette expression peut se réécrire ainsi :

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{H}_{\text{ex},i},$$

où $\mathbf{H}_{\text{ex},i} = \sum_{j \neq i} n_{ij} \mathbf{m}_j$ est le champ local ressenti par l'atome i issu des interactions avec l'ensemble de ses plus proches voisins. L. Néel et C. Kittel notèrent que dans une formalisation de milieu continu, valide quand la direction d'aimantation varie peu de site atomique à site atomique, cette énergie peut se réécrire comme la somme des gradients des moments :

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = A \iiint (\nabla \mathbf{m})^2 \quad (\text{A.1})$$

avec A un coefficient d'échange qui caractérise l'intensité des interactions d'échange dans un matériau donné, relié aux $n_{i,j}$. L'intensité de cette interaction, d'origine coulombienne, dépend de la distance entre les atomes autour desquels les électrons gravitent. Dans un

crystal de symétrie cubique dont la distance entre plus proches voisins est a et dont les atomes ont la même aimantation M_s , ce coefficient s'écrit :

$$A = \frac{\mu_0 T_C M_s^2 a^2}{12C}$$

où T_C et C sont respectivement la température et la constante de Curie. Pour les matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse, les valeurs de cette constante sont donnés au tableau 1.1.

Énergie magnétostatique

Ce type d'interaction, également appelée dipolaire, intervient entre les moments magnétiques d'un matériau. Elle est faible à courte portée mais reste importante une fois intégrée et dominée sur l'échange lorsque la distance r est plus grande que celle des plus proches voisins. L'expression de son énergie est :

$$\mathcal{E}_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \iiint \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d, \quad (\text{A.2})$$

et H_d est le champ démagnétisant issu de la distribution d'aimantation. Celui-ci ne peut être exprimé simplement que dans le cas très particulier où l'on suppose l'aimantation rigoureusement uniforme. On a alors :

$$\mathbf{H}_d = -[N]\mathbf{M} \quad (\text{A.3})$$

avec $[N]$ un tenseur 3×3 de coefficients de champ démagnétisant de trace 1 ($N_x + N_y + N_z = 1$). Il en résulte la constante dipolaire

$$K_d = \frac{1}{2}\mu_0 M_s,$$

dont les valeurs sont donnés au tableau 1.1 pour le nickel, le cobalt, le fer et le permalloy.

Dans le cas de systèmes limités par une surface polynomiale de degré inférieur ou égal à 1 (couches, cylindres à base elliptique, ellipsoïdes) et considérés dans un repère dont les axes sont les axes géométriques principaux du système, les coefficients sont nuls en dehors de la diagonale. Le champ démagnétisant et la densité d'énergie dont il dérive s'écrivent alors respectivement

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{d,i} &= -N_i M_s \\ \text{et } E_{d,i} &= N_i K_d. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

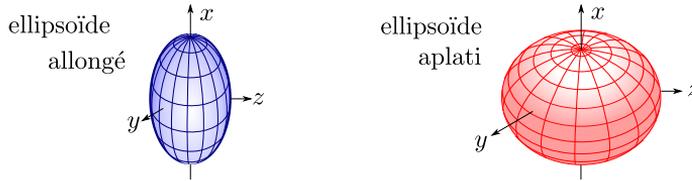
Les coefficients N_i sont connus pour des formes à la géométrie simple (Tab. A.1). Pour un nanofil cylindrique, $N_{\parallel} = 0$ et $N_{\perp} = 1/2$.

Anisotropie magnétocristalline

Cette énergie résulte de l'interaction des moments magnétiques avec les charges de leur environnement. L'aimantation s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, d'où l'expression d'anisotropie magnétocristalline. Cette énergie, qui dépend de la symétrie du réseau, peut s'exprimer par un développement en fonctions

Tab. A.1 – Coefficients démagnétisants de systèmes limités par une surface polynomiale de degré ≤ 1 et d'axe x [145, 146]. b et c sont les demi-axes de l'ellipse de base du cylindre ; a , b et c les demi-axes des ellipsoïdes.

ellipsoïde	N_x	N_y	N_z
sphère	1/3	1/3	1/3
couche infinie	1	0	0
cylindre infini à base elliptique	0	$c/(b+c)$	$b/(b+c)$
ellipsoïde allongé ($\nu = c/a < 1$)	$\frac{\nu^2}{1-\nu^2} \left[\frac{1}{\sqrt{1-\nu^2}} \operatorname{argsh} \left(\frac{\sqrt{1-\nu^2}}{\nu} \right) - 1 \right]$	$\frac{1}{2}(1 - N_x)$	$\frac{1}{2}(1 - N_x)$
ellipsoïde aplati ($\nu = c/a > 1$)	$\frac{\nu^2}{\nu^2-1} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\nu^2-1}} \arcsin \left(\frac{\sqrt{\nu^2-1}}{\nu} \right) \right]$	$\frac{1}{2}(1 - N_x)$	$\frac{1}{2}(1 - N_x)$



Tab. A.2 – Énergie magnétocristalline d'un réseau cubique – Composantes de l'aimantation normalisée m et densité d'énergie magnétocristalline E_m lorsque l'aimantation est orientée selon certains axes cristallographiques remarquables.

axe de l'aimantation	m_x	m_y	m_z	E_m
$\langle 001 \rangle$	0	0	1	0
$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{K_1}{4}$
$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$

trigonométriques pondérées de coefficients K_i , appelés constantes d'anisotropie et qui dépendent de la température :

$$\mathcal{E}_m = \iiint \sum_i K_i \sin^2 \theta_i. \quad (\text{A.5})$$

Dans le cas d'une symétrie cubique par exemple, la densité d'énergie s'écrit :

$$E_m = K_1 (m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2 + m_x^2 m_y^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 + \dots,$$

où les variables m_x , m_y et m_z sont les projections de l'aimantation normalisée sur les axes du réseau. Le tableau A.2 présente le calcul de cette expression lorsque l'aimantation est selon les trois axes de symétries principaux $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Le terme en K_2 d'ordre 6 est souvent considéré comme négligeable devant le terme en K_1 d'ordre 4. En symétrie cubique, une constante $K_1 < 0$, telle que celle du nickel qui cristallise en cubique faces centrées, donne l'axe $\langle 111 \rangle$ comme axe de facile aimantation. Les valeurs de cette constante d'anisotropie principale pour le nickel, le fer, le cobalt et le permalloy sont données au tableau 1.1.

Énergie Zeeman

L'ensemble des moments magnétiques d'un matériau interagit avec un champ extérieur \mathbf{H}_a auquel il est soumis. L'énergie de cette interaction, appelée énergie Zeeman, tend à aligner les moments magnétiques selon \mathbf{H}_a et s'écrit :

$$\mathcal{E}_Z = -\mu_0 \iiint \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_a. \quad (\text{A.6})$$

Dynamique de propagation dans les bandes

Modèle 1D

Sous champ magnétique

Avec les mains

Il est aisé de comprendre le mécanisme propagationnel d'une paroi 1D dans un système à anisotropie longitudinale comportant une légère anisotropie transverse, en examinant les couples définis par l'équation LLG (1.3) sur l'aimantation au centre de la paroi (Fig. B.1), c.-à-d. là où ils sont les plus intenses.

Dès l'application d'un champ extérieur \mathbf{H}_a , le couple ①, issu du premier terme de l'équation, entame la précession de l'aimantation autour du champ. La légère anisotropie transverse du système s'oppose immédiatement à la sortie de l'aimantation du plan $\varphi = \pi/2$ en ajoutant un champ d'anisotropie $\mathbf{H}_K(\varphi)$ (1.6) au champ effectif \mathbf{H}_{eff} . Le couple précessionnel ② appliqué cette fois par ce champ d'anisotropie fait progresser la paroi dans le sens du champ appliqué.

Pour un faible champ externe, le couple ③, qui amortit ce mouvement longitudinal via le second terme de l'équation, suffit à stabiliser l'aimantation à un angle d'équilibre φ^* : ① + ③ = 0. L'intensité du champ d'anisotropie est alors constante et la paroi se propage donc à la vitesse constante définie par ②. Lorsque le champ appliqué est plus intense, le champ d'anisotropie, borné par le M_s du matériau pour sa composante démagnétisante et éventuellement par le coefficient d'anisotropie magnétocristalline, ne suffit plus à compenser l'effet du champ extérieur : l'aimantation précesse autour de l'axe de propagation. Ce mouvement orthoradial induit un couple ④ qui est amorti en ramenant l'aimantation selon l'axe facile. La précession fait osciller l'effet du couple ② et rend le mécanisme ④

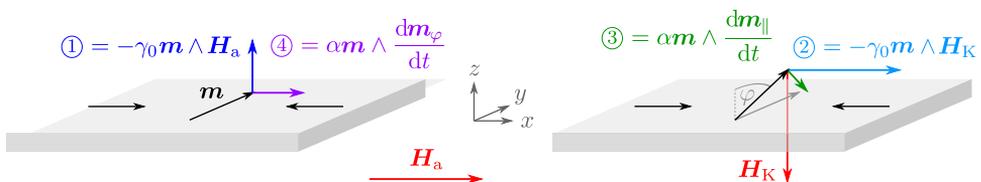


Fig. B.1 – Effets des différents termes de l'équation LLG (1.3) sur le centre d'une paroi 1D dans un système à anisotropie planaire avec une légère anisotropie transverse. ① & ④ sont induits par le champ externe H_a , ② & ③ résultent du champ d'anisotropie $H_K(\varphi)$ (1.6).

prépondérant pour la propagation. La vitesse moyenne de la paroi est alors grandement réduite puisque proportionnelle à α (Fig. 1.5a).

Avec des équations 1D

Pour comprendre plus finement cette propagation, l'utilisation du modèle analytique, défini par le système d'équations (1.22), est nécessaire.

Déformation de la largeur de la paroi

La dernière équation représente la relaxation du paramètre Δ vers sa valeur d'équilibre en régime permanent.

$$\Delta^*(\phi) = \sqrt{\frac{A}{K_{\parallel} + K_{\perp} \sin^2 \phi}} = \frac{\Delta_0}{\sqrt{1 + \kappa \sin^2 \phi}}. \quad (\text{B.1})$$

La constante Δ_0 correspond au paramètre de Bloch en l'absence de champ appliqué (1.11). Quand le système présente également une anisotropie transverse ($\kappa \neq 0$), cette valeur d'équilibre dépend de ϕ . La paroi rétrécit donc à mesure qu'elle tourne jusqu'à un éventuel angle d'équilibre ϕ^* .

Walker breakdown

Les deux premières équations permettent justement de trouver une équation différentielle sur ϕ :

$$\dot{\phi} = \frac{\gamma_0}{1 + \alpha^2} \left(H_a - \frac{\alpha}{2} H_{K,\perp} \sin 2\phi \right). \quad (\text{B.2})$$

L'angle ϕ ne trouve une valeur d'équilibre ($\dot{\phi} = 0$) que si le champ extérieur est suffisamment faible. Le champ de Walker apparaît donc dans la condition limite à l'annulation de $\dot{\phi}$:

$$H_W = \alpha/2 H_{K,\perp}, \quad (\text{B.3})$$

et le rapport $h = H_a/H_W$ est défini pour des raisons pratiques.

Régime stationnaire ($|h| < 1$)

Annuler (B.2) permet de trouver l'angle d'équilibre ϕ^* :

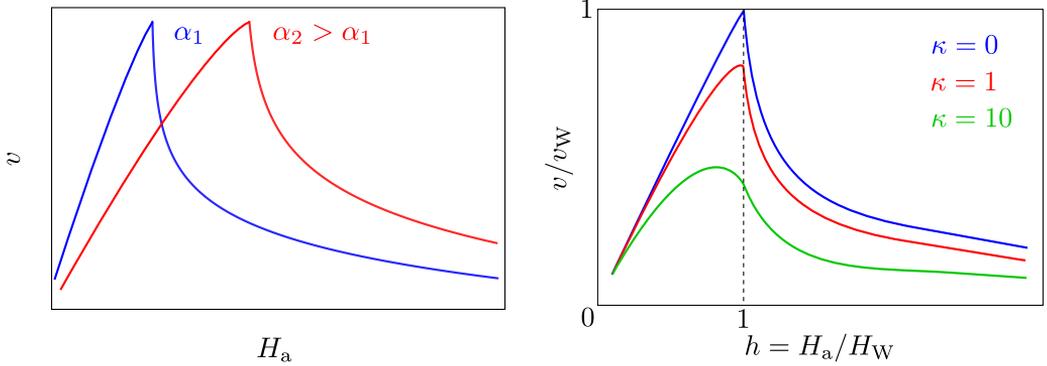
$$\sin(2\phi^*) = h. \quad (\text{B.4})$$

Lorsqu'un champ est appliqué, la paroi sort du plan d'anisotropie transverse dans lequel elle se place au repos (1.12) et plus ce champ appliqué est grand, plus elle adopte un angle important avec ce plan.

L'équation (1.22a) y montre une vitesse constante

$$\dot{q} = \frac{\gamma_0}{\alpha} \Delta^*(\phi^*) H_a.$$

La faible valeur du coefficient d'amortissement $\alpha \ll 1$ implique de grandes vitesses de propagation. Par ailleurs, cette vitesse n'est pas linéaire avec le champ appliqué, puisque le paramètre Δ^* dépend également du champ appliqué via l'angle d'équilibre.



(a) Influence du coefficient d'amortissement α . La valeur du champ de Walker est proportionnelle à α (B.3).

(b) Influence de l'anisotropie transverse κ . De faibles anisotropies transverse ($\kappa \simeq 0$) montrent une mobilité quasi-constante dans le régime stationnaire. La vitesse limite v_W est obtenue au champ de Walker pour $\kappa = 0$. Avec l'anisotropie transverse apparaît une non-linéarité, responsable d'une diminution de la vitesse de propagation.

Fig. B.2 – Mobilité d'une paroi 1D sous champ. Le profil de la vitesse de propagation v en fonction du champ appliqué H_a est schématisé.

En éliminant ce dernier de l'expression de Δ^* (B.1) grâce à la condition d'équilibre sur ϕ (B.4), cette vitesse se réécrit en admettant le champ appliqué pour seule variable :

$$\dot{q} = \frac{\gamma_0}{\alpha} \frac{\Delta_0 H_a}{\sqrt{1 + \kappa (1 - \sqrt{1 - h^2}) / 2}}. \quad (\text{B.5})$$

C'est le terme $\kappa(1 - \sqrt{1 - h^2})/2$ qui est responsable de la non-linéarité. Cette dernière augmente proportionnellement à l'anisotropie transverse et a pour effet de limiter la vitesse de propagation de la paroi (Fig. B.2b).

La plus grande vitesse envisageable est donc approchée dans des systèmes où l'anisotropie transverse tend à s'annuler. Puisque la mobilité y est constante, l'expression de cette vitesse limite est tirée de l'équation précédente lorsque le champ appliqué est égale au champ de Walker :

$$v_W = \frac{\gamma_0 \Delta_0}{2} H_{K,\perp}.$$

v_W ne dépend pas de α , mais celui-ci influe sur la vitesse maximale réellement atteinte dans les systèmes avec une anisotropie transverse.

Régime précessionnel ($|h| > 1$)

Quand la compensation de l'effet du champ appliqué par le champ d'anisotropie transverse n'est plus possible, la paroi se déplace en précessionnant autour de l'axe de propagation. La vitesse angulaire n'est pas constante puisqu'un terme dépendant de ϕ apparaît dans son expression (B.2). La résolution de cette équation différentielle avec $\phi(0) = 0$,

$$\frac{1}{\sqrt{h^2 - 1}} \tan^{-1} \left(\frac{h \tan \phi - 1}{\sqrt{h^2 - 1}} \right) = \frac{\gamma_0 H_W}{1 + \alpha^2} t,$$

y agit de la même manière.

La Figure B.4 présente ce raisonnement :

(a) Le champ extérieur \mathbf{H}_a induit le couple ①. Suite à l'inversion de l'épaisseur e et de la largeur L , une rotation de φ du centre de la paroi transverse autour de l'axe longitudinal est remplacée ici par un déplacement de $L/2 \sin \varphi$ du cœur de vortex dans la largeur ;

(b) En privilégiant la zone dont l'aimantation est du même sens que le champ extérieur, la minimisation de l'énergie Zeeman accentue ou atténue ce déplacement selon la chiralité du vortex ;

(c) La dimension finie de la largeur de la bande entraîne l'apparition d'un champ interne $\mathbf{H}_i(y)$, comparable au champ d'anisotropie de la paroi transverse, qui s'oppose à l'éjection latérale du cœur de vortex. Le couple ② appliqué par \mathbf{H}_i propage la paroi dans le sens du champ appliqué. Ce déplacement longitudinal induit alors un couple ③ qui s'oppose exactement au couple ① pour de faibles champs appliqués : le cœur de vortex trouve une position latérale d'équilibre y^* . Le champ interne est alors constant et la paroi se propage à vitesse constante d'après le terme ②. Les deux chiralités ont donc des mobilités différentes ;

(d) Pour des champs supérieurs au champ de Walker du vortex, le régime précessionnel commence. Le cœur de vortex est éjecté de la bande et la structure de la paroi est alors celle d'une paroi transverse asymétrique dont elle retrouve la mobilité. Pour des champs supérieurs au champ de Walker de la paroi transverse, le régime précessionnel est le mécanisme de propagation. Cette dernière se fait alors à moindre vitesse, portée par ④, le 2^d terme de l'équation, proportionnel à α . Ce régime précessionnel est exactement celui que la paroi transverse décrit Fig. 1.7 : dans le domaine de stabilité de la paroi vortex, les parois transverses sont très asymétriques ; l'antivortex qui traverse les bandes de petites dimensions, en est éjecté, puis y est injecté, devient un vortex lorsque les dimensions plus larges du système le permettent.

Inertie

Pour que la paroi se déforme, une partie de l'énergie apportée au système est utilisée. Cette énergie est dans un premier temps prise à la propagation, puis libérée à la fin de l'application de la force motrice lors du retour à la structure de repos. Les déformations de la paroi la font donc résister aux variations de vitesse. En conséquence, une analogie avec la mécanique classique introduit le concept d'inertie et de masse de la paroi.

Ce concept est démontré par le modèle 1D dans les conditions du régime stationnaire (faible champ, donc faible ϕ). Les équations (1.22a) et (1.22a) donnent une expression approchée de ϕ en effectuant un développement limité au 1^{er} ordre de sa fonction trigonométrique :

$$\phi = \frac{1 + \alpha^2}{\gamma_0 H_{K,\perp} \Delta(\phi)} \dot{q} + \alpha \frac{H_a}{H_{K,\perp}}. \quad (\text{B.6})$$

L'équation (B.1) montre que la largeur de la paroi est peu dépendante de ϕ lorsque ce dernier est petit et reste proche de sa largeur à champ nul ($\Delta \simeq \Delta_0$). En dérivant (B.6), on trouve alors une expression de la vitesse angulaire avec laquelle la paroi rejoint son

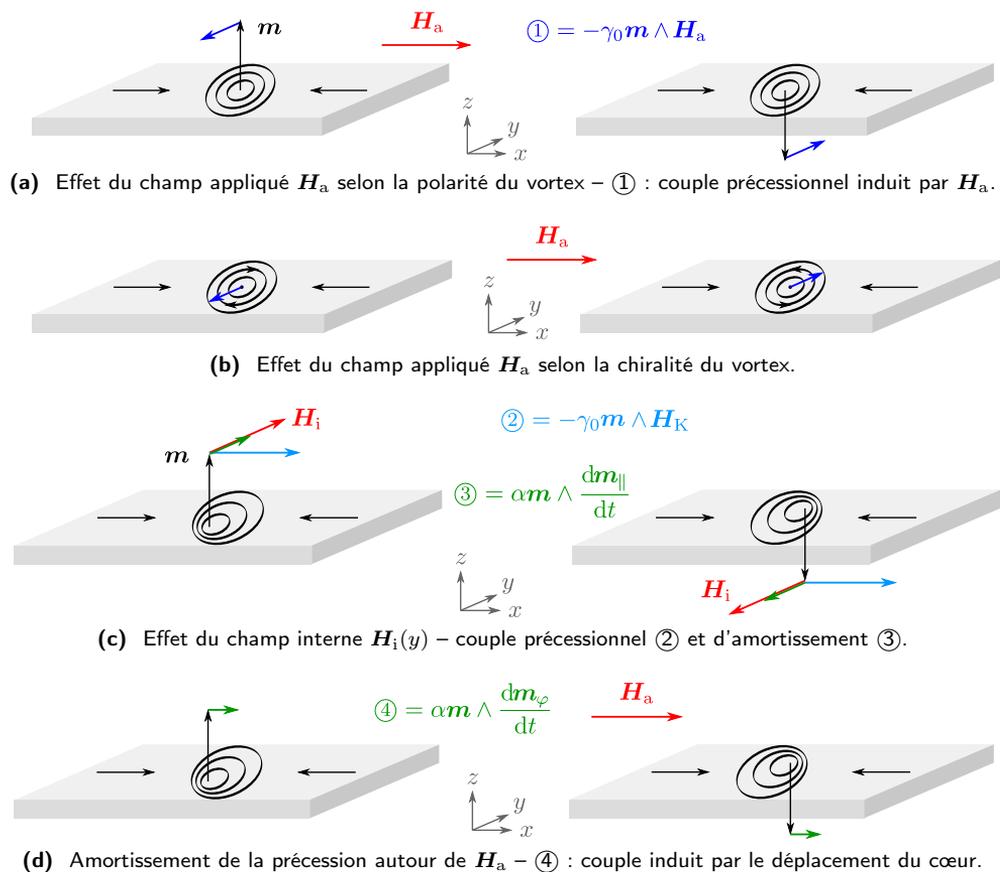


Fig. B.4 – Couples de l'équation LLG (1.3) agissant sur le cœur d'une paroi vortex.

angle d'équilibre. Celle-ci est proportionnelle à son accélération sur l'axe de propagation

$$\dot{\phi} = \frac{1 + \alpha^2}{\gamma_0 \Delta_0 H_{K,\perp}} \ddot{q}.$$

En injectant ceci dans (1.22a), une expression intéressante apparaît :

$$\frac{1 + \alpha^2}{\gamma_0^2 \Delta_0 H_{K,\perp}} \ddot{q} = H_a - \frac{\alpha}{\gamma_0 \Delta_0} \dot{q}. \quad (\text{B.7})$$

Dérivée de l'énergie Zeeman (A.6), la force \mathbf{F}_{mag} appliquée par un champ magnétique \mathbf{H} sur un moment magnétique \mathcal{M} s'écrit

$$\mathbf{F}_{\text{mag}} = \mu_0 \nabla (\mathcal{M} \cdot \mathbf{H}).$$

Si une nanobande à anisotropie planaire, gravée dans un matériau dont l'aimantation à saturation vaut M_s , est soumise à un champ \mathbf{H}_a longitudinal, une paroi de largeur Δ_0 qui y serait présente serait donc soumise à une force

$$\mathbf{F}_{\text{mag}} = \frac{2\mu_0 M_s \mathbf{H}_a}{\Delta_0}.$$

Cette force apparaît dans (B.7) multipliée par des constantes judicieusement choisies :

$$\frac{2\mu_0 M_s (1 + \alpha^2)}{\gamma_0^2 \Delta_0^2 H_{K,\perp}} \ddot{q} = F_{\text{mag}} - \frac{2\mu_0 M_s \alpha}{\gamma_0 \Delta_0^2} \dot{q}.$$

On y reconnaît également un terme qui s'apparente à une force de frottement visqueux dont le coefficient est proportionnel à l'amortissement.

La masse inertielle m_{DW} de la paroi s'exprime alors en identifiant l'équation précédente à la 2^e loi de Newton :

$$m_{\text{DW}} = \frac{2\mu_0 M_s (1 + \alpha^2)}{\gamma_0 \Delta_0^2 H_{K,\perp}}.$$

On peut alors définir la vitesse de propagation de la paroi dans le régime stationnaire comme la vitesse limite où les forces magnétique et d'amortissement se compensent :

$$v = \frac{\gamma_0 \Delta_0}{\alpha} H_a.$$

Cette expression de la vitesse est celle définie en (B.5) pour une anisotropie transverse suffisamment faible pour que l'hypothèse faite ici d'une largeur de paroi constante puisse être valable (B.1).

Dans le régime stationnaire, la propagation d'une paroi est comparable à un écoulement laminaire. La déformation est faible (rotation vers le faible angle d'équilibre ϕ^*), réversible dès l'arrêt de la force motrice. Son impact sur les vitesses de propagations mesurées est relativement faible et est contrôlable (ref Parkin).

Dans le régime précessionnel en revanche, le déplacement est apparenté à un écoulement turbulent et l'inertie, difficilement contrôlable, implique des erreurs de mesures de vitesse de propagation [19].

Annexe C

Le diamètre des fils

Le diamètre des fils est un paramètre-clé pour la structure des parois, mais aussi pour leur processus de nucléation et de propagation. Son évaluation présente donc un intérêt primordial dans les études réalisées au cours de cette thèse. Cette annexe explicite l'estimation des valeurs de diamètres fournies au chapitre 3 (résumées pp. 58–59) et utilisées dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

Fils dispersés

Dans l'étude MFM présentée dans la seconde partie du chapitre 5 et l'étude PEEM du chapitre 6, les fils sont dispersés et leur diamètre directement accessible au cas par cas sur les observations qui sont menées (cf. section 6.3.1 p. 121).

Réseaux de fils en matrice d'alumine

Pour les études VSM de fils en matrice d'alumine des chapitre 4 et première partie du chapitre 5, une estimation moyenne des diamètres réalisée à part est en revanche nécessaire.

Les paramètres de fabrication des fils concernés, faits de nickel (membrane C1) et de cobalt (membrane C2), sont donnés au tableau 3.2 (p. 58). Les étapes qui jouent sur le diamètre des fils sont :

- l'anodisation, de 40 V à 15 °C dans l'acide oxalique 0,3M pour les deux membranes ;
- l'ouverture des pores, de 30 et 35 min respectivement dans des conditions quasiment identiques ;
- le dépôt ALD, dont l'épaisseur est supposée extrêmement précise.

L'évaluation des diamètres n'a pu être réalisée que sur les fils de nickel. Ceux des fils de cobalt sont extrapolés des résultats obtenus pour le nickel, de leurs paramètres de fabrication respectifs et des données de la littérature.

Fils de nickel

Deux méthodes ont été utilisées pour estimer la morphologie des fils de nickel :

- une première, considérée comme fiable puisque directe, utilisant des observations en microscopie électronique en transmission (TEM) de fils libérés de leur matrice d'alumine et dispersés sur des grilles de carbone amorphe dédiées à ce type d'observation ;

- une seconde, s'appuyant sur des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) des pores de chaque face de la membrane.

Microscopie électronique en transmission

L'imagerie TEM n'a pu être réalisée que sur les fragments de membrane C1 soumis à 0, 100 et 150 cycles ALD.

Diamètre moyen

Pour chaque échantillon, le diamètre a été relevé sur les images de nombreux fils. La moyenne et l'écart-type de ces valeurs ont servi à définir les diamètres $d_{C1/0ALD}$, $d_{C1/100ALD}$ et $d_{C1/150ALD}$:

$$\begin{cases} d_{C1/0ALD} = 56,0 \pm 4,2 \text{ nm} & \text{d'après 153 mesures sur 20 fils,} \\ d_{C1/100ALD} = 35,3 \pm 3,7 \text{ nm} & \text{d'après 306 mesures sur 37 fils,} \\ d_{C1/150ALD} = 19,9 \pm 2,9 \text{ nm} & \text{d'après 390 mesures sur 48 fils.} \end{cases}$$

La figure 3.3g tirée de ces valeurs (p. 48) présente l'évolution du diamètre avec le nombre n_{ALD} de cycles ALD. L'épaisseur ε_{ALD} d'alumine déposée à chaque cycle étant supposée constante, le diamètre décroît linéairement à partir d'une valeur initiale $d_{0,C}$ qui dépend des paramètres d'anodisation et d'ouverture des pores :

$$d = d_{0,C} - 2\varepsilon_{ALD}n_{ALD}. \quad (C.1)$$

L'ajustement linéaire des points expérimentaux issu de la membrane C1 donne :

$$\begin{cases} d_{0,C1} = 57,0 \pm 3,0 \text{ nm} \\ \varepsilon_{ALD} = 0,120 \pm 0,013 \text{ nm} \end{cases}$$

Ces paramètres ont été utilisés pour estimer le diamètre $d_{C1/35ALD}$ et $d_{C1/75ALD}$ des fragments de la membrane C1 soumis à 35 et 75 cycles ALD :

$$\begin{cases} d_{C1,35ALD} = 48,6 \pm 4,0 \text{ nm,} \\ d_{C1,75ALD} = 38,9 \pm 5,0 \text{ nm.} \end{cases}$$

Rugosité

Sur les image TEM, le diamètre d'un même fil a été estimé en plusieurs endroits; le demi-écart-type peut ainsi être utilisé pour estimer sa rugosité. La rugosité des fils de chaque échantillon a ainsi été moyennée sur l'ensemble des fils observés. Elle vaut $1,1 \pm 0,4$ nm pour les fils de C1/0ALD, $0,9 \pm 0,3$ nm pour les fils de C1/100ALD et $0,8 \pm 0,3$ nm pour les fils de C1/150ALD.

Microscopie électronique à balayage

La variation des mesures de diamètres sur un même échantillon comprend la distribution "interfil" qui existe d'un fil à l'autre, mais aussi le gradient de diamètre "intrafil" le long de chaque fil, inhérent à l'étape d'ouverture des pores par voie humide. Ce gradient de diamètre a été évalué en comparant le diamètre des pores sur des images MEB des deux faces des fragments de la membrane C1.

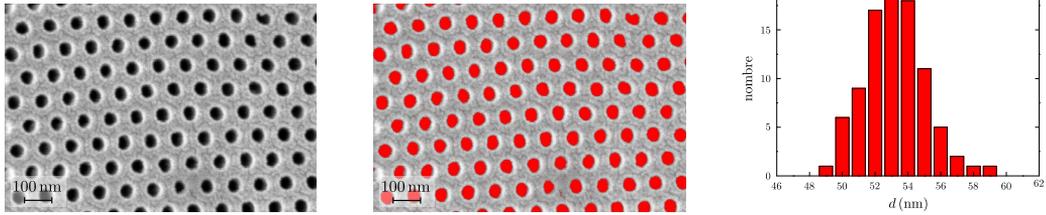


Fig. C.1 – Extraction de la distribution de la taille des pores par Image J sur une image MEB de la face aluminium de la membrane dédiée aux fils de nickel.

cycles ALD	0	35	75	100	150
nb. pores face Al	38 / 90 / 94	90	42 / 42	95 / 42	3 / 8
$d_{\text{MEB}}^{\text{Al}}$ mesuré (nm)	50 ± 3	37 ± 1	25 ± 2	25 ± 2	17 ± 2
$d_{\text{MEB}}^{\text{Al}}$ réajusté (nm)	44 ± 3	37 ± 4	29 ± 5	25 ± 6	15 ± 8
nb. de pores face sol	15	85	87	40	38
$d_{\text{MEB}}^{\text{sol}}$ mesuré (nm)	57 ± 2	54 ± 2	39 ± 2	38 ± 1	29 ± 2
$d_{\text{MEB}}^{\text{sol}}$ réajusté (nm)	57 ± 2	50 ± 3	42 ± 4	38 ± 5	28 ± 6
l (μm)	10 ± 2	13 ± 1	20 ± 2	19 ± 2	31 ± 4
$d_{\text{MEB}}^{\text{max}}$ (nm)	46 ± 4	40 ± 2	33 ± 3	28 ± 3	21 ± 4
d_{MEB} (nm)	45 ± 5	38 ± 5	31 ± 6	26 ± 7	18 ± 9
Δd (nm)	$2,5 \pm 1,6$	$3,3 \pm 1,7$	$5,1 \pm 2,8$	$4,8 \pm 2,7$	$7,8 \pm 4,5$

Tab. C.1 – Évaluation de la variation de diamètre le long des fils – Une estimation MEB des diamètres $d_{\text{MEB}}^{\text{Al}}$ et $d_{\text{MEB}}^{\text{sol}}$ des pores des faces aluminium (Al) et solution (sol) de chaque fragment de la membrane C1 conduit à la figure C.2a. L'ajustement linéaire des points expérimentaux permet de lisser les valeurs. Le relevé de la longueur des fils permet de déterminer les diamètres maximal $d_{\text{MEB}}^{\text{max}}$ et moyen d_{MEB} des fils fabriqués. Une correspondance entre ces valeurs moyennes et celles estimées plus finement au TEM est donnée à la figure C.2b. Le gradient de diamètre le long des pores, conduit à une variation de diamètre Δd d'un bout des fils à l'autre.

Estimation MEB du gradient de diamètre

Sur chaque image des faces, les diamètres des pores ont été estimés en utilisant la fonction de détermination automatique de la distribution en taille de particules, disponible sur le logiciel Image J (Fig. C.1).

La moyenne et l'écart-type des distributions sont pris respectivement comme valeur et incertitude des diamètres relevés. Le tableau C.1 les résume en précisant l'échantillonnage. La figure C.2a présentant l'évolution du diamètre MEB des pores à chaque face $d_{\text{MEB}}^{\text{Al}}$ et $d_{\text{MEB}}^{\text{sol}}$ avec le nombre de cycles ALD est tracée à partir de ces données. L'ajustement de ces courbes par des droites,

$$\begin{cases} d_{\text{MEB}}^{\text{Al}} = (44 \pm 3) - (0,19 \pm 0,03) n_{\text{ALD}} \\ d_{\text{MEB}}^{\text{sol}} = (57 \pm 2) - (0,19 \pm 0,02) n_{\text{ALD}} \end{cases}$$

permet de réajuster les diamètres pris en compte à chaque face : la régularité du dépôt ALD est plus sûre que le procédé d'évaluation des diamètres décrit ci-dessus.

L'estimation MEB du gradient du diamètre le long des pores s'élève donc à $0,20 \pm 0,08$ nm/ μm .

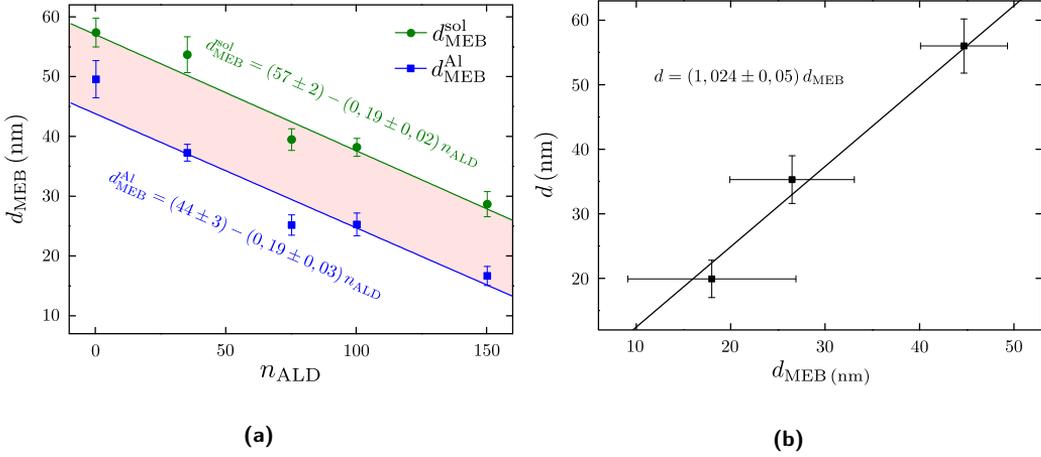


Fig. C.2 – Gradient du diamètre des fils et correspondance des diamètres mesurés au TEM et au MEB

Estimation MEB du diamètre moyen des fils

Le dépôt étant effectué de la face aluminium à la face solution, le diamètre minimum d_{min} des fils est celui des pores à cette face :

$$d_{\text{min}} = d_{\text{Al}}.$$

Puisque les membranes ne sont pas entièrement remplies, le diamètre maximal d_{max} est extrapolé à partir de la longueur des fil l et en supposant une variation linéaire du diamètre d'une face à l'autre :

$$d_{\text{max}} = \frac{l}{e}(d_{\text{sol}} - d_{\text{Al}}) + d_{\text{Al}}.$$

Cette longueur, ainsi que l'épaisseur e de la membrane, ont été évaluées manuellement sur des images MEB en tranche de la membrane remplie (Fig. 3.8b). La longueur retenue est la valeur moyenne calculée sur le nombre de pores donné dans le tableau C.1. De ces valeurs extrêmes est extrait le diamètre MEB moyen des fils d_{MEB} , dont la barre d'erreur inclut la demi-variation du diamètre d'un bout à l'autre du fil et les incertitudes liées aux écarts-type des diamètres mesurés.

Correspondance d_{MEB}/d et variation réelle du diamètre des fils

Contrairement aux relevés TEM, l'estimation MEB du diamètre moyen des fils n'est pas fiable et n'apporte qu'une information relative. La figure C.2 dresse la correspondance entre les deux. L'ajustement linéaire de ces points,

$$d = (1,24 \pm 0,05) d_{\text{MEB}},$$

permet d'évaluer le gradient réel de diamètre les long des pores à $0,25 \pm 0,11$ nm/ μm .

La variation de diamètre intrafil est donc estimée entre 2 et 8 nm selon la longueur des fils. La valeur importante trouvée pour les fils les plus fins n'est pas cohérente avec la dispersion des diamètres mesurés directement sur les images TEM. En utilisant les deux autres types de fils, la différence de la distribution totale des diamètres mesurée au TEM avec l'estimation de la variation de diamètre long des pores conduit à une distribution interfil de $1,8 \pm 0,8$ nm.

Fils de cobalt

L'étape d'ouverture des pores diffère de la membrane C1 à la membrane C2 : Si l'acide utilisé est le même, la température fixée autour de 35 °C varie légèrement. La dissolution de l'alumine, très sensible à ce paramètre, se fait donc à deux vitesses v_{C1} et v_{C2} différentes. Par ailleurs, la durée de cette étape est de 30 min pour la première et 35 min pour la deuxième. Il est donc fort probable les diamètres initiaux $d_{0,C1}$ et $d_{0,C2}$ des pores de chacune des membranes ne soient pas identiques.

Vitesses de dissolution de C1 et C2

Les membranes déposées en flottaison sur l'acide phosphorique s'opacifient lorsque la couche barrière commence à se rompre et se désopacifient lorsque la solution s'infiltré dans les pores. Le relevé des temps auxquels ces deux étapes apparaissent, respectivement 21 et 25 min pour la membrane C1 et 25 et 28 min pour la membrane C2, permet d'évaluer le temps $t_{\varepsilon,C}$ de dissolution de la couche barrière de chaque membrane.

Dans les conditions d'anodisation utilisées, l'épaisseur ε de la couche barrière est estimée à 49 nm d'après les données disponibles dans la littérature (cf. section 2.4.2).

En les supposant constantes, les vitesses de dissolution sont donc respectivement :

$$\begin{cases} v_{C1} = \frac{\varepsilon}{t_{\varepsilon,C1}} = 2,13 \pm 0,19 \text{ nm/min}, \\ v_{C2} = \frac{\varepsilon}{t_{\varepsilon,C2}} = 1,85 \pm 0,10 \text{ nm/min}. \end{cases}$$

Diamètre initial de C2 avant traitement ALD

Les conditions d'anodisation étant les mêmes, le diamètre des pores avant ouverture est supposé identique. Le diamètre $d_{0,C2}$ de la membrane C2 après élargissement des pores peut donc être déduit de celui de la membrane C1, des vitesses respectives de dissolution de l'alumine, des temps respectifs de dissolution de la couche barrière et des temps totaux $t_{\text{tot},C}$ respectifs de l'étape de dissolution :

$$d_{0,C2} = d_{0,C1} + v_{C1}t_{\text{tot},C1} - v_{C2}t_{\text{tot},C2} = (56,2 \pm 12,3) \text{ nm}.$$

Diamètre de C2 à 50, 75, 100 et 125 cycles ALD

Les diamètres $d_{C2/50\text{ALD}}$, $d_{C2/75\text{ALD}}$, $d_{C2/100\text{ALD}}$ et $d_{C2/150\text{ALD}}$ des fils de la membrane C2 soumise à 50, 75, 100 et 150 cycles ALD respectivement sont déduit du diamètre initial $d_{0,C2}$ et de l'épaisseur ε_{ALD} du dépôt d'alumine par cycle ALD déduit précédemment (C.1) :

$$\begin{cases} d_{C2/50\text{ALD}} = 44,1 \pm 13,6 \text{ nm}, \\ d_{C2/75\text{ALD}} = 38,1 \pm 14,2 \text{ nm}, \\ d_{C2/100\text{ALD}} = 32,1 \pm 14,9 \text{ nm}, \\ d_{C2/150\text{ALD}} = 26,1 \pm 15,5 \text{ nm} \end{cases}$$

Annexe D

Microscopie à force magnétique

AFM

Équation du mouvement de la pointe

La position verticale z d'une pointe disposée sur un levier de masse m et de raideur k , soumise à une force extérieure $\mathcal{F}(z)$ dans un milieu responsable de frottements fluides modélisés par une constante Γ répond au principe fondamental de la dynamique

$$m\ddot{z} + \Gamma\dot{z} + k(z - h) = \mathcal{F}_z(z).$$

Loin de la surface

Lorsque que le mode oscillant est utilisé, la pointe est tout d'abord mise en oscillation loin de la surface ($\mathcal{F} \xrightarrow{z \rightarrow +\infty} 0$) en excitant le levier à une amplitude \mathcal{A} et une fréquence $f = \omega/2\pi$. L'équation différentielle précédente, équivalente à

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 \mathcal{A} e^{j\omega t}$$

en définissant la pulsation propre du système $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ et son facteur de qualité $Q = \sqrt{k m}/\Gamma$, admet comme solution

$$z(t) = \mathcal{A} G \cos(\omega t + \phi),$$

où sont définis un gain G et un déphasage ϕ . Ces paramètres sont résolus en utilisant la fonction de transfert

$$\mathcal{H}(\omega) = \frac{z(\omega)}{\angle(\omega)} = \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega\omega_0}{Q}}.$$

Le gain

$$G = |\mathcal{H}| = \frac{1}{\sqrt{\left[1 - (\omega/\omega_0)^2\right]^2 + \frac{1}{Q^2} (\omega/\omega_0)^2}} \quad (\text{D.1})$$

admet un pic à la fréquence de résonance $\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - 1/Q^2}$ d'intensité $G(\omega_r) = Q$.

Le déphasage $\phi = \arg \mathcal{H}$, c.-à-d.

$$\begin{cases} \phi(\omega_0) = -\pi/2 \\ \tan \phi = -\frac{\omega/\omega_0}{Q [1 - (\omega/\omega_0)^2]} \text{ pour } \omega \neq \omega_0 \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

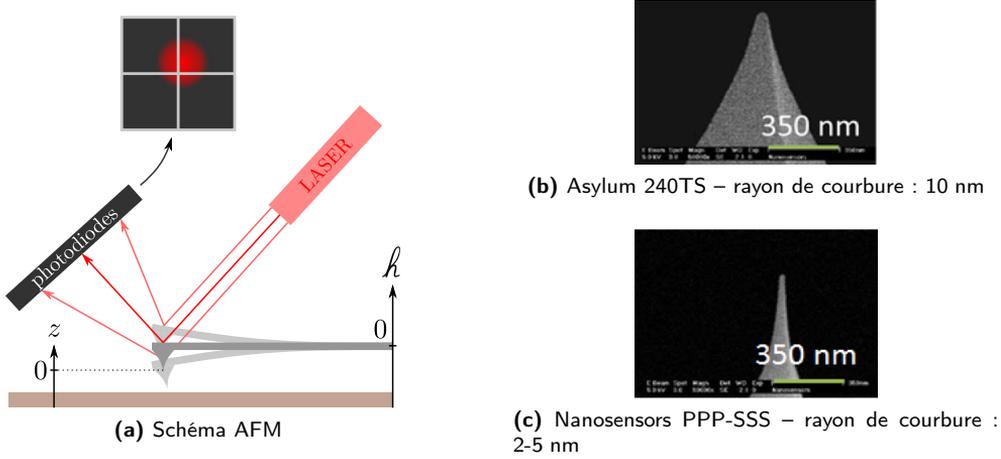


Fig. D.1 – Microscope à force atomique (AFM) – Principe de fonctionnement et pointes commerciales

s'étend de 0 à $-\pi$ en ω croissants.

Dans l'air à pression atmosphérique, les facteurs de qualité usuels sont grands ($\sim 10^2$). La fréquence de résonance est donc assimilée à la fréquence propre et le déphasage y vaut $-\pi/2$.

En interaction avec la surface

Au fur et à mesure que le levier est approché de la surface avec laquelle la pointe entre en interaction, la déflexion moyenne $z_0 = \mathcal{F}_z/k$ augmente. En approximant la force à une quantité linéaire sur la petite amplitude d'oscillation de la pointe :

$$\mathcal{F}_z(z) = \mathcal{F}_z(z_0) + (z - z_0)\partial_z \mathcal{F}_z(z_0),$$

l'interaction pointe/échantillon devient équivalente à un ressort mis en série avec la raideur du levier. Leur couplage a alors une constante de raideur effective $k_e(z_0) = k - \partial_z \mathcal{F}_z(z_0)$. L'équation différentielle en $z_1 = z - z_0$

$$\ddot{z}_1 + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z}_1 + \omega_e^2 z_1 = \omega_0^2 h,$$

aboutit aux équations (D.1)¹ et (D.2), où la pulsation propre ω_0 est remplacée par une pulsation propre effective $\omega_e = \sqrt{k_e/m} \approx \omega_0(1 - 1/2k \partial_z \mathcal{F})$ et le facteur de qualité Q par $Q_e = m\omega_e/\Gamma \approx Q$.

La fréquence de résonance, assimilée à cette fréquence propre effective, est donc décalée vers le bleu pour une interaction répulsive (et inversement) :

$$\frac{\Delta f_r}{f_r} = -\frac{1}{2k} \partial_z \mathcal{F}_z. \quad (\text{D.3})$$

Le pic du gain $G(\omega_r) = Q\omega_0/\omega_e$ est réduit/augmenté pour une interaction répulsive/attractive et le décalage de phase $\Delta\phi = (\omega_0 - \omega_e)\partial_\omega \phi$ vaut à la résonance propre

$$\Delta\phi = -\frac{Q}{k} \partial_z \mathcal{F}_z. \quad (\text{D.4})$$

1. à une constante $(\omega_e/\omega_0)^2$ près

En relevant le gain et le déphasage à la fréquence de résonance, c'est donc au gradient de la force d'interaction que l'appareil est sensible, d'après (D.3) et (D.4).

MFM

Modélisation de la force magnétique

L'interaction entre les distributions d'aimantation de l'échantillon (e) et de la couche magnétique déposée sur la pointe (t pour *tip*) peut être décrite par l'énergie Zeeman (A.6) de l'aimantation de l'un soumise au champ de fuite de l'autre :

$$\mathcal{E}_{\text{int}} = -\mu_0 \iiint_{\text{t}} \mathbf{M}_{\text{t}} \cdot \mathbf{H}_{\text{e}} dV = -\mu_0 \iiint_{\text{e}} \mathbf{M}_{\text{e}} \cdot \mathbf{H}_{\text{t}} dV. \quad (\text{D.5})$$

Une première interprétation de la force magnétique $\mathcal{F}_{\text{mag}} = -\mathbf{grad} \mathcal{E}_{\text{int}}$ dérive de la première expression de l'énergie d'interaction \mathcal{E}_{int} : le moment de la pointe $\mathcal{M}_{\text{t}} = \iiint_{\text{t}} \mathbf{M}_{\text{t}} dV$, supposée fixe et connu, interagit avec le champ de fuite de l'échantillon \mathbf{H}_{e} (supposé uniforme sur l'ensemble de la pointe de faibles dimensions). En mode oscillant, le décalage de phase

$$\Delta\phi = -\frac{\mu_0 Q}{k} \mathcal{M}_{\text{t}} \cdot \partial_{zz} \mathbf{H}_{\text{e}}$$

est donc sensible à la dérivée seconde selon z de la composante du champ de fuite de l'échantillon dans la direction de l'aimantation de la pointe.

Une seconde interprétation utilise le potentiel scalaire Φ duquel dérive un champ $\mathbf{H} = -\mathbf{grad} \Phi$. Une intégration par parties de la seconde expression de (D.5) fournit une nouvelle formulation de l'énergie d'interaction

$$\mathcal{E}_{\text{int}} = -\mu_0 \iiint_{\text{e}} \rho_{\text{e}} \Phi_{\text{t}} dV - \iint_{\text{e}} \sigma_{\text{e}} \Phi_{\text{t}} dS,$$

où apparaissent les charges magnétiques de volume $\rho = -\text{div} \mathbf{M}$ et de surface $\sigma = \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}$, \mathbf{n} étant le vecteur unitaire normal à la surface.

Contraste magnétique

Le décalage de la phase mesuré par le microscope (D.4),

$$\Delta\phi = \mu_0 \frac{Q}{k} \partial_{zz} \Phi_{\text{t}} \left(\iiint_{\text{e}} \rho_{\text{e}} dV + \iint_{\text{e}} \sigma_{\text{e}} dS \right), \quad (\text{D.6})$$

est d'autant plus intense que l'aimantation de la pointe est verticale. En négligeant les perturbations mutuelles, ce contraste est uniquement le reflet de la distribution de charges magnétiques de l'échantillon.

Annexe E

Profil XMCD associé à un nanofil

Dans ce qui suit, la quantité de photoélectrons émis dans chaque zone d'intérêt de l'image PEEM est exprimée dans le cas général d'une configuration $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, puis résolue analytiquement dans celui d'une aimantation uniforme ainsi que d'une aimantation purement orthoradiale (résumé au tableau E.1 à la fin de l'annexe).

Géométrie du problème et approximations

La figure E.1 présente la convention géométrique utilisée. Un nanofil magnétique de diamètre d est allongé sur une surface plane de silicium et surélevé d'une hauteur \prime . Le faisceau incident est orienté perpendiculairement à l'axe du fil.

Émission d'électrons

A chaque point de l'image PEEM correspond l'émission d'électrons venant d'une épaisseur de quelques nanomètres sous la surface de l'échantillon (Fig. 6.1a), considérée ici comme négligeable par rapport aux autres dimensions du système et à la longueur caractéristique de variation de l'aimantation.

Les surfaces susceptibles d'émettre des électrons sont :

- la surface du fil F auquel est associé le repère orthonormé direct $\mathcal{R}_F(O, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ dans lequel les coordonnées sont indicées d'un F ; ce dernier est orienté selon l'axe du fil, pris comme axe \hat{x} , et le plan de l'échantillon, dont \hat{z} est la normale. En définissant la position d'un point de l'espace par rapport au point O par le vecteur \mathbf{r} de norme r , la surface S_F du fil est définie par

$$S_F = \{\mathbf{r} \mid r = d/2\}; \quad (\text{E.1})$$

- la surface du silicium, à laquelle est associée le plan $\mathcal{P}_O(O_O, \hat{x}, \hat{y})$, centré au milieu de l'ombre, dans lequel les coordonnées sont indicées d'un O.

Trajet des photons

Le faisceau illumine l'échantillon avec une incidence de 16° . Le repère $\mathcal{R}_X(O, \hat{x}, \hat{y}', \hat{z}')$ associé aux rayons X, dans lequel les coordonnées sont indicées d'un X, est donc défini par une rotation de -16° du repère \mathcal{R}_F autour de l'axe \hat{x} du fil. Les trajectoires des rayons s'y effectuent à z_X constants et le rayon associé à la cote z_X traverse le fil sur une épaisseur

$$e(z_X) = 2\sqrt{\frac{d^2}{4} - z_X^2}, \quad (\text{E.2})$$

Le passage au repère du silicium se fait quant à lui par une projection de \mathcal{R}_X selon la direction des rayons, qui conduit au changement de variable

$$y_O = z_X / \sin 16^\circ. \quad (\text{E.6})$$

Expression des grandeurs utiles

Le signal dichroïque est défini à partir des intensités \mathcal{I}'_+ et \mathcal{I}'_- de l'émission d'électrons associée à une lumière polarisée circulairement à droite et à gauche respectivement (6.6). D'après l'équation (6.4), l'intensité \mathcal{I}' est proportionnelle à l'absorption linéique locale α et l'intensité locale \mathcal{I} du faisceau de photons.

Ces deux dernières grandeurs séparent respectivement l'échantillon en différentes zones, selon :

- la nature du matériau (6.5) : fil magnétique *vs.* silicium non-magnétique ;
- l'historique du faisceau de photon (6.1), pour lequel il convient de séparer les zones (d'ombre) des surfaces éclairées directement.

Face du fil en éclairage direct

Zone de l'image

La transition entre la surface illuminée du fil et celle située dans l'ombre se fait en $(y_X, z_X) = (0, d/2)$. En restreignant cette surface à celle d'intérêt pour la collection d'électrons, la surface étudiée ici est définie par $S_{F_1} = \left\{ y_F \in S_F \mid -\frac{d}{2} < y_F < \frac{\sin 16^\circ d}{2} \right\}$ (E.5). Sur l'image projetée (E.3), la zone Z_{F_1} concernée par l'éclairage direct du fil est donc

$$Z_{F_1} = \left\{ y_I \in \left[-\frac{d}{2}, \frac{\sin 16^\circ d}{2} \right] \right\}. \quad (\text{E.7})$$

Intensité incidente

Lorsqu'il arrivent à la surface, les photons n'ont pas encore interagit avec de la matière. Pour les deux hélicités de photons, l'intensité du faisceau est donc égale à l'intensité initiale :

$$\mathcal{I}_{+,F_1} = \mathcal{I}_{-,F_1} = \mathcal{I}_0.$$

Absorption

Le matériau magnétique du fil présente un caractère dichroïque $\Delta\alpha \neq 0$, qui fait varier l'absorption α_\pm ¹ des photons selon leur polarisation respective, de la manière définie en (6.5) :

$$\forall \mathbf{r} \in F, \alpha_\pm(\mathbf{r}) = \alpha_0 \pm m_X(\mathbf{r}) \Delta\alpha, \quad (\text{E.8})$$

où $\Delta\alpha$ et l'absorption moyenne α_0 ne dépendent que du matériau constituant le fil et de la longueur d'onde utilisée et où m_X représente la projection de l'orientation de l'aimantation du fil le long de la direction d'incidence des rayons.

1. La notation " X_\pm " est utilisée pour " X_+ (resp. X_-)"; la notation " X_\mp " pour " X_- (resp. X_+)".

Intensité de l'émission

A la surface éclairée (à une longueur d'onde donnée) d'un fil (d'un matériau donné), l'émission d'électrons à chaque polarisation circulaire ne dépend donc que de l'aimantation en surface :

$$\mathcal{I}'_{\pm, F_1} \propto a_0 \pm m_{X, S_F} \Delta a, \quad (\text{E.9})$$

où m_{X, S_F} représente la composante de cette aimantation de surface selon l'axe d'incidence des rayons.

Ombre du fil

Zone de l'image

A la surface du silicium, la zone d'ombre correspond à la projection, le long de l'incidence des rayons (E.6) du fil dont le contour est donné en (E.1). Elle s'étend donc sur l'intervalle

$$\left\{ y_O \in \mathcal{P}_O \mid \left[-\frac{d}{2 \sin 16^\circ} \leq y_O \leq \frac{d}{2 \sin 16^\circ} \right] \right\},$$

projeté sur l'image par (E.4) dans la zone

$$Z_O = \left\{ y_I \in \left[\frac{\prime + d/2}{\tan 16^\circ} - \frac{d}{2 \sin 16^\circ}, \frac{\prime + d/2}{\tan 16^\circ} + \frac{d}{2 \sin 16^\circ} \right] \right\}. \quad (\text{E.10})$$

Absorption

Dans l'ombre du fil comme sur le reste de sa surface, le silicium non magnétique absorbe les photons du faisceau incident, en proportion égale $a_{\pm, Si} = a_{0, Si}$ quelque soit la polarisation circulaire de ce dernier.

Intensité incidente

Les photons dont il est question ici ont cependant un historique particulier, puisque ce sont ceux qui ont été transmis à travers le fil. Au cours de son passage dans le matériau magnétique, l'intensité \mathcal{I}_{\pm} d'un rayon décroît avec l'épaisseur e traversée (6.1). Cette baisse d'intensité, représentée par les courbes rouges à la figure 6.9, dépend :

- de l'absorption moyenne a_0 et du dichroïsme Δa , intrinsèques au matériau constitutif du fil et à la longueur d'onde des rayons (E.8) ;
- de l'orientation de l'aimantation m_X , tout au long de la trajectoire :

$$\forall (y_X, z_X) \in F, \quad \mathcal{I}_{\pm}(y_X, z_X) = \mathcal{I}_0 \exp \left(-a_0 \left(\frac{e}{2} + y_X \right) \mp \Delta a \int_{-e/2}^{y_X} m_X(y_X, z_X) dy_X \right), \quad (\text{E.11})$$

avec $e = e(z_X)$ défini en (E.2). L'intensité $\mathcal{I}_{1, \pm}$ du faisceau qui sort du fil s'exprime donc par :

$$\mathcal{I}_{1, \pm}(z_X) = \mathcal{I}_0 \exp \left[-a_0 e(z_X) \mp \Delta a \mathcal{N}_X(z_X) \right], \quad (\text{E.12})$$

où

$$\mathcal{N}_X(z_X) = \int_{-e/2}^{e/2} m_X(y_X, z_X) dy_X \quad (\text{E.13})$$

correspond à la composante de l'aimantation le long d'un rayon, sommée de l'entrée de ce rayon dans le fil à sa sortie.

Intensité de l'émission

La quantité d'électrons émis par le silicium dans l'ombre du fil est proportionnelle à cette intensité incidente et dépend donc de la direction de l'aimantation au coeur du fil :

$$\mathcal{I}'_{\pm,0} \propto \exp \left[-a_0 e \mp \Delta a \mathcal{C}_X \right]. \quad (\text{E.14})$$

Face du fil à l'ombre

A la surface du fil située dans l'ombre $S_{F_2} = \left\{ y_F \in S_F \mid \frac{\sin 16^\circ d}{2} < y_F < d/2 \right\}$, correspondant d'après (E.4) à la zone de l'image

$$Z_{F_2} = \left\{ y_I \in \left[\frac{\sin 16^\circ d}{2}, \frac{d}{2} \right] \right\}, \quad (\text{E.15})$$

il faut tenir compte tant de l'absorption locale a_{\pm} que de l'intensité locale \mathcal{I}'_{\pm} du faisceau de photons. D'un côté, le matériau absorbant est dichroïque et vérifie l'équation (E.8); de l'autre, le faisceau atteignant la surface a traversé le fil et vérifie l'équation (E.12).

L'intensité \mathcal{I}'_{\pm,F_2} de l'émission électronique dans cette zone est donnée par :

$$\mathcal{I}'_{\pm,F_2} \propto [a_0 \pm m_{X,S_F} \Delta a] \exp \left[-a_0 e \mp \Delta a \mathcal{C}_X \right]. \quad (\text{E.16})$$

Aimantation uniforme (\searrow)**Expression analytique de l'émission d'électrons**

La configuration très simple d'une aimantation hypothétiquement uniformément alignée avec l'axe d'incidence des photons², qui se traduirait par

$$\forall \mathbf{r} \in F, m_X^{\searrow}(\mathbf{r}) = 1,$$

permet aisément de résoudre analytiquement les expressions des aimantations de surface et intégrée sur le volume :

$$\begin{cases} m_{X,S_F}^{\searrow} = 1 \\ \mathcal{C}_X^{\searrow} = e \end{cases}. \quad (\text{E.17})$$

Les équations (E.9),(E.16) et (E.14) de la photoémission dans chaque zone d'intérêt de l'image ont ainsi pour solution :

$$\mathcal{I}'_{\pm}^{\searrow}(y_I) \propto \begin{cases} a_0 \pm \Delta a & \text{sur } Z_{F_1} \text{ (E.7)} \\ (a_0 \pm \Delta a) \exp[-(a_0 \pm \Delta a) e] & \text{sur } Z_{F_2} \text{ (E.15)}, \\ \exp[-(a_0 \pm \Delta a) e] & \text{sur } Z_0 \text{ (E.10)} \end{cases}, \quad (\text{E.18})$$

avec $e = e(z_X)$ (E.2) et

$$z_X = \begin{cases} \sin 16^\circ y_I + \cos 16^\circ \sqrt{d^2/4 - y_I^2} & \text{sur } Z_F \text{ (E.5), (E.1), (E.3)} \\ \sin 16^\circ y_I - \cos 16^\circ \left(\prime + d/2 \right) & \text{sur } Z_O \text{ (E.6), (E.4)} \end{cases}. \quad (\text{E.19})$$

2. En reprenant la convention du chapitre 1 (Fig. 1.1), $m_X(\theta, \varphi) = \sin \theta \sin(\varphi - 16^\circ)$.

Inversion du contraste XMCD à l'arrière du fil

Le contraste XMCD, qui résulte de la différence normalisée de cette intensité lorsque la polarisation circulaire du faisceau incident est changée (6.6), peut finalement être discuté, avec la figure 6.9a en support. Si les coefficients d'absorption sont tels que $a_+ > a_-$ (cas du seuil L3), le contraste dichroïque $\mathcal{I}'_+ - \mathcal{I}'_-$ est positif sur la zone du fil en éclairage direct et négatif dans l'ombre. Dans la partie du fil à l'ombre, les deux termes agissent donc dans des sens opposés. La partie exponentielle prend de plus en plus d'importance à mesure que l'épaisseur traversée c augmente. Il existe donc un diamètre critique

$$d_{c,\text{XMCD}} = \frac{\ln a_+/a_-}{(a_+ - a_-)} \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 16^\circ}} \quad (\text{E.20})$$

au delà duquel le contraste XMCD s'inverse à l'arrière du fil. Pour des fils de permalloy, ce diamètre vaut respectivement 70, 140, 20 et 50 nm, lorsqu'ils sont imagés aux seuils Fe-L3, Fe-L2, Ni-L3 et Ni-L2. Lorsque le diamètre est supérieur mais proche de ces valeurs, l'inversion du contraste se situe sur la surface quasi verticale du fil. Dans cette zone, l'approximation faite sur la collecte angulaire est mauvaise (cf. section Évaluation du diamètre des fils, p. 121). La proportion d'électrons qui atteignent en réalité le collecteur y est faible, et l'inversion n'est donc pas visible.

Aimantation orthoradiale (\odot)

Dans la description de ce problème à géométrie cylindrique, la convention utilisée au chapitre 1 (Fig. 1.1) est utilisée. L'aimantation est supposée :

- strictement orthoradiale : $\theta = \pi/2^3$;
- invariante avec la distance r au centre du fil : elle n'est donc une fonction que de l'angle azimutal φ ;
- parallèle à la tangente à la surface.

L'hélicité de l'enroulement est choisi antiparallèle à l'axe du fil, ce qui permet d'obtenir une composante positive en surface (cf. schéma de la figure 6.9b). L'expression simple de la composante selon l'axe d'incidence des photons de l'aimantation normalisée m_X^\odot conduit aisément à des équations la décrivant en surface : m_{X,S_F}^\odot et intégrée sur tout le chemin d'un rayon : \mathcal{M}_X^\odot :

$$m_X^\odot(\varphi) = \sin(\varphi - 16^\circ) \Rightarrow \begin{cases} m_{X,S_F}^\odot(z_X) = \frac{2z_X}{d}; \\ \mathcal{M}_X^\odot(z_X) = \int_{-e/2}^{e/2} \frac{z_X}{\sqrt{y_X^2 + z_X^2}} dy_X = 2z_X \operatorname{argsh} \left(\frac{e}{2z_X} \right), \end{cases} \quad (\text{E.21})$$

avec $e = e(z_X)$ (E.2). L'intensité de la photoémission est alors déduite des équations (E.9),(E.16) et (E.14) :

$$\mathcal{I}'_{\pm}^\odot(y_1) \propto \begin{cases} a_0 \pm 2\Delta a \frac{z_X}{d} & \text{sur } Z_{F1} \quad (\text{E.7}) \\ \left(a_0 \pm 2\Delta a \frac{z_X}{d} \right) \exp \left(-a_0 e \mp 2\Delta a z_X \operatorname{argsh} \frac{e}{2z_X} \right) & \text{sur } Z_{F2} \quad (\text{E.15}), \quad (\text{E.22}) \\ \exp \left(-a_0 e \mp 2\Delta a z_X \operatorname{argsh} \frac{e}{2z_X} \right) & \text{sur } Z_0 \quad (\text{E.10}) \end{cases}$$

3. Si $\theta \neq \pi/2$, $m_X^\odot(\theta) = \sin \theta m_X^\odot(\pi/2)$.

Tab. E.1 – **Grandeurs utilisées dans le calcul du contraste XMCD**, notamment l'absorption linéique a_{\pm} (6.5) et l'intensité du faisceau incident \mathcal{I}_{\pm} (6.1) dont le produit donne l'intensité \mathcal{I}'_{\pm} de la photoémission (6.4), pour chaque polarisation et pour chaque zone de l'image PEEM d'un nanofil. (cas général | \searrow : cas d'une aimantation uniforme | \odot : cas d'une aimantation orthoradiale)

image	Z_{F1} (E.7)	Z_{F2} (E.15)	Z_O (E.10)
surface	fil		Si
m_X	m_{X,S_F}	\searrow : 1 \odot : $2z_X/d$	-
a_{\pm}	(E.8) \searrow : $a_0 \pm \Delta a$ \odot : $a_0 \pm 2\Delta a z_X/d$		a_{Si}
éclairage	direct	ombre	
$\int_{\text{chemin}} m_X$	0	\mathcal{K}_X \searrow : e \odot : $2z_X \operatorname{argsh}(e/2z_X)$	
$\ln(\mathcal{I}_{\pm}/\mathcal{I}_0)$	1	(E.12) \searrow : $-e(a_0 \pm \Delta a)$ \odot : $-a_0 e \mp 2\Delta a z_X \operatorname{argsh}(e/2z_X)$	
\mathcal{I}_{\pm}	$\propto a_{\pm}$	$\propto a_{\pm} \mathcal{I}_{\pm}$	$\propto \mathcal{I}_{\pm}$
XMCD	\searrow : +	\searrow : +, puis - éventuellement	\searrow : -

avec $z_X(y_I)$ défini en (E.19).

Le type de profil XMCD obtenu d'après ces expressions est donné à la figure 6.9b et montre des similitudes avec celui des images expérimentales.

Notations

Sigles et acronymes

AFM	microscopie / microscope à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
ALD	dépôt de couches atomiques (<i>Atomic Layer Deposition</i>)
BPW	paroi point de Bloch (<i>Bloch Point Wall</i>)
BSE	électrons rétrodiffusés (<i>BackScattering Electrons</i>)
CVD	dépôt chimique en phase vapeur (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
ECS	électrode au calomel saturé
EDX	analyse diffusive en énergie de rayons X (<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i>)
ENH	électrode normale à hydrogène
HA	anodisation dure (<i>Hard Anodization</i>)
LLG	Landau-Lifschitz-Gilbert (équation)
MA	anodisation douce (<i>Mild Anodization</i>)
MEB	microscopie / microscope électronique à balayage
MFM	microscopie / microscope à force magnétique
MOKE	effet Kerr magnéto-optique (<i>Magneto-Optic Kerr Effect</i>)
NV	azote-lacune (<i>Nitrogen-Vacancy</i>)
PEEM	microscopie électronique à photoémission (<i>PhotoElectron Emission Microscopy</i>)
Py	permalloy
SE	électrons secondaires (<i>Secondary Electrons</i>)
SFD	distribution des champs de renversement (<i>Switching Field Distribution</i>)
SPLEEM	microscopie d'électrons lents polarisés en spin (<i>Spin-Polarized Low Energy Electron Microscopy</i>)
SQUID	dispositif supraconducteur à interférence quantique (<i>Superconducting QUantum Interference Device</i>)
TEM	microscopie / microscope électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TMA	TriMéthylAluminium
TW	paroi transverse (<i>Transverse Wall</i>)
TXM	microscopie par transmission de rayons X (<i>Transmission X-ray Microscopy</i>)
UPS	spectrométrie photoélectronique UV (<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>)
VLS	vapeur-liquide-solide
VSM	magnétomètre à échantillon vibrant (<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>)
VW	paroi vortex (<i>Vortex Wall</i>)
WDS	analyse dispersive en longueur d'onde (<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i>)
XAS	spectrométrie d'absorption de rayons X (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)

XMCD	dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (<i>X-ray Magnetic Circular Dichroism</i>)
XPS	spectrométrie photoélectronique X (<i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i>)
XRD	diffraction de rayons X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

Convention géométrique

x	axe du système unidimensionnel
Oyz	plan de la paroi
θ	angle entre $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ et l'axe x
φ	angle entre $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ et l'axe y
ϕ	angle entre l'aimantation au coeur d'une paroi de Bloch et l'axe y
q	position du barycentre de la paroi sur l'axe x
ϑ	angle entre le champ appliqué et l'aimantation
t	variable réduite : $t = \tan^{1/3} \vartheta$
X_{\parallel}	grandeur longitudinale, axiale
X_{\perp}	grandeur transverse, radiale
X_{\searrow}	grandeur associée à une aimantation uniformément transverse
X_{\circ}	grandeur associée à une aimantation orthoradiale
\mathbf{n}	vecteur unitaire normal à la surface

Constantes

notation	nom	valeur
e	charge de l'électron	$-1,602\,189\,2 \cdot 10^{-19}$ C
F	constante de Faraday	96 485,336 5 C/mol
g	facteur de Landé de l'électron	2,002 319 313
γ	rapport gyromagnétique de l'électron	$1,760\,844 \cdot 10^{11}$ rad/s/T
γ_0	constante gyromagnétique	$2,212\,742 \cdot 10^5$ m/s/A
k_B	constante de Boltzman	$1,380\,648\,8 \cdot 10^{-23}$ kg/s ² /K
μ_0	perméabilité du vide	$4\pi \cdot 10^{-7}$ Tm/A
μ_B	magnéton de Bohr	$9,274\,078 \cdot 10^{-24}$ Am ²
R	constante des gaz parfait	8,314 462 1 J/mol/K

Grandeurs et variables

notation	unité	nom
$[X]$	mol/L	concentration de l'espèce X
a	m	distance interatomique
A	J/m	constante d'échange
\mathcal{A}	–	amplitude d'une gaussienne (paramètre d'ajustement)
\mathcal{B}	m	amplitude de l'excitation AFM
α	–	coefficient d'amortissement
a_i	–	activité chimique de l'espèce i
β	–	constante non-adiabatique
$C_{i/j}$?	constante de proportionnalité entre i et j
C_i	?	constante quelconque
Δ	m	paramètre de Bloch
Δ_0	m	paramètre de Bloch au repos

δ	m	largeur de paroi
D	m	distance interpore, taille de cellule
d	m	diamètre des pores et/ou des fils
$d_{c,r}$	m	diamètre critique pour le renversement
$d_{c,DW}$	m	diamètre critique pour les types de parois
\mathcal{E}	V/m	champ électrique
E	J/m ³	densité d'énergie totale
E_d	J/m ³	densité d'énergie dipolaire
E_m	J/m ³	densité d'anisotropie magnétocristalline
E_K	J/m ³	densité d'anisotropie
E_{ex}	J/m ³	densité d'échange
E_Z	J/m ³	densité d'énergie Zeeman
\mathcal{E}	J	énergie totale
e	m	épaisseur (d'une nanobande, d'une membrane)
ε	m	épaisseur de la couche barrière d'un oxyde poreux
ε_0	m	épaisseur de la couche d'oxyde de type barrière
\mathcal{F}	N	force
\mathcal{F}_{mag}	N	force magnétique
\mathbf{F}	N/m ³	densité volumique de force
F_{ijk}	-	fonction intégrale de $1/r$ [109]
f	s ⁻¹	fréquence
Γ	kg/s	constante de frottements fluides
G	-	gain
\mathbf{H}	A/m	champ magnétique
\mathbf{H}_{eff}	A/m	champ effectif
\mathbf{H}_a	A/m	champ appliqué
\mathbf{H}_m	A/m	champ d'anisotropie magnétocristalline
\mathbf{H}_d	A/m	champ démagnétisant
H_K	A/m	champ d'anisotropie
H_W	A/m	champ de Walker
H_r	A/m	champ de renversement
H_r	A/m	champ de nucléation
H_c	A/m	champ coercitif
H_p	A/m	champ de propagation
H_{out}	A/m	champ de sortie du fil
h	-	rapport du champ appliqué sur le champ de Walker
l	m	hauteur du levier AFM
\mathcal{H}	-	fonction de transfert
I	A	courant électrique
\mathbf{J}	C/m ² /s	densité de courant
K_i	J/m ³	coefficient d'anisotropie magnétocristalline de l'axe i
K_d	J/m ³	coefficient dipolaire
K_{eff}	J/m ³	coefficient d'anisotropie effectif
κ	-	rapport des anisotropies effectives transverse et longitudinale
k	kg/m ²	constante de raideur du ressort
k_e	kg/m ²	constante de raideur effective
Λ	m	longueur d'échange
L	m	largeur d'une nanobande
l	m	longueur d'un nanofil
\mathcal{M}	Am ²	moment magnétique
\mathbf{M}	A/m	aimantation
$\langle M \rangle$	A/m	aimantation moyenne
$\langle M \rangle_R$	A/m	aimantation moyenne à rémanence

\mathbf{m}	–	aimantation / moment normalisé(e)
M_s	A/m	aimantation spontanée
m	kg	masse inertielle
μ	–	espérance mathématique (paramètre d'ajustement par une gaussienne)
N_i	–	coefficient de champ démagnétisant de l'axe i
$[N]$	–	matrice des coefficients de champ démagnétisant
n_{ALD}	–	nombre de cycles ALD déposés
P	–	polarisation en spin
p	–	porosité
q	m	position de la paroi le long du fil
Q	s^{-1}	facteur de qualité
r	m	rayon, distance au centre du fil, distance
η	–	rendement
ρ	A/m ²	charge magnétique de volume
S	m ²	surface
σ	–	variance (paramètre d'ajustement par une gaussienne)
σ	A/m	charge magnétique de surface
SFD	m/A	densité de champs de renversement
τ	s	période de précession de la paroi de Bloch autour de l'axe de propagation
τ	s	temps de stabilité de l'aimantation dans le modèle de S&W
t	s	temps
T	K	température
\mathbf{u}	m/s	vitesse du courant électrique
U	V	potentiel appliqué (anodisation ou dépôt)
$U_{\text{Ox/Red}}^{\text{=}}$	V	potentiel d'équilibre (de Nernst) du couple Ox/Red
$U_{\text{Ox/Red}}^0$	V	potentiel standard du couple Ox/Red
v	m/s	vitesse de propagation de paroi
V	m ³	volume
\mathcal{V}	m ³ /mol	volume molaire
x_i	–	composition atomique en i
z	m	déflexion du levier
z_0	m	déflexion moyenne du levier
z_1	m	amplitude d'oscillation de la déflexion du levier
ζ	m/V	constante de la relation de Tafel dépendant du matériau
η	–	rapport d'aspect du volume de nucléation
ξ	–	expansion en volume (métal \rightarrow oxyde)
χ	–	susceptibilité
ϕ	rad	déphasage
Φ	A	potentiel scalaire
ω	rad/s	pulsation
ω_0	rad/s	pulsation propre
ω_r	rad/s	pulsation de résonance
ω_e	rad/s	pulsation propre effective
θ_χ	–	rotation susceptible de l'aimantation

Bibliographie

- [1] L. Berger. Current-induced oscillations of a bloch wall in magnetic thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials* **162**, 155 (1996).
- [2] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1 (1996).
- [3] S. S. P. Parkin. Shiftable magnetic shift register and method of using the same (2004). US Patent 6,834,005.
- [4] T.-K. Chung, G. P. Carman & K. P. Mohanchandra. Reversible magnetic domain-wall motion under an electric field in a magnetoelectric thin film. *Applied Physics Letters* **92**, 112509 (2008).
- [5] D. Hinzke & U. Nowak. Domain wall motion by the magnonic spin seebeck effect. *Physical review letters* **107**, 027205 (2011).
- [6] M. Donahue & D. Porter. Object oriented micromagnetic framework-computer program. <http://math.nist.gov/oommf> (2003).
- [7] L. D. Landau & E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **8**, 101 (1935).
- [8] T. Gilbert. A lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field. *Physical Review* **100**, 1243 (1955).
- [9] A. Thiaville, Y. Nakatani, J. Miltat & Y. Suzuki. Micromagnetic understanding of current-driven domain wall motion in patterned nanowires. *Europhysics Letters* **69**, 990 (2005).
- [10] F. Bloch. Zur theorie des austauschproblems und der remanenzerscheinung des ferromagnetika. *Zeitschrift für Physik* **74**, 295 (1932).
- [11] J. Slonczewski. Theory of bloch-line and bloch-wall motion. *Journal of Applied Physics* **45**, 2705 (1974).
- [12] A. Malozemoff & J. Slonczewski. *Magnetic domain walls in bubble materials*, vol. 81. Academic Press New York (1979).
- [13] R. D. McMichael & M. J. Donahue. Head to head domain wall structures in thin magnetic strips. *IEEE Transactions on Magnetics* **33**, 4167 (1997).
- [14] A. Thiaville & Y. Nakatani. Domain-wall dynamics in nanowires and nanostrips. In *Spin dynamics in confined magnetic structures III*, 161–205. Springer (2006).
- [15] Y. Nakatani & J. M. Thiaville, Andr. Head-to-head domain walls in soft nano-strips : a refined phase diagram. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, 750 (2005).
- [16] N. L. Schryer & L. R. Walker. The motion of 180 domain walls in uniform dc magnetic fields. *Journal of Applied Physics* **45**, 5406 (1974).
- [17] Y. Nakatani, A. Thiaville & J. Miltat. Faster magnetic walls in rough wires. *Nature Materials* **2**, 521 (2003).

- [18] E. Lewis, D. Petit, L. O'Brien, A. Fernandez-Pacheco, J. Sampaio, A. Jausovec, H. Zeng, D. Read & R. Cowburn. Fast domain wall motion in magnetic comb structures. *Nature Materials* **9**, 980 (2010).
- [19] J.-Y. Chauleau, R. Weil, A. Thiaville & J. Miltat. Magnetic domain walls displacement : Automotion versus spin-transfer torque. *Physical Review B* **82**, 214414 (2010).
- [20] L. Thomas, R. Moriya, C. Rettner & S. S. Parkin. Dynamics of magnetic domain walls under their own inertia. *Science* **330**, 1810 (2010).
- [21] E. Jué. Dynamique du déplacement de parois magnétiques dans les couches ultra-minces à forte interaction spin-orbite. Ph.D. thesis, Université de Grenoble (2013).
- [22] R. Wieser, E. Vedmedenko, P. Weinberger & R. Wiesendanger. Current-driven domain wall motion in cylindrical nanowires. *Physical Review B* **82**, 144430 (2010).
- [23] M. Yan, A. Kákay, S. Gliga & R. Hertel. Beating the walker limit with massless domain walls in cylindrical nanowires. *Physical Review Letters* **104**, 057201 (2010).
- [24] R. Hertel. Computational micromagnetism of magnetization processes in nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**, 251 (2002).
- [25] H. Forster, T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, V. Tsiantos & J. Fidler. Micromagnetic simulation of domain wall motion in magnetic nano-wires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**, 181 (2002).
- [26] E. Feldtkeller & H. Thomas. Struktur und energie von blochlinien in dünnen ferromagnetischen schichten. *Physik der kondensierten Materie* **1**, 8 (1965).
- [27] P. Kotiuga. The algebraic topology of bloch points. *IEEE Transactions on Magnetics* **5**, 3476 (1989).
- [28] H. Forster, T. Schrefl, D. Suess, W. Scholz, V. Tsiantos, R. Dittrich & J. Fidler. Domain wall motion in nanowires using moving grids. *Journal of Applied Physics* **91**, 6914 (2002).
- [29] R. Wieser, U. Nowak & K.-D. Usadel. Domain wall mobility in nanowires : Transverse versus vortex walls. *Physical Review B* **69**, 064401 (2004).
- [30] R. Hertel & J. Kirschner. Magnetization reversal dynamics in nickel nanowires. *Physica B : Condensed Matter* **343**, 206 (2004).
- [31] S. Da Col, S. and Jamet, N. Rougemaille, A. Locatelli, T. O. Mendes, B. Santos Burgos, R. Afid, M. Darques, L. Cagnon, J. C. Toussaint & O. Fruchart. Observation of bloch-point domain walls in cylindrical magnetic nanowires. *Physical Review B* **89**, 180505(R) (2014).
- [32] C. Andreas, A. Kákay & R. Hertel. Multiscale and multimodel simulation of bloch-point dynamics. *Physical Review B* **13**, 134403 (2014).
- [33] R. Hertel & J. Kirschner. Magnetic drops in a soft-magnetic cylinder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **278**, L291 (2004).
- [34] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piroux, S. Dubois, J.-M. George & J.-L. Duvail. Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **20**, 35 (2001).
- [35] N. Biziere, C. Gatel, R. Lassalle-Balier, M.-C. Clochard, j.-e. Wegrowe & E. Snoeck. Imaging the fine structure of a magnetic domain wall in a ni nano-cylinder. *Nano Letters* **13**, 2053 (2013).
- [36] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud & H. Launois. Electron beam lithography : resolution limits and applications. *Applied Surface Science* **164**, 111 (2000).
- [37] A. Fernández-Pacheco, L. Serrano-Ramón, J. M. Michalik, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, L. O'Brien, D. Petit, J. Lee & R. P. Cowburn. Three dimensional magnetic nanowires grown by focused electron-beam induced deposition. *Scientific Reports* **3**, 1492 (2013).
- [38] H. Tsuchiya & P. Schmuki. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization. *Electrochemistry Communications* **7**, 49 (2005).

- [39] H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber & P. Schmuki. Self-organized high-aspect-ratio nanoporous zirconium oxides prepared by electrochemical anodization. *Small* **1**, 722 (2005).
- [40] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich & P. Schmuki. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications* **7**, 97 (2005).
- [41] I. Sieber, B. Kannan & P. Schmuki. Self-assembled porous tantalum oxide prepared in h 2 so 4/hf electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**, J10 (2005).
- [42] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey & C. A. Grimes. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. *Advanced Materials* **15**, 624 (2003).
- [43] . E. Verwey. Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields the formation of the anodic oxide film on aluminium. *Physica* **2**, 1059 (1935).
- [44] T. Hoar & N. Mott. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **9**, 97 (1959).
- [45] G. Thompson, R. Furneaux, G. Wood, J. Richardson & J. Goode. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium (1978).
- [46] G. Thompson & G. Wood. Porous anodic film formation on aluminium (1981).
- [47] G. Hass. On the preparation of hard oxide films with precisely controlled thickness on evaporated aluminum mirrors. *Journal of the Optical Society of America* **39**, 532 (1949).
- [48] G. Bengough & J. Stuart. The anodic oxidation of aluminium and its alloys as a protection against corrosion (1923).
- [49] S. Setoh & A. Miyata. Researches on anodic film of aluminium ii, anodic behaviours of aluminium in aq. solutions of oxalic acid. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo* **19**, 237 (1932).
- [50] J. D. Edwards & F. Keller. Formation of anodic coatings on aluminum. *Transactions of the Electrochemical Society* **79**, 135 (1941).
- [51] T. Vålund & K. Heusler. Reactions at the oxide-electrolyte interface of anodic oxide films on aluminum. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **149**, 71 (1983).
- [52] G. Thompson. Porous anodic alumina : fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **297**, 192 (1997).
- [53] V. Parkhutik & V. Shershulsky. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D : Applied Physics* **25**, 1258 (1992).
- [54] A. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch & U. Gosele. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics* **84**, 6023 (1998).
- [55] L. Arurault. Pilling–bedworth ratio of thick anodic aluminium porous films prepared at high voltages in h 2 so 4 based electrolyte. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **86**, 51 (2008).
- [56] O. Jessensky, F. Muller & U. Gosele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters* **72**, 1173 (1998).
- [57] F. Keller, M. Hunter & D. Robinson. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society* **100**, 411 (1953).
- [58] A. Thue. über die dichteste zusammenstellung von kongruenten kreisen in einer ebene. *Norske Vid. Selsk. Skr.* **1**, 1 (1910).
- [59] J. Oesterlé. Densité maximale des empilements de sphères en dimension 3. *Séminaire N. Bourbaki* (1999).
- [60] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach & G. Marx. Effect of the current density on the volume expansion of the deposited thin films of aluminum during porous oxide formation. *Applied Surface Science* **220**, 51 (2003).

- [61] F. Zhou, A. M. Al-Zenati, A. Baron-Wiecheć, M. Curioni, S. Garcia-Vergara, H. Habazaki, P. Skeldon & G. Thompson. Volume expansion factor and growth efficiency of anodic alumina formed in sulphuric acid. *Journal of the Electrochemical Society* **158**, C202 (2011).
- [62] O. Jessensky, F. Müller & U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 3735 (1998).
- [63] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn & U. Gösele. Self-ordering regimes of porous alumina : the 10 porosity rule. *Nano Letters* **2**, 677 (2002).
- [64] H. Masuda & K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step. *Science* **268**, 1466 (1995).
- [65] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao & T. Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters* **71**, 2770 (1997).
- [66] H. Masuda, K. Yada & A. Osaka. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Japanese Journal of Applied Physics* **37**, L1340 (1998).
- [67] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro & H. Asoh. Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina. *Journal of the Electrochemical Society* **151**, B473 (2004).
- [68] H. Masuda, F. Hasegawa & S. Ono. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of the Electrochemical Society* **144**, L127 (1997).
- [69] S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai & A. Yasumori. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization. *Advanced Materials* **17**, 2115 (2005).
- [70] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch & U. Gösele. Self-ordered anodic aluminum oxide formed by h2so4 hard anodization. *ACS Nano* **2**, 302 (2008).
- [71] W. Lee, R. Ji, U. Gösele & K. Nielsch. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials* **5**, 741 (2006).
- [72] S. Ono, M. Saito & H. Asoh. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta* **51**, 827 (2005).
- [73] W. Lee, K. Nielsch & U. Gösele. Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (aao) in malonic acid anodization. *Nanotechnology* **18**, 475713 (2007).
- [74] S. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta & A. Yasumori. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization. *Journal of the Electrochemical Society* **153**, B384 (2006).
- [75] Y. Li, Z. Ling, S. Chen & J. Wang. Fabrication of novel porous anodic alumina membranes by two-step hard anodization. *Nanotechnology* **19**, 225604 (2008).
- [76] G. Sulka & K. Parkoła. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta* **52**, 1880 (2007).
- [77] S.-K. Hwang, S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, O.-J. Lee & K.-H. Lee. Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. *Korean Journal of Chemical Engineering* **19**, 467 (2002).
- [78] L. Zaraska, W. J. Stępniewski, E. Ciepela & G. D. Sulka. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. *Thin Solid Films* **534**, 155 (2013).
- [79] G. D. Sulka & W. J. Stępniewski. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta* **54**, 3683 (2009).
- [80] S. Ono & N. Masuko. Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. *Surface and Coatings Technology* **169**, 139 (2003).

- [81] Z. Su, G. Hähner & W. Zhou. Investigation of the pore formation in anodic aluminium oxide. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 5787 (2008).
- [82] L. Zaraska, W. J. Stepniowski, G. D. Sulka, E. Ciepiela & M. Jaskula. Analysis of nanopore arrangement and structural features of anodic alumina layers formed by two-step anodizing in oxalic acid using the dedicated executable software. *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **1**, 76 (2013).
- [83] C. Cheng & A. Ngan. Modelling and simulation of self-ordering in anodic porous alumina. *Electrochimica Acta* **56**, 9998 (2011).
- [84] S. K. Thamida & H.-C. Chang. Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization. *Chaos : An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **12**, 240 (2002).
- [85] G. Singh, A. Golovin & I. Aranson. Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide. *Physical Review B* **73**, 205422 (2006).
- [86] Y. Li, M. Zheng, L. Ma & W. Shen. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology* **17**, 5101 (2006).
- [87] M. A. Kashi, A. Ramazani, M. Noormohammadi, M. Zarei & P. Marashi. Optimum self-ordered nanopore arrays with 130–270 nm interpore distances formed by hard anodization in sulfuric/oxalic acid mixtures. *Journal of Physics D : Applied Physics* **40**, 7032 (2007).
- [88] X. Han & W. Shen. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **655**, 56 (2011).
- [89] R. Krishnan & C. V. Thompson. Monodomain high-aspect-ratio 2d and 3d ordered porous alumina structures with independently controlled pore spacing and diameter. *Advanced Materials* **19**, 988 (2007).
- [90] K. S. Napolskii, I. V. Roslyakov, A. Y. Romanchuk, O. O. Kapitanova, A. S. Mankevich, V. A. Lebedev & A. A. Eliseev. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 11922 (2012).
- [91] S. Bandyopadhyay, A. Miller, H. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D. Yue, R. Ricker, S. Jones, J. Eastman, E. Baugher *et al.* Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays. *Nanotechnology* **7**, 360 (1996).
- [92] R. Ricker, A. Miller, D.-F. Yue, G. Banerjee & S. Bandyopadhyay. Nanofabrication of a quantum dot array : Atomic force microscopy of electropolished aluminum. *Journal of Electronic Materials* **25**, 1585 (1996).
- [93] J. Choi, Y. Luo, R. B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J. Schilling & U. Gösele. Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers. *Journal of applied physics* **94**, 4757 (2003).
- [94] S. Fournier-Bidoz, V. Kitaev, D. Routkevitch, I. Manners & G. A. Ozin. Highly ordered nanosphere imprinted nanochannel alumina (nina). *Advanced materials* **16**, 2193 (2004).
- [95] Z. Sun & H. K. Kim. Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films. *Applied Physics Letters* **81**, 3458 (2002).
- [96] I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomasiūnas & J. G. Dumas. Aluminum oxide photonic crystals grown by a new hybrid method. *Advanced Materials* **13**, 1574 (2001).
- [97] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao & T. Tamamura. Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina. *Advanced Materials* **13**, 189 (2001).
- [98] M. Vázquez, K. Pirota, M. Hernandez-Velez, V. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallan & J. Velazquez. Magnetic properties of densely packed arrays of ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter. *Journal of applied physics* **95**, 6642 (2004).
- [99] F. Ebrahimi & Z. Ahmed. The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Journal of applied electrochemistry* **33**, 733 (2003).

- [100] M. Darques, A. Encinas, L. Vila & L. Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited co nanowires induced by the solution ph. *Journal of Physics D : Applied Physics* **37**, 1411 (2004).
- [101] M. Darques, A. Encinas, L. Vila & L. Piraux. Tailoring of the c-axis orientation and magnetic anisotropy in electrodeposited co nanowires. *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, S2279 (2004).
- [102] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li & U. Gösele. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition. *Advanced Materials* **12**, 582 (2000).
- [103] W. Lee & J.-C. Kim. Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization. *Nanotechnology* **21**, 485304 (2010).
- [104] R. Bozorth. *Ferromagnetism*. The Bell Telephone Laboratories series. Van Nostrand (1951).
- [105] M. E. Schabes & H. N. Bertram. Magnetization processes in ferromagnetic cubes. *Journal of Applied Physics* **64**, 1347 (1988).
- [106] E. C. Stoner & E. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 599–642 (1948).
- [107] E. Frei, S. Shtrikman & D. Treves. Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles. *Physical Review* **106**, 446 (1957).
- [108] A. Aharoni. Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid. *Journal of applied physics* **82**, 1281 (1997).
- [109] A. Hubert & R. Schäfer. *Magnetic domains : the analysis of magnetic microstructures*. Springer (2008).
- [110] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng & D. J. Sellmyer. Magnetic localization in transition-metal nanowires. *Physical Review B* **62**, 3900 (2000).
- [111] R. Ferre, K. Ounadjela, J. George, L. Piraux & S. Dubois. Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires. *Physical Review B* **56**, 14066 (1997).
- [112] H.-B. Braun. Nucleation in ferromagnetic nanowires—magnetostatics and topology. *Journal of Applied Physics* **85**, 6172 (1999).
- [113] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J.-P. Ansermet & B. Barbara. Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires. *Physical review letters* **77**, 1873 (1996).
- [114] P. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid & L. De Jongh. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of fe, ni, and co nanowires. *Journal of magnetism and magnetic materials* **224**, 180 (2001).
- [115] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay & D. J. Sellmyer. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. *Physical Review B* **65**, 134426 (2002).
- [116] E. Kondorsky. On the nature of the coercive force and irreversible changes in magnetization. *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 68 (1937).
- [117] S. Pignard, G. Goglio, A. Radulescu, L. Piraux, S. Dubois, A. Declémy & J. Duvail. Study of the magnetization reversal in individual nickel nanowires. *Journal of Applied Physics* **87**, 824 (2000).
- [118] C. Chien, L. Sun, M. Tanase, L. Bauer, A. Hultgren, D. Silevitch, G. Meyer, P. Searson & D. Reich. Electrodeposited magnetic nanowires : arrays, field-induced assembly, and surface functionalization. *Journal of magnetism and magnetic materials* **249**, 146 (2002).
- [119] H. Xiang, D. Jiang, J. Yao, Y. Zheng, W. Lu, G. Li, H. Saito, S. Ishio, X. Tan & Y. Lin. Micromagnetic simulations of magnetization reversal of iron nanowire. In *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 266, 012022. IOP Publishing (2011).

- [120] T. Wang, Y. Wang, Y. Fu, T. Hasegawa, H. Oshima, K. Itoh, K. Nishio, H. Masuda, F. Li, H. Saito *et al.* Magnetic behavior in an ordered co nanorod array. *Nanotechnology* **19**, 455703 (2008).
- [121] T. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, M. Kröll, M. Raça & L. De Jongh. Magnetization reversal of ferromagnetic nanowires studied by magnetic force microscopy. *Physical Review B* **67**, 014402 (2003).
- [122] K. Nielsch, R. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. Fischer & H. Kronmüller. Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Applied Physics Letters* **79**, 1360 (2001).
- [123] M. Tabasum, F. Zighem, J. D. L. T. Medina, L. Piraux & B. Nysten. Intrinsic switching field distribution of arrays of $\text{Ni}_2\text{OFe}_2\text{O}$ nanowires probed by in situ magnetic force microscopy. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **26**, 1375 (2012).
- [124] L. Néel. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. géophys* **5**, 99 (1949).
- [125] W. F. J. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review* **130**, 1677 (1963).
- [126] A. Ivanov & V. Orlov. A comparative analysis of the mechanisms of pinning of a domain wall in a nanowire. *Physics of the Solid State* **53**, 2441 (2011).
- [127] A. Winkler, T. Mühl, S. Menzel, R. Kozhuharova-Koseva, S. Hampel, A. Leonhardt & B. Büchner. Magnetic force microscopy sensors using iron-filled carbon nanotubes. *Journal of applied physics* **99**, 104905 (2006).
- [128] T. Wang, Y. Wang, Y. Fu, T. Hasegawa, F. Li, H. Saito & S. Ishio. A magnetic force microscopy study of the magnetic reversal of a single fe nanowire. *Nanotechnology* **20**, 105707 (2009).
- [129] D. W. Abraham & F. A. McDonald. Theory of magnetic force microscope images. *Applied physics letters* **56**, 1181 (1990).
- [130] L. Belliard, A. Thiaville, S. Lemerle, A. Lagrange, J. Ferre & J. Miltat. Investigation of the domain contrast in magnetic force microscopy. *Journal of applied physics* **81**, 3849 (1997).
- [131] Z. Ishaque. Effets d'asymétrie structurale sur le mouvement induit par courant de parois de domaines magnétiques. Ph.D. thesis, Université de Grenoble (2013).
- [132] D. Rugar, H. Mamin, P. Guethner, S. Lambert, J. Stern, I. McFadyen & T. Yogi. Magnetic force microscopy : General principles and application to longitudinal recording media. *Journal of Applied Physics* **3**, 1169 (1990).
- [133] K. Pitzschel, J. Bachmann, S. Martens, J. M. Montero-Moreno, J. Kimling, G. Meier, J. Escrig, K. Nielsch & D. Gorlitz. Magnetic reversal of cylindrical nickel nanowires with modulated diameters. *Journal of Applied Physics* **109**, 033907 (2011).
- [134] T. A. Moore, I. Miron, G. Gaudin, G. Serret, S. Auffret, B. Rodmacq, A. Schuhl, S. Pizzini, J. Vogel & M. Bonfim. High domain wall velocities induced by current in ultrathin pt/co/alox wires with perpendicular magnetic anisotropy. *Applied Physics Letters* **93**, 262504 (2008).
- [135] I. M. Miron, T. Moore, H. Szambolics, L. D. Buda-Prejbeanu, S. Auffret, B. Rodmacq, S. Pizzini, J. Vogel, M. Bonfim, A. Schuhl *et al.* Fast current-induced domain-wall motion controlled by the rashba effect. *Nature Materials* **10**, 419 (2011).
- [136] S. Tanuma, C. Powell & D. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. ix. data for 41 elemental solids over the 50 ev to 30 kev range. *Surface and Interface Analysis* **43**, 689 (2011).
- [137] J. H. Hubbell & S. M. Seltzer. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients. *National Institute of Standards and Technology* (1996).

- [138] M. O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for k and l shells. *Journal of physical and chemical reference data* **8**, 307 (1979).
- [139] U. Hartmann & R. Coehoorn. *Magnetic multilayers and giant magnetoresistance : fundamentals and industrial applications*, vol. 37. Springer (2000).
- [140] R. Nakajima, J. Stöhr & Y. Idzerda. Electron-yield saturation effects in l-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of fe, co, and ni. *Physical Review B* **59**, 6421 (1999).
- [141] S. Nepijko, N. Sedov, G. Schonhense, M. Escher, X. Bao & W. Huang. Resolution deterioration in emission and electron microscopy due to object roughness. *Annalen Der Physik* **9**, 441 (2000).
- [142] A. Locatelli, L. Aballe, T. Mentès, M. Kiskinova & E. Bauer. Photoemission electron microscopy with chemical sensitivity : Speleem methods and applications. *Surface and interface analysis* **38**, 1554 (2006).
- [143] J. Kimling, F. Kronast, S. Martens, T. Böhnert, M. Martens, J. Herrero-Albillos, L. Tati-Bismaths, U. Merkt, K. Nielsch & G. Meier. Photoemission electron microscopy of three-dimensional magnetization configurations in core-shell nanostructures. *Physical Review B* **84**, 174406 (2011).
- [144] W.-Y. Lee & J. Eldridge. Oxidation studies of permalloy films by quartz crystal microbalance, aes, and xps. *Journal of The Electrochemical Society* **124**, 1747 (1977).
- [145] E. C. Stoner. Xcvii. the demagnetizing factors for ellipsoids. *Philosophical Magazine* **36**, 803 (1945).
- [146] J. Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical Review* **67**, 351 (1945).

Sandrine Da Col

Parois magnétiques dans les nanofils cylindriques

La richesse de la physique sous-jacente au déplacement de parois magnétiques suscite actuellement un fort intérêt, réhaussé par les possibilités d'applications dans les mémoires magnétiques. Les nanobandes fabriquées par lithographie constituent la quasi-totalité des systèmes dans lesquels les parois sont étudiées. Une géométrie cylindrique implique cependant des structures et dynamiques de parois qui se démarqueraient de celles observées dans les nanobandes et résoudraient notamment les limitations des vitesses de propagation observées. Leur procédé d'élaboration, fabrication d'une membrane nanoporeuse et remplissage électrolytique des pores, permet d'obtenir des fils auto-organisés en réseau, de grand rapport d'aspect et de faible distribution en diamètre. Malgré leur intérêt indéniable, peu d'études ont été consacrées aux parois dans ces systèmes cylindriques. Cette thèse se propose donc de contribuer au sujet.

Une partie de cette thèse a été consacrée à la mise en place et au développement de certaines étapes du procédé de fabrication : réduction de la porosité des membranes, modulation du diamètre des pores, dépôt électrolytique d'un alliage magnétique. Ces ajustements de la géométrie et de la structure des fils ont permis d'étudier plusieurs aspects des parois dans les nanofils. Dans un premier temps, une méthode expérimentale a été proposée pour réduire les interactions magnétostatiques qui gênaient la propagation des parois dans les réseaux denses de fils. Son efficacité a été démontrée sur le mécanisme de nucléation des parois qui intervient en bout de fil lors du renversement de l'aimantation, en mesurant les cycles d'hystérésis des réseaux de fils. D'autres mécanismes de piégeage ont ensuite été mis en évidence par l'analyse de courbes de première aimantation mesurées suite à la nucléation contrôlée de parois. Les champs de propagation de l'ordre de quelques milliteslas, mesurés par microscopie à force magnétique sur des fils individuels, ouvrent cependant la voie aux études dynamiques dans ces systèmes. Enfin, l'observation de la structure interne des parois par dichroïsme circulaire magnétique de rayons X en microscopie de photoémission d'électrons (PEEM-XMCD) a permis de mettre en évidence les deux types de parois prédits par la théorie et les simulations, pour lesquels des mobilités très différentes sont attendues.

Magnetic Domain Walls in Cylindrical Nanowires

The underlying physics of magnetic domain wall motion is currently arousing a strong interest, enhanced by the possibilities of applications into magnetic memories. Domain walls are mostly studied in nanostripes made by lithography. Nevertheless, a cylindrical geometry would involve domain walls with different structures and dynamical behaviors that could resolve issues, such as the speed limitation observed in nanostripes. Their elaboration process, via the fabrication of nanoporous template followed by the electrolytic filling of the pores, leads to self-organized nanowires with high aspect ratio and weak distribution in diameter. In spite of their undeniable interest, for now only very few domain walls studies have been conducted on such cylindrical systems. This thesis hence intends to contribute to the subject.

Part of the thesis have been devoted to the setting and development of some steps of the fabrication process : reduction of membrane porosity, modulation of the pore diameter, electrodeposition of a magnetic alloy. These geometrical and structural adjustments of the nanowires have been used to study several facets of domain walls in nanowires. In the first place, an experimental way to reduce the magnetostatic interactions that could disturb domain wall propagation in dense arrays of nanowires have been proposed. Its efficiency have been demonstrated through array hysteresis cycles, on the domain wall nucleation that occurs at nanowires extremities during magnetization reversal. Others pinning mechanisms have then been evidenced by analyzing initial magnetization curves measured after a controlled nucleation of domain walls. However, the observation of propagation fields of a few milliteslas by magnetic force microscopy (MFM) on individual nanowires opens the way to dynamical studies on such systems. At last, the observation of domain wall internal structure by X-ray magnetic circular dichroism in photoemission electron microscopy (XMCD-PEEM) evidenced the two types of domain walls theoretically and numerically predicted, for which very different mobilities are expected.